

典型有色金属冶炼区重金属污染特征及生态风险评价

刘奇, 王晟, 陈文, 刘志宗, 赵炫越, 包立, 张乃明

引用本文:

刘奇, 王晟, 陈文, 刘志宗, 赵炫越, 包立, 张乃明. 典型有色金属冶炼区重金属污染特征及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 308–322.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0169>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三峡库区库尾典型农用地土壤重金属污染特征及潜在风险

王金霞, 罗乐, 陈玉成, 何清明, 詹玲玲

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2711–2717 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0844>

湘潭县农田土壤重金属污染及生态风险评价

刘瑞雪, 乔冬云, 王萍, 安毅, 霍莉莉

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1523–1530 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1491>

某铅锌尾矿库周边农田土壤重金属污染状况及风险评价

梁雅雅, 易筱筠, 党志, 王琴, 高双全, 唐婕, 张政芳

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 103–110 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0252>

汉江上游水体表层沉积物重金属污染特征评价

宋凤敏, 岳晓丽, 刘智峰, 葛红光, 李琛, 赵佐平

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1576–1584 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0143>

焉耆盆地小麦地土壤重金属污染及生态风险

麦麦提吐尔逊·艾则孜, 阿吉古丽·马木提, 买托合提·阿那依提, 艾尼瓦尔·买买提

农业环境科学学报. 2017, 36(5): 921–929 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1633>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘奇, 王晟, 陈文, 等. 典型有色金属冶炼区重金属污染特征及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 308–322.

LIU Q, WANG S, CHEN W, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in typical non-ferrous metal smelting areas[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(2): 308–322.



开放科学 OSID

典型有色金属冶炼区重金属污染特征及生态风险评价

刘奇^{1,2}, 王晟^{2,3}, 陈文^{1,2}, 刘志宗^{1,2}, 赵炫越^{1,2}, 包立^{1,2}, 张乃明^{1,2*}

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 2. 云南省土壤培肥与污染修复工程研究中心, 昆明 650201; 3. 云南农业大学植物保护学院, 昆明 650201)

摘要:为分析我国典型有色金属冶炼区重金属污染特征, 全面了解其潜在生态风险和重金属污染来源, 以云南省会泽县者海镇典型有色金属冶炼区为例, 通过野外实地采样和室内重金属含量检测分析, 运用单因子污染指数法、内梅罗综合污染指数法、潜在生态风险指数法、水质指数评价法、相关性和主成分分析法, 对土壤、河道底泥和河道水质中 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 8 种重金属元素进行污染特征和潜在生态风险评价, 并解析其来源。结果表明: 研究区土壤和底泥的内梅罗综合污染指数(P_N)平均值分别为 84.1 和 215.5, 均处于重度污染水平, 重金属综合潜在生态危害风险指数(RI)平均值分别为 3 562.3 和 8 907.0, 均处于极高风险水平。研究区土壤和底泥中所有重金属元素含量均存在超过云南省土壤背景值的情况, 并显著高于国家农用地土壤污染风险筛选值。其中, Cd 是污染最严重的元素, 土壤和底泥中 Cd 含量分别是国家农用地土壤污染风险管制值的 8.2 倍和 15.8 倍, 其对土壤和底泥的 RI 贡献率分别达到 94.34% 和 96.78%, 应重点关注。研究区河道水质等级处于良好至很差水平, 分别有 56.25% 和 6.25% 的采样点水体中 Ni 和 Zn 超过Ⅲ类水限值, 其他重金属元素均未超标。研究区土壤以及底泥中 Cd、Hg、As、Pb、Cu 和 Zn 主要来源于当地矿业污染, Cr 和 Ni 主要来源于燃料燃烧。总体来看, 研究区 Cd 污染严重, 存在极高的潜在风险, 应采取安全利用和修复等措施降低其风险水平。

关键词:矿区; 重金属; 污染评价; 生态风险; 源解析

中图分类号: X53; X52; X826 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)02-0308-15 doi:10.11654/jaes.2023-0169

Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in typical non-ferrous metal smelting areas

LIU Qi^{1,2}, WANG Sheng^{2,3}, CHEN Wen^{1,2}, LIU Zhizong^{1,2}, ZHAO Xuanyue^{1,2}, BAO Li^{1,2}, ZHANG Naiming^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 2. Yunnan Soil Fertilizer and Pollution Repair Engineering Research Center, Kunming 650201, China; 3. College of Plant Protection, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: To analyze the characteristics of heavy metal pollution in a typical non-ferrous metal smelting area in China and to comprehensively understand the potential ecological risk and sources of heavy metal pollution, a typical non-ferrous metal smelting area in Zhehai Town, Huize County, Yunnan Province, China, was used as an example of the single-factor pollution, nemero comprehensive pollution, potential ecological risk, and water quality indices evaluation methods. The contamination characteristics and potential ecological risks of eight heavy metals, Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Ni, and Zn, in soil, river sediment and river water quality were evaluated and their

收稿日期: 2023-03-08 录用日期: 2023-05-06

作者简介: 刘奇(1996—), 男, 吉林长春人, 硕士研究生, 从事农业环境保护和土壤重金属污染修复研究。E-mail: liuqi6766@163.com

王晟与刘奇同等贡献

*通信作者: 张乃明 E-mail: zhangnaiming@sina.com

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U2002210); 云南省重大科技专项(202002AE320005)

Project supported: The Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China(U2002210); The Special Fund for Key Program of Science and Technology of Yunnan Province, China(202002AE320005)

sources were analyzed. The results revealed that the average values of the Nemero comprehensive pollution index (P_N) of the soil and sediment in the study area were 84.1 and 215.5, respectively, which were both within the heavy pollution level. The average values of the heavy metal combined potential ecological hazard risk index (RI) were 3 562.3 and 8 907.0, respectively, which were both at a very high risk level. The contents of all heavy metal elements in the soil and substrate of the study area exceeded the background value of soil in Yunnan Province and was significantly higher than the national screening value for soil pollution risk in agricultural land. Among them, Cd was the most pollution-causing element, and the content of Cd in the soil and substrate was 8.2 times and 15.8 times the national soil pollution risk control value for agricultural land, respectively. Further, the RI contribution of Cd to soil and substrate reached 94.34% and 96.78%, respectively, which should be an area of focus. The water quality level of rivers in the study area were in the good to very poor level, and 56.25% and 6.25% of the sampling points of Ni and Zn in the water bodies exceeded the limited value of Class III water, respectively, whereas other heavy metal elements did not exceed the standard. Cd, Hg, As, Pb, Cu, and Zn in soils and substrates of the study area mainly originated from local mining pollution, whereas Cr and Ni mainly originated from fuel combustion. In general, Cd pollution in the study area is serious and there is an extremely high potential risk; therefore, measures, such as safe utilization and remediation, should be taken to reduce the risk level.

Keywords: mining area; heavy metal; pollution assessment; ecological risk; source analysis

随着城市和工业化的快速发展,重金属污染已成为严重的环境问题,联合国环境规划署已将Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni和Zn这8种重金属列为优先控制污染物^[1]。重金属通过地表径流、大气沉降等方式进入环境中,并通过生物富集或食物链放大对生态系统产生直接或潜在的风险,最终威胁人类健康^[2]。因此,从环境管理和重金属污染防治角度,摸清重金属空间分布特征,掌握重金属污染状况和潜在生态风险水平都具有十分重要的意义。

土壤是保障人类生存和发展的重要资源,由于我国人均耕地面积较少,大部分受重金属污染的土壤仍用于农业生产^[3]。据统计,我国西南地区受重金属污染耕地面积达219.5万 hm^2 ,占全国污染耕地总面积的28.9%^[4]。相关研究表明,土壤中的重金属会发生环境迁移并造成严重的生态风险,矿区或污灌区周边的农田土壤重金属污染会导致农作物存在不同程度的重金属超标现象^[5-6]。底泥是河道污染物的重要载体,能吸附河道水体中的重金属,当底泥和水体的理化条件改变时,底泥中的重金属会再次释放,造成二次污染,严重影响河道水质^[7-8]。陆志华等^[9]对太湖6个沿岸湖区浅层底泥中8种重金属含量进行分析,结果表明太湖沿岸区浅层底泥中重金属分布具有明显的空间异质性,其主要来源为工业污染和农业污染。矿业被认为是重金属污染的最重要因素之一^[10-12]。刘晓宇等^[13]以铅锌矿附近土壤重金属污染特征为例,探讨其潜在生态风险;李荣华等^[14]通过对冶炼厂周边土壤重金属污染状况进行分析,提出了重金属污染土壤修复的治理措施;苏耀明等^[5]通过检测矿区土壤重金属总量及有效态含量,分析了重金属的迁移特征;

白冬锐等^[8]通过对苏州古城20个断面中8种重金属进行分析,评价了重金属的污染程度以及来源。串丽敏等^[15]综合分析了目前国内外重金属污染修复技术的研究进展,并提出了重金属污染修复领域未来的发展方向。综上所述,当前已围绕重金属污染的调查分析、污染评价、生态风险评估、修复技术方法等开展了研究工作,但针对有色金属冶炼区内不同环境介质重金属污染风险的系统研究鲜有报道。

本研究以云南省重要的有色金属冶炼工业基地——会泽县者海镇为例,解析典型有色金属冶炼区内重金属分布特征,系统评价典型有色金属冶炼区内耕地土壤、河道底泥和水体重金属污染特征及生态风险,并通过相关性和主成分分析探究不同环境要素间重金属来源,以期有色金属冶炼区重金属污染控制修复及安全利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

者海镇位于云南省曲靖市会泽县东南部($26^{\circ}33'21''\text{N}$, $103^{\circ}37'24''\text{E}$),总面积365 km^2 ,平均海拔2 099 m,年均气温12.6 $^{\circ}\text{C}$,该地区曾是云南省重要的有色金属采选冶炼工业基地之一,铅锌冶炼历史悠久。由于有色金属冶炼加工等涉重工业企业的长期生产,者海镇累积形成了较为严重的重金属污染问题。全镇地质具有云贵高原岩溶地貌的特征,土质以红壤为主。者海镇属于牛栏江流域,金沙江上游,境内主要河流为钢铁河、大海河和者海河,钢铁河在者海湿地处汇入大海河,大海河为牛栏江右岸一级支流,主要河段流经者海镇境内。钢铁河因受重金属污染,灌溉

功能已经丧失,大海河由于上游有箐口塘水库,清洁水汇入且长期有水,主要承担者海河流经村庄的灌溉及排洪排涝任务。

1.2 样品采集与处理

如图1所示,研究区面积为16.4 km²,结合调查区域的地形地貌,于2022年9月(平水期),根据污染源(工矿业)选取会泽县者海镇钢铁河、大海河、者海河(全长9 425 m)及河道附近耕地为采样点,分别采集河道底泥、河道水质以及河道附近耕地土壤。采用五点取样法,在河道附近耕地使用木铲采集0~20 cm表层土壤样本13个。河道底泥深度约为40 cm,使用活塞式柱状取样器,采集河道底泥最底层30~40 cm深度底泥样本25个,采样时使用双对角线五点采样法,现场将5点样品混匀为1个样品后装入聚乙烯自封袋密封保存。根据河道水文实际情况,在底泥采样点中选取16个对应水体采样点,使用采水器采集表层水体样品,并装入聚乙烯瓶中低温保存。土壤样品和底泥样品经室温避光风干后去除碎石和动植物残体等异物,用研钵研磨后过100目筛,装袋待测;水样过滤后,每10 mL中加入1~2滴浓硝酸并摇匀(pH 1~2),在冰箱内4℃密封保存,以供检测。

1.3 检测指标与方法

土壤及河道底泥中各指标测定方法:pH值采用《土壤pH的测定》(NY/T 1377—2007),总Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn含量采用《土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法》(NY/T 1613—2008),总Hg和As含量采用《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧

光法》(GB/T 22105—2008),有效态Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn采用《土壤 8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 804—2016),有效态Hg、As采用《酸性土壤中有砷、有效汞的测定 原子荧光法》(DB35/T 1459—2014)。水样中各指标测定方法:pH值采用《水质pH的测定 电极法》(HJ 1147—2020),Cd、Pb、Cu、Zn浓度采用《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB/T 7475—1987),Hg、As浓度采用《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014),Cr浓度采用《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 757—2015),Ni浓度采用《水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 11912—1989)。为保证测定结果的准确度和精度,对样品进行了重复分析(重复率为20%)和标样分析(加标回收率在90%~110%之间),所有样品测试结果的相对偏差均小于20%。

1.4 评价方法

采用单因子污染指数法(式1)^[16]和内梅罗综合污染指数法(式2)^[17]对研究区土壤、底泥中重金属污染状况进行评价。评价标准如表1所示。

$$P_i = C_i / S_i \quad (1)$$

式中: P_i 为重金属*i*的单因子污染指数; C_i 为重金属*i*的实测含量; S_i 为重金属*i*的评价标准值,本研究采用云南省土壤元素背景值^[18]。

$$P_N = \sqrt{\frac{P_{\text{avg}}^2 + P_{\text{max}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P_N 为内梅罗综合污染指数; P_{avg} 为各项单因子污

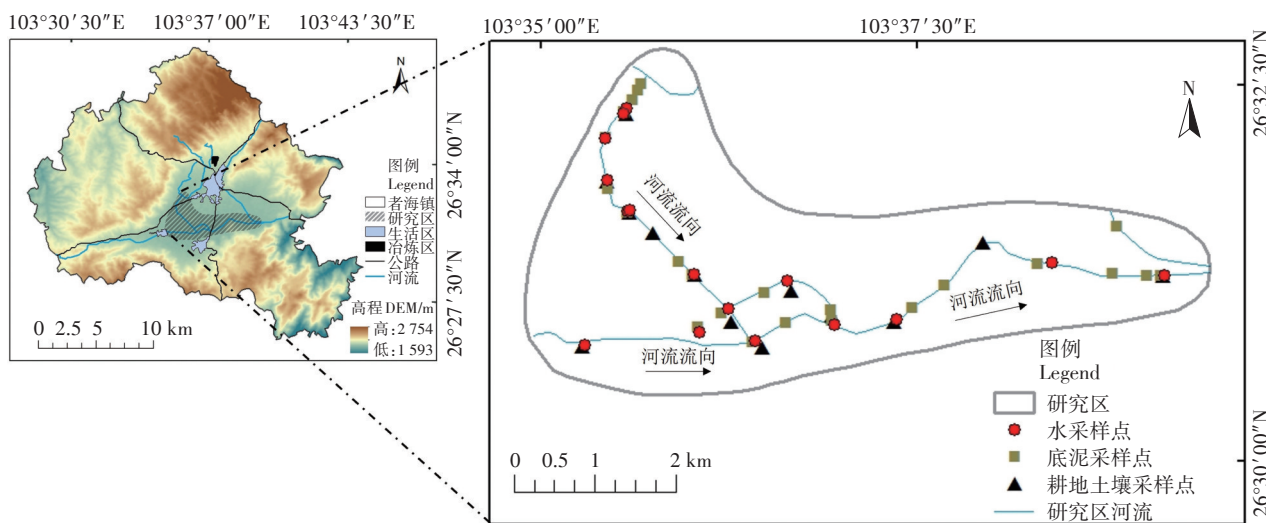


图1 研究区概况和采样点示意图

Figure 1 Overview and sampling point diagram of research area

染指数的平均值; $P_{\max}$ 为各项单因子污染指数中的最大值。

表1 单因子污染指数和内梅罗综合污染指数评价标准
Table 1 Single factor pollution index and Nemero comprehensive pollution index evaluation criteria

单因子污染指数 Single factor pollution index(P_i)	污染等级 Pollution level	综合污染指数 Composite pollution index(P_N)	污染等级 Pollution degree
$P_i \leq 1$	无污染	$P_N \leq 0.7$	无污染(安全)
$1 < P_i \leq 2$	轻度污染	$0.7 < P_N \leq 1$	轻微污染(警戒限)
$2 < P_i \leq 3$	中度污染	$1 < P_N \leq 2$	轻度污染
$P_i > 3$	重度污染	$2 < P_N \leq 3$	中度污染
		$P_N > 3$	重度污染

采用潜在生态风险指数评价法(Potential ecological risk index, PERI)^[19]解析研究区土壤、底泥潜在风险,评价标准见表2^[10-11,20-21]。计算公式为:

$$E_i = T_i \times P_i$$

(3)

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i$$

(4)

式中: E_i 为重金属*i*的潜在生态危害指数; T_i 为重金属*i*的毒性系数,本文参照Hakanson^[19]提出的重金属毒性系数, $T_{Zn}=1$ 、 $T_{Cr}=2$ 、 $T_{Ni}=5$ 、 $T_{Cu}=5$ 、 $T_{Pb}=5$ 、 $T_{As}=10$ 、 $T_{Cd}=30$ 、 $T_{Hg}=40$ 。 RI 为重金属综合潜在生态危害风险指数。

参考水质指数(Water quality index, WQI)评价研究区河道水质状况^[22],其计算公式为:

$$Q_{WQI} = \sum W_i \times \frac{C_i}{S_i}$$

(5)

式中: Q_{WQI} 为WQI值; W_i 为重金属元素*i*的权重^[23], $W_{Ni}=1$ 、 $W_{Zn}=1$ 、 $W_{Cu}=2$ 、 $W_{Cd}=5$ 、 $W_{Pb}=5$ 、 $W_{Cr}=5$; C_i 为重金属*i*的实测浓度; S_i 为重金属*i*的评价标准值,本研究采用《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅲ类水标准。根据 Q_{WQI} 将河道水质分为5类^[24](表3)。

表2 潜在生态风险指数和综合潜在生态危害风险指数评价标准
Table 2 Potential ecological risk index and comprehensive potential ecological risk index evaluation criteria

潜在生态风险指数 Potential ecological risk index(E_i)	综合潜在生态风险指数 Integrated potential ecological risk index(RI)	风险等级 Risk level
$E_i \leq 40$	$RI \leq 150$	轻微风险
$40 < E_i \leq 80$	$150 < RI \leq 300$	低风险
$80 < E_i \leq 160$	$300 < RI \leq 600$	中风险
$160 < E_i \leq 320$	$600 < RI \leq 1\ 200$	高风险
$E_i > 320$	$RI > 1\ 200$	极高风险

表3 水质指数评价标准

Table 3 Evaluation standard of water quality index

水质指数 Water quality index(Q_{WQI})	水质等级 Water quality grade
$Q_{WQI} < 0.5$	水质极好
$0.5 \leq Q_{WQI} < 1$	水质良好
$1 \leq Q_{WQI} < 2$	水质较差
$2 \leq Q_{WQI} < 3$	水质很差
$Q_{WQI} \geq 3$	不可饮用

1.5 数据处理与分析

使用Excel和SPSS软件进行数据统计与分析,使用ArcGIS软件完成研究区域统计分析,使用Origin和派森诺基因云数据分析平台(<https://www.genesccloud.cn>)绘图。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属污染特征

2.1.1 土壤重金属分布特征

研究区土壤重金属含量分布如图2所示。研究区土壤pH值介于6.07~8.16之间,平均值为7.36,属于偏中性土壤;Cd含量介于2.7~59.4 mg·kg⁻¹之间,平均值为24.6 mg·kg⁻¹;Hg含量介于0.059~0.326 mg·kg⁻¹之间,平均值为0.183 mg·kg⁻¹;As含量介于3.3~49.5 mg·kg⁻¹之间,平均值为21.5 mg·kg⁻¹;Pb含量介于79.4~541.5 mg·kg⁻¹之间,平均值为247.3 mg·kg⁻¹;Cr含量介于91.3~137.6 mg·kg⁻¹之间,平均值为109.3 mg·kg⁻¹;Cu含量介于115.8~201.9 mg·kg⁻¹之间,平均值为161.6 mg·kg⁻¹;Ni含量介于46.0~67.1 mg·kg⁻¹之间,平均值为55.1 mg·kg⁻¹;Zn含量介于162.6~617.8 mg·kg⁻¹之间,平均值为456.0 mg·kg⁻¹。研究区土壤中除了As有53.8%的点位高于云南省土壤元素背景值外^[18],其余重金属的所有点位均高于云南省土壤元素背景值^[18];与《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)规定的土壤污染风险筛选值相比,Cd和Cu的点位超标率为100%,Zn点位超标率为92.3%,Pb点位超标率为69.2%,As点位超标率为30.8%,Hg、Cr和Ni无超标点位。其中污染程度最严重的是Cd,平均含量达到了24.6 mg·kg⁻¹,是《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)规定的土壤污染风险管制值(3.0 mg·kg⁻¹)的8.2倍,应重点关注。

2.1.2 土壤环境质量评价

研究区土壤 P_i 和 P_N 的计算结果如图3所示。

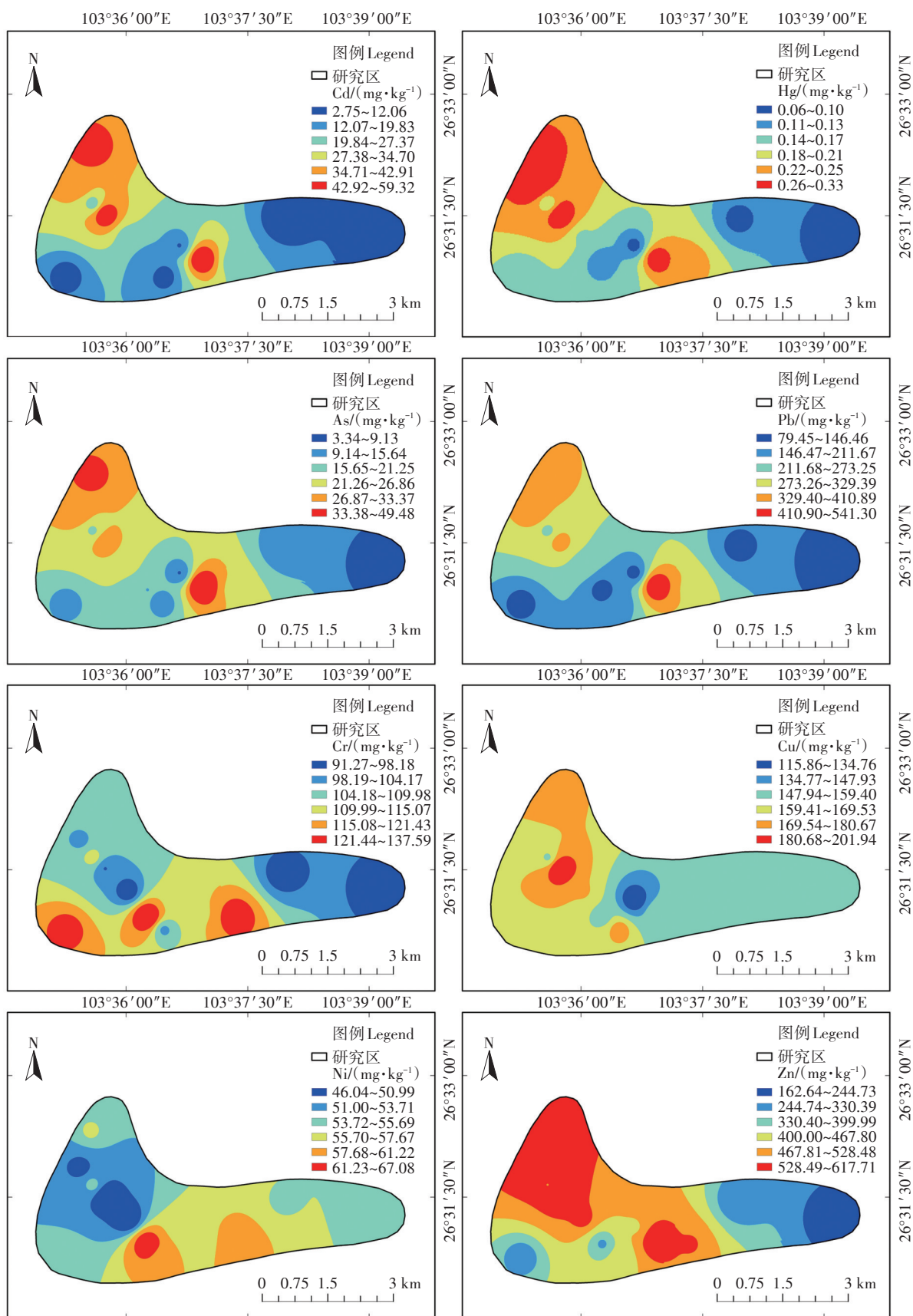


图2 研究区土壤重金属含量分布图

Figure 2 Distribution map of soil heavy metal content in the study area

P_{Cd} 、 P_{Hg} 、 P_{As} 、 P_{Pb} 、 P_{Cr} 、 P_{Cu} 、 P_{Ni} 、 P_{Zn} 和 P_N 的范围分别为12.5~269.8、1.0~5.6、0.2~2.7、2.0~13.3、1.4~2.1、2.7~4.6、1.1~1.6、1.8~6.9和9.4~202.4,平均值分别为112.0、3.1、1.2、6.1、1.7、3.7、1.3、5.1和84.1。通过 P_i 得出,土壤受8种重金属平均污染程度从小到大依次为 $As < Ni < Cr < Hg < Cu < Zn < Pb < Cd$ 。其中As介于无污染至中度污染之间,Ni均为轻度污染,Cr介于轻度污染和中度污染之间,Hg、Zn和Pb介于轻度污染至重度污染之间,Cu介于中度污染和重度污染之间,Cd均为重度污染并且显著高于其他重金属元素。通过 P_N 得出,研究区土壤整体处于重度污染水平。

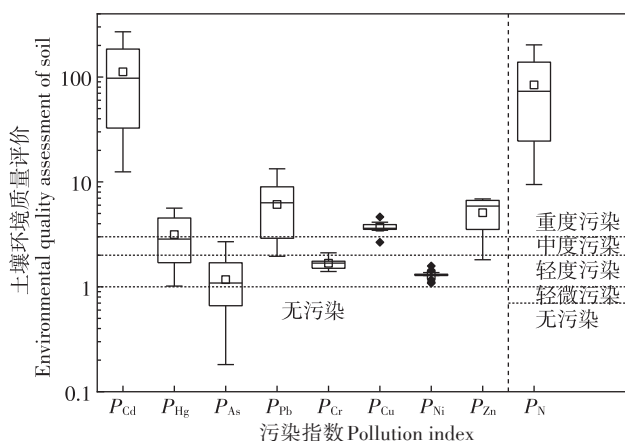


图3 土壤单因子污染指数和内梅罗综合污染指数箱线图

Figure 3 Index box plot of soil single factor pollution index and Nemero comprehensive pollution

2.1.3 土壤潜在生态风险指数评价

研究区土壤的潜在生态风险指数评价结果如图4所示。 E_{Cd} 、 E_{Hg} 、 E_{As} 、 E_{Pb} 、 E_{Cr} 、 E_{Cu} 、 E_{Ni} 、 E_{Zn} 和 RI 的范围分别为374.3~8 093.2、40.7~224.8、1.8~26.9、9.8~66.7、2.8~4.2、13.3~23.2、5.4~7.9、1.8~6.9和455.0~8 431.7,均值分别为3 360.8、125.8、11.7、30.5、3.4、18.5、6.5、5.1和3 562.3。通过 E_i 得出,8种重金属元素的平均潜在生态危害指数从小到大依次为 $Cr < Zn < Ni < As < Cu < Pb < Hg < Cd$ 。其中Cr、Zn、Ni、As和Cu属于低风险;Pb介于低风险和低风险之间;Hg介于低风险和高风险之间;Cd属于极高风险,并且对 RI 的贡献率达到了94.34%,是土壤重金属污染潜在生态风险最高的元素。通过 RI 得出,研究区土壤整体处于极高风险水平。

研究区土壤各采样点中重金属的 E_i 值如图5所示。通过图5可以更清晰地看出研究区耕地土壤中各采样点重金属元素的潜在生态风险水平,研究区整

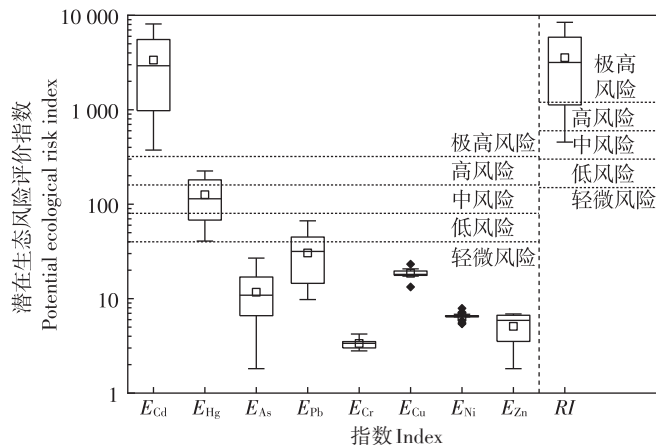


图4 土壤潜在生态风险指数箱线图

Figure 4 Box plot of soil potential ecological risk index

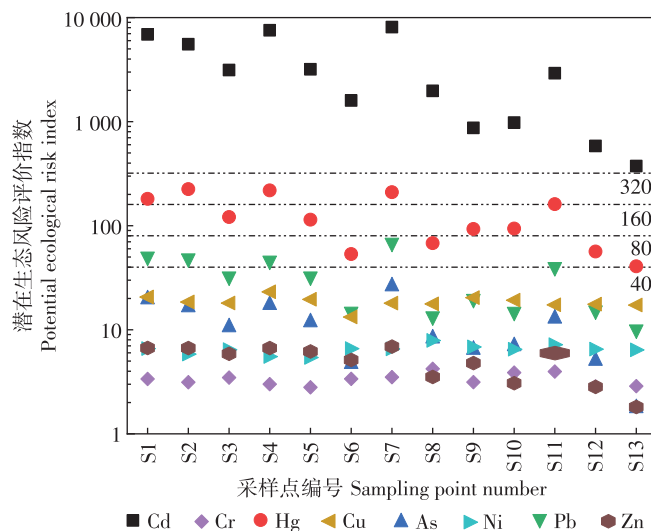


图5 各土壤采样点重金属潜在生态风险指数散点图

Figure 5 Scatter plot of potential ecological risk index of heavy metals in soil sampling points

体耕地土壤中Cd和Hg以及S1、S2、S4、S7和S11采样点附近的Pb都需要重点关注。

2.2 河道底泥重金属污染特征

2.2.1 河道底泥重金属含量评价

研究区河道底泥pH值以及8种重金属元素含量统计结果详见表4。全部采样点的底泥中重金属Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni和Zn的平均含量分别为63.2、0.263、42.2、417.2、111.4、173.1、51.7 $mg \cdot kg^{-1}$ 和613.7 $mg \cdot kg^{-1}$ 。研究区河道底泥中As和Ni分别有96%和80%的点位含量高于云南省土壤元素背景值^[18],其余重金属的所有点位均高于云南省土壤元素背景值^[18];与土壤污染风险筛选值相比,Cd、Pb、Cu和Zn的点位超标率为100%,As点位超标率为84%,Hg、Cr和Ni无

表4 河道底泥重金属和pH的描述性统计结果
Table 4 Descriptive statistical results of heavy metals and pH in river sediment

元素和pH Element and pH	最小值 Min value/ (mg·kg ⁻¹)	中位数 Median value/ (mg·kg ⁻¹)	最大值 Max value/ (mg·kg ⁻¹)	平均值 Average value/ (mg·kg ⁻¹)	标准差 Standard deviation/ (mg·kg ⁻¹)	变异系数 Coefficients of variation/%	云南省土壤 背景值 Soil background value of Yunnan Province/ (mg·kg ⁻¹)	高于云南省土壤 背景值点位比例 Higher than Yunnan Province soil background value point site proportion/%	国家农用地土壤 污染风险筛选值 National soil pollution risk screening values for agricultural land/(mg·kg ⁻¹)	超标点位比例 Proportion of points exceeding the standard/%
Cd	21.9	66.9	106.8	63.2	23.5	37.20	0.22	100	0.3	100
Hg	0.146	0.281	0.322	0.263	0.100	19.51	0.058	100	2.4	0
As	16.0	34.8	131.9	42.2	25.3	60.10	18.4	96	30.0	84
Pb	233.0	351.5	915.1	417.2	171.2	41.05	40.6	100	120.0	100
Cr	69.6	112.0	144.1	111.4	18.2	16.33	65.2	100	200.0	0
Cu	123.3	172.4	208.5	173.1	20.8	12.04	43.6	100	100.0	100
Ni	31.4	52.9	66.5	51.7	9.9	19.12	42.5	80	100.0	0
Zn	504.2	609.9	690.8	613.7	41.4	6.75	89.7	100	250.0	100
pH(无单位)	6.71	7.57	8.08	7.56	0.39	5.18	—	—	—	—

注：“—”表示没有相关数据。
Note: ‘—’ means no relevant data.

超标点位。其中污染程度最严重的是Cd,平均含量达到了土壤污染风险管制值(4.0 mg·kg⁻¹)的15.8倍,应重点关注。

变异系数(CV)可以反映出河道底泥重金属污染与人类活动之间的关系,可分为低度变异(CV<15%)、中度变异(15%≤CV≤36%)、高度变异(CV>36%)^[25]。一般来说,变异系数越大,数据离散程度越大,元素在土壤中的含量分布越不平均,说明其受自然条件和人类活动的影响越大^[26]。由表4可知,研究区河道底泥中Cu、Zn和pH值属于低度变异,数据离散程度不大,说明受人类活动影响较低;Hg、Cr和Ni属于中度变异,在空间分布上存在一定差异性,说明受到一定的人类活动影响;Cd、As和Pb属于高度变异,不均匀性最高,说明受人类活动影响最大。

2.2.2 河道底泥环境质量评价

河道底泥 P_i 和 P_N 计算结果如图6所示。 P_{Cd} 、 P_{Hg} 、 P_{As} 、 P_{Pb} 、 P_{Cr} 、 P_{Cu} 、 P_{Ni} 、 P_{Zn} 和 P_N 的范围分别为99.8~485.5、2.5~5.5、0.9~7.2、5.7~22.5、1.1~2.2、2.8~4.8、0.7~1.6、5.6~7.7和74.9~364.1,平均值分别为287.3、4.5、2.3、10.3、1.7、4.0、1.2、6.8和215.5。通过 P_i 得出,研究区河道底泥受8种重金属平均污染的程度为Ni<Cr<As<Cu<Hg<Zn<Pb<Cd。其中Ni介于无污染和轻度污染之间;Cr介于轻度污染和中度污染之间;As介于无污染和重度污染之间;Cu和Hg介于中度污染和重度污染之间;Zn、Pb和Cd均属于重度污染,其中Cd污染最严重并且显著高于其他重金属元素。通过 P_N

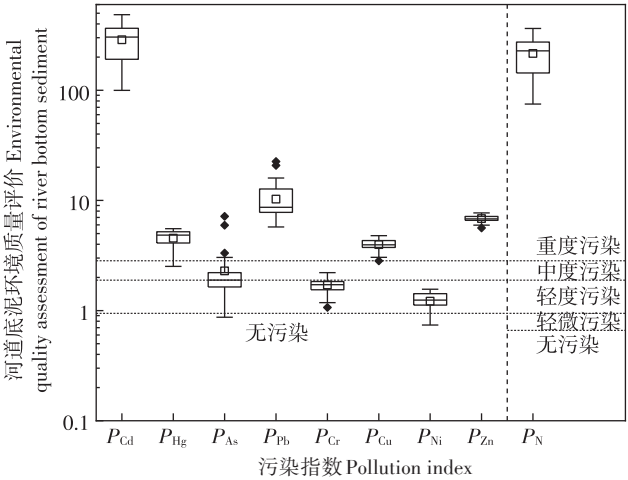


图6 河道底泥单因子污染指数和内梅罗综合污染指数箱线图
Figure 6 Index box plot of single factor pollution index of river sediment and Nemero comprehensive pollution

得出,研究区河道底泥整体处于重度污染水平。

2.2.3 河道底泥潜在生态风险指数评价

研究区河道底泥的潜在生态风险指数评价结果如图7所示。 E_{Cd} 、 E_{Hg} 、 E_{As} 、 E_{Pb} 、 E_{Cr} 、 E_{Cu} 、 E_{Ni} 、 E_{Zn} 和 RI 的范围分别为2 992.5~14 565.0、100.7~221.7、8.7~71.7、28.7~112.7、2.1~4.4、14.1~23.9、3.7~7.8、1.4~2.3和3 261.2~14 887.5,平均值分别为8 620.0、181.5、22.9、51.4、3.4、19.9、6.1、1.9和8 907.0。通过 E_i 得出,8种重金属元素的平均潜在生态危害指数从小到大依次为Zn<Cr<Ni<Cu<As<Pb<Hg<Cd。其中Zn、Cr、Ni和Cu属于轻微风险;As介于轻微风险和低风险之间;Pb

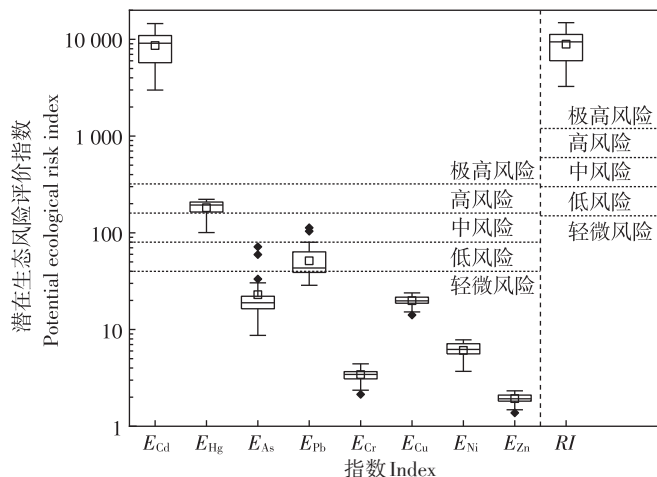


图7 河道底泥潜在生态风险指数箱线图

Figure 7 Potential ecological risk index box plot of river sediment

介于轻微风险和低风险之间;Hg介于中风险和高风险之间;Cd属于极高风险,并且对RI的贡献率达到了96.78%,是河道底泥重金属污染潜在生态风险最主要的污染元素。通过RI得出,研究区河道底泥整体处于极高风险水平。

研究区河道底泥中各重金属 E_i 值如图8所示,通过图8可以更清晰地看出研究区河道底泥中各采样点重金属元素的潜在生态风险水平。 E_{Cd} 、 E_{As} 和 E_{Ni} 表现为钢铁河<者海河<大海河; E_{Hg} 、 E_{Cr} 、 E_{Cu} 和 E_{Zn} 表现为钢铁河<大海河<者海河; E_{Pb} 表现为者海河<钢铁河<大海河。研究区河道底泥主要受Cd、Hg和Pb的潜在生态风险影响。根据RI得出河道底泥综合表现为钢铁河<者海河<大海河,大海河的潜在生态风险最高,部分点位还受As的潜在生态风险影响。因此,

研究区整体河道底泥中的Cd、Hg和Pb以及大海河M23和M24点位附近底泥中的As都需要重点关注。

2.3 水质重金属污染特征

2.3.1 河道水质重金属浓度评价

研究区河道水体pH值以及8种重金属元素浓度统计结果详见表5。Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn的平均浓度分别为0.008、0.042、0.397、10.4、26.8、538.3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg和As浓度低于检出限($\text{Hg} < 0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{As} < 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Ni和Zn超过《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类水限值的采样点比例分别为56.25%和6.25%,其他重金属元素均未超标。

2.3.2 河道水体重金属污染程度评价

研究区河道水质指数如图9所示。河道水质WQI介于0.70~2.86之间,平均值为1.95,水质等级整体处于良好至很差水平,WQI表现为钢铁河<者海河<大海河。水体中主要污染物是Ni和Zn,其对WQI的贡献率分别达到了68.7%和27.6%,需重点关注。

2.4 研究区重金属来源分析

2.4.1 重金属相关性分析

土壤重金属元素在来源及迁移转化过程中常具有相似性,通过重金属元素间含量相关性分析能了解元素之间的空间变化趋势,该分析能一定程度上反映元素来源、存在形式和污染状况等^[27-28]。本研究分别对土壤、底泥以及水体-底泥的重金属含量进行了Pearson相关性分析。研究区土壤重金属全量以及有效态含量间相关性如图10所示。总量Cd、Hg、As、Pb、Zn两两之间显著正相关,总量Cu分别与总量Cd、Hg、As显著正相关,总量Cr和总量Ni显著正相关;有效态Hg、As、Pb两两之间显著正相关,有效态Cd分别

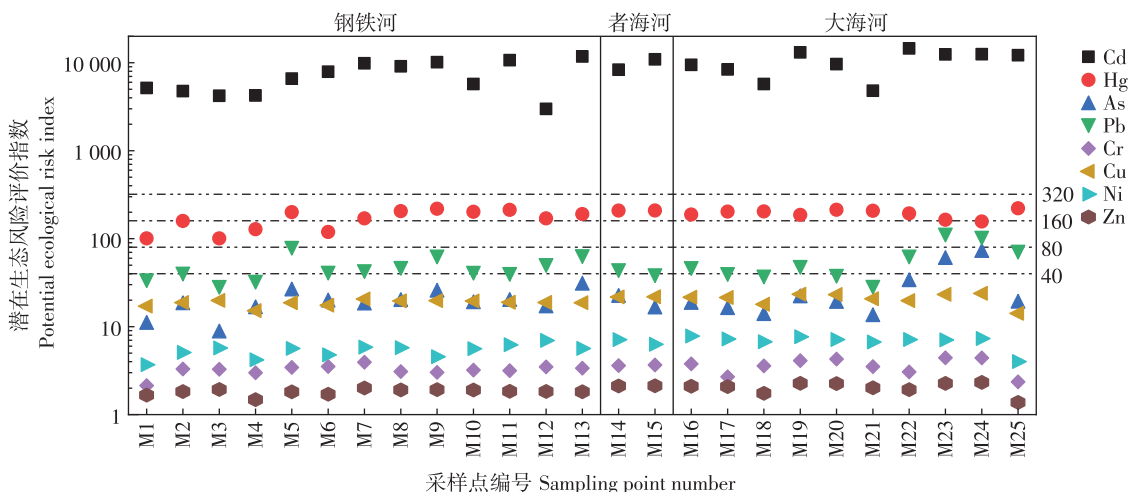


图8 河道底泥采样点重金属潜在生态风险指数散点图

Figure 8 Scatter plot of potential ecological risk index of heavy metals in river sediment sampling points

表5 河道水质重金属和pH统计特征值

Table 5 Statistical characteristic value of heavy metals content in river water

元素和pH Element and pH	最小值 Min value/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	中位数 Median value/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	最大值 Max value/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均值 Average value/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准差 Standard deviation/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	变异系数 Coefficients of variation/%	国家地表水环境质量标准Ⅲ类水限值 National surface water environmental quality standard Ⅲ water limit/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	超标点位比例 Proportion of points exceeding the standard/%
Cd	0.004	0.008	0.014	0.008	0.003	32.52	5	0
Hg	—	—	—	—	—	—	1	0
As	—	—	—	—	—	—	5	0
Pb	0.020	0.045	0.063	0.042	0.011	26.54	5	0
Cr	0.210	0.411	0.494	0.397	0.071	17.76	50	0
Cu	2.5	9.8	17.0	10.4	4.2	40.46	1 000	0
Ni	9.0	27.5	46.5	26.8	11.6	43.14	20	56.25
Zn	10.0	701.0	1 012.5	538.3	401.4	74.56	1 000	6.25
pH(无单位)	6.11	6.93	7.10	6.8	0.31	4.50	6~9	0

注:—表示低于检出限。
Note: — means below the detection limit.

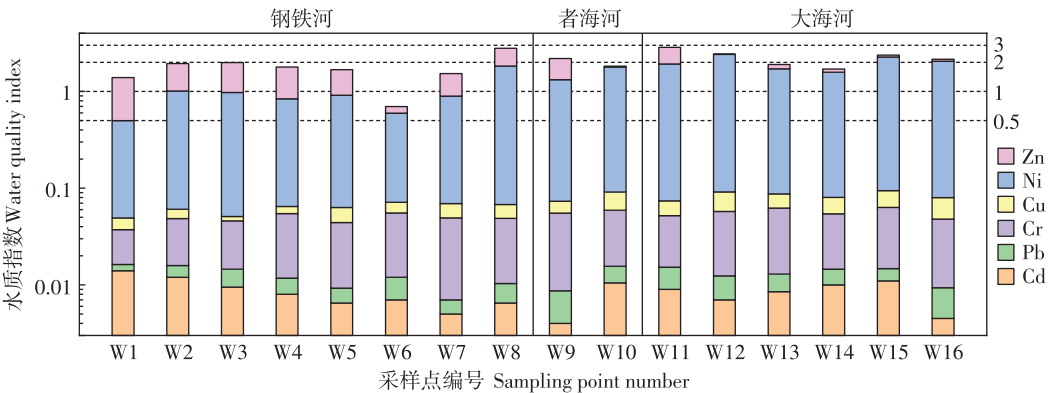


图9 河道水质指数柱状图

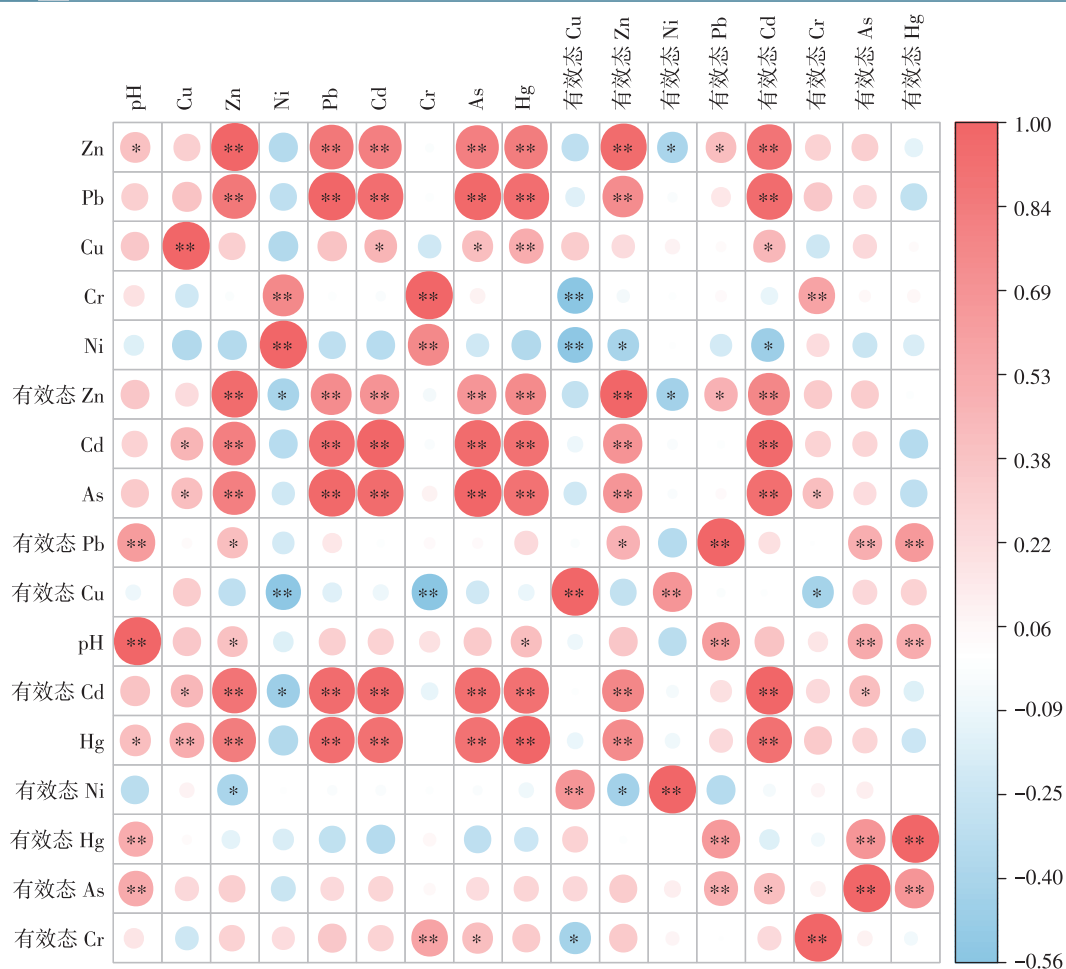
Figure 9 River water quality index histogram

与有效态 As、Zn 显著正相关,有效态 Pb 和有效态 Zn 显著正相关,有效态 Cr 和有效态 Cu 显著负相关;Cd、Cr 和 Zn 的总量分别与其有效态含量之间显著正相关。pH 值分别与总量 Hg、总量 Zn、有效态 Hg、有效态 As 和有效态 Pb 含量显著正相关。在自然环境中,重金属通常以离子形式存在,这些离子的活性和毒性受 pH 值的影响很大。例如,当土壤或水中的 pH 值降低时,溶解在其中的重金属离子会更容易与其他物质结合,形成更稳定的化合物,这会导致重金属的有效态含量降低。相反,当 pH 值升高时,重金属离子的活性增加,它们更容易被生物体吸收和富集,从而导致重金属的有效态含量升高^[29-30]。

研究区河道底泥重金属全量以及有效态含量相关性如图 11 所示。Cd 分别与其他 7 种重金属总量显著正相关,总量 As、Cr 分别与 Pb、Cu、Ni、Zn 显著正相关,总量 Ni 分别与总量 Hg、Cu 显著正相关,总量 Zn 分

别与总量 Pb、Cu 显著正相关;有效态 Hg、Pb、Cu 两两之间显著正相关,有效态 Ni 分别与有效态 Cd、As 显著正相关,有效态 Cd 与有效态 Zn 显著正相关,有效态 Zn 分别与有效态 Hg、As、Pb、Cu 显著负相关,有效态 Cd 分别与有效态 Hg、Pb 显著负相关;Cd、Ni 和 Zn 的总量分别与其有效态含量之间显著正相关,Cu 的总量和有效态含量之间显著负相关;pH 值分别与有效态 Pb 和有效态 Cu 含量显著正相关,分别与总量 Cu、总量 Ni 和有效态 Ni 含量显著负相关。

河道水体和底泥重金属相关性如图 12 所示。底泥 Cd、Cu、Ni 含量与水体 pH 值及 Cr、Cu、Ni 浓度显著正相关,与水体 Zn 浓度显著负相关;底泥 Hg 含量与水体 pH 值及 Cr、Cu 浓度显著正相关;底泥 As 含量与水体 Cu 浓度显著正相关,与水体 Zn 浓度显著负相关;底泥 Zn 含量与水体 Zn 浓度显著负相关;底泥 pH 值与水体 Zn 浓度显著正相关,与水体 pH 值及 Cr、Cu、



* 和 ** 分别表示在 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 水平显著相关。下同。

* and ** indicate significant correlation, respectively $P<0.05$ and $P<0.01$. The same below.

图 10 研究区土壤重金属相关性分析

Figure 10 Correlation analysis of soil heavy metals in the study area

Ni 浓度显著负相关。

2.4.2 重金属主成分分析

为进一步分析研究区重金属元素的污染来源,分别对耕地土壤和河道底泥中重金属进行主成分分析法解析。研究区耕地土壤提取出的前 2 个主成分(表 6)解释了总方差的 84.43%,表明这 2 个主成分完全可以代表 8 种重金属元素的绝大部分信息。第一主成分的贡献率为 62.46%,特征表现为 Cd、Hg、As、Pb、Cu 和 Zn 有较高的载荷,分别为 0.43、0.43、0.42、0.43、0.24 和 0.40,表明这些元素可能具有相同的来源;第二主成分的贡献率为 21.97%,特征表现为 Cr 和 Ni 有较高的载荷,分别为 0.70 和 0.62。主成分分析结果与相关性分析一致,即 Cr 和 Ni 都表现出相对的独立性,表明耕地土壤中 8 种重金属可能存在 2 种不同来源。图 13 为前 2 个主成分载荷的二维图,其中各金属元素间的离散程度较直观地反映了研究区耕地土壤重金

属的来源。

研究区河道底泥提取出的前 3 个主成分解释了总方差的 83.58%(表 7),可以解释 8 种重金属元素的大部分信息。第一主成分的贡献率为 49.72%,特征表现为 Cd、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 有较高的载荷,分别为 4.11、4.89、4.18、4.50、4.68、3.97 和 4.29,表明这些元素可能具有相同的来源;第二主成分的贡献率为 19.28%,没有元素表现出有较高的载荷,但 Ni 相对最高,为 1.99;第三主成分的贡献率为 14.58%,特征表现为 Hg 有较高的载荷,为 3.17, Cd 仅次于 Hg,为 1.88。根据主成分分析发现 Hg 具有相对的独立性,但又与 Cd 和 Ni 接近,再结合相关性分析可知,部分 Hg 可能与 Cd 和 Ni 存在相似来源,表明河道底泥中 8 种重金属可能存在 2 种不同的来源。图 14 为前 3 个主成分载荷的三维图,其中各重金属元素间的离散程度较直观地反映了研究区耕地土壤重金属的来源。

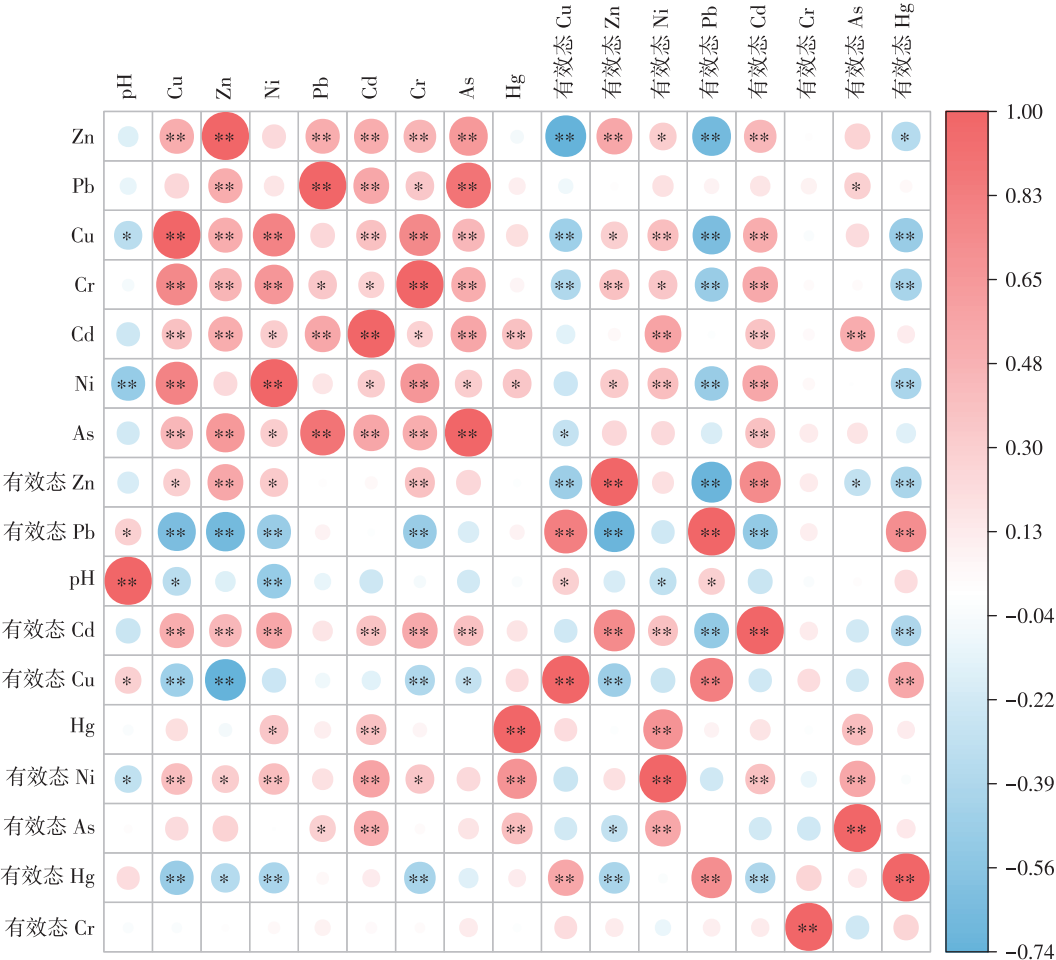
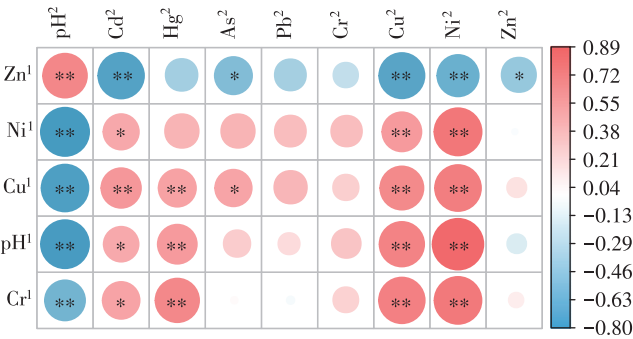


图 11 研究区河道底泥重金属相关性分析

Figure 11 Correlation analysis of heavy metals in river sediment in the study area



1代表河道水质指标;2代表河道底泥指标。
1 represents the river water quality index; 2 represents the river sediment index.

图 12 河道水体和底泥重金属相关性

Figure 12 Correlation of heavy metals in river water and sediment

Cd一方面主要来自于工矿企业和工业排放^[31],本研究区内工矿业发达,众多工矿企业活动不可避免会排放大量的Cd;另一方面,农业生产施用化肥也会导致大量Cd累积在土壤和底泥中^[32-33]。As与Cd相

表 6 研究区土壤重金属主成分分析结果

Table 6 The analysis results of principal component of soil heavy metals in the study area

项目	主成分 1	主成分 2
Item	Principal component 1	Principal component 2
Cd	0.43	0.08
Hg	0.43	0.07
As	0.42	0.18
Pb	0.43	0.12
Cr	-0.05	0.70
Cu	0.24	-0.24
Ni	-0.21	0.62
Zn	0.40	0.08
特征值	5.00	1.76
贡献率/%	62.46	21.97
累计贡献率/%	62.46	84.43

似,均是有色金属冶炼的特征污染物^[34],且As还受到地热活动^[35-36]影响。Pb的主要来源是汽车燃料的不

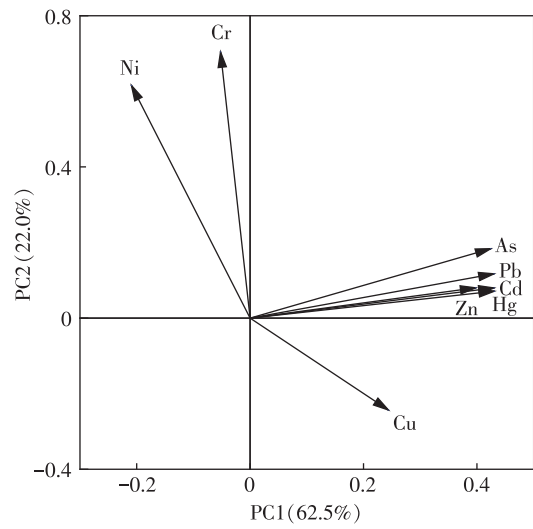


图 13 研究区土壤重金属二维因子载荷图

Figure 13 Two-dimensional factor loading diagram of soil heavy metals in the study area

表 7 河道底泥重金属主成分分析结果

Table 7 Principal component analysis results of heavy metals in river sediment

项目 Item	主成分 1 Principal component 1	主成分 2 Principal component 2	主成分 3 Principal component 3
Cd	4.11	-0.60	1.88
Hg	1.51	1.28	3.17
As	4.89	-1.41	-0.18
Pb	4.18	-1.73	0.65
Cr	4.50	0.99	-1.37
Cu	4.68	1.41	-0.85
Ni	3.97	1.99	-0.18
Zn	4.29	-1.00	-0.82
特征值	3.98	1.54	1.17
贡献率/%	49.72	19.28	14.58
累计贡献率/%	49.72	69.00	83.58

完全燃烧^[37], 且还与长距离传输造成的大气污染有关^[38], Pb 半衰期长, 导致其大量积累在土壤和底泥中^[39]。本研究区内的 Cd、As 和 Pb 的最主要来源都是工矿企业, 大量重金属通过大气和污水排放到耕地以及河道中, 通过大气排放的重金属甚至能扩散到 100 km 以外^[40]。Cu 和 Zn 作为优化和改善机动车性能的添加成分被广泛用于轮胎和制动系统中, 车辆磨损、尾气排放及火车制动摩擦等都可以导致 Cu、Zn 在周边土壤中的局部富集^[41-42]。研究区铅锌矿资源丰富, 矿场众多, 开采运输需要频繁的交通运输, 大型货车出入频繁, 都会对研究区造成严重污染。有研究表

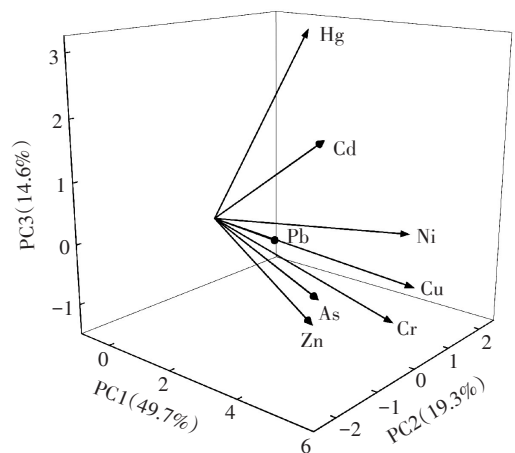


图 14 研究区河道底泥重金属三维因子载荷图

Figure 14 Three-dimensional factor loading diagram of heavy metals in river sediment in the study area

明, Cd、As、Pb、Cu 和 Zn 主要来源于采矿冶炼和金属加工等工业活动^[12,43], 虽然目前所有矿场已经停工, 但仍有大量重金属积累在土壤和河道底泥中。土壤和底泥中的 Hg 主要来源于有色金属冶炼、煤炭燃烧、煤电和煤化工工业等^[44-47], 而且煤炭在堆积的过程中也会使其中的重金属转移到土壤和河道内。Cr 和 Ni 的来源与成土母质或成土过程^[48-49]以及燃料燃烧^[50]有关。由于石油中含有 Ni^[51], 并且煤炭中也含有微量 Ni^[52], 而海镇又是一座以矿山开采、有色金属冶炼等为主的重工业村镇, 能源消耗量巨大, 因此 Ni 通过燃烧释放到大气中最终转移到土壤和河道中。

3 结论

(1) 研究区土壤、河道底泥和水体整体 pH 偏中性。土壤和底泥中所有重金属元素含量均存在超过云南省土壤背景值的情况, 其中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 含量都高于云南省土壤背景值数倍, 并显著高于国家农用地土壤污染风险筛选值; 水体中分别有 56.25% 和 6.25% 的采样点 Ni 和 Zn 浓度超过Ⅲ类水限值, 其他重金属元素均未超标。研究区土壤和底泥中 Cd 含量分别是管制值的 8.2 倍和 15.8 倍, 是最严重的污染元素, 应重点关注。

(2) 研究区土壤和底泥中重金属的内梅罗综合污染指数平均值分别为 84.1 和 215.5, 整体处于重度污染水平。土壤和底泥重金属污染程度大小分别为 As<Ni<Cr<Hg<Cu<Zn<Pb<Cd 和 Ni<Cr<As<Cu<Hg<Zn<Pb<Cd, 其中 Cd 的污染指数均显著高于其他重金属元素。研究区水质等级处于良好至很差水平, 主要

污染元素为Ni和Zn,水质指数表现为钢铁河<者海河<大海河。

(3)研究区土壤和底泥中重金属综合潜在生态危害风险指数平均值分别为3 562.3和8 907.0,整体处于极高风险水平。土壤和底泥重金属潜在生态危害指数大小分别为 $Cr < Zn < Ni < As < Cu < Pb < Hg < Cd$ 和 $Zn < Cr < Ni < Cu < As < Pb < Hg < Cd$,其中Cd对土壤和底泥的贡献率分别达到94.34%和96.78%,是最主要的污染风险元素。

(4)相关性和主成分分析结果表明,研究区重金属Cd、Hg、As、Pb、Cu和Zn主要来源于当地矿业污染,Cr和Ni主要来源于燃料燃烧。

参考文献:

- [1] 柴磊,王新,马良,等.基于PMF模型的兰州耕地土壤重金属来源解析[J].中国环境科学,2020,40(9):3919-3929. CHAI L, WANG X, MA L, et al. Sources appointment of heavy metals in cultivated soils of Lanzhou based on PMF models[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(9):3919-3929.
- [2] 阿吉古丽·马木提,麦麦提吐尔逊·艾则孜,艾尼瓦尔·买买提,等.开都河下游绿洲农田土壤微量元素污染及潜在健康风险评估[J].农业环境科学学报,2018,37(10):2142-2149. AJIGUL M, MAMATTURSUN E, ANWAR M, et al. Assessment of trace element pollution of farmland soils in the oases along the lower reaches of the Kaidu River and its potential health risks[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10):2142-2149.
- [3] 王爽,李荣华,张增强,等.陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险[J].中国环境科学,2014,34(9):2313-2320. WANG S, LI R H, ZHANG Z Q, et al. Assessment of the heavy metal pollution and potential ecological hazardous in agricultural soils and crops of Tongguan, Shaanxi Province[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(9):2313-2320.
- [4] 中国地质调查局.中国耕地地球化学调查报告[EB/OL].(2015-06-25)[2023-03-08]. <https://www.cgs.gov.cn/xwl/dzzl/201603/U020160-726370276602662.pdf> China Geological Survey. Report on geochemical survey of cropland in China[EB/OL].(2015-06-25)[2023-03-08]. <https://www.cgs.gov.cn/xwl/dzzl/201603/U02016072637027-6602662.pdf>.
- [5] 苏耀明,陈志良,雷国建,等.多金属矿区土壤重金属垂向污染特征及风险评估[J].生态环境学报,2016,25(1):130-134. SU Y M, CHEN Z L, LEI G J, et al. Vertical pollution characteristic and ecological risk assessment of heavy metal of soil profiles in polymetallic ore mine[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(1):130-134.
- [6] 陈雪,刘鸿雁,吴攀,等.基于GIS和PMF的铜仁植烟土壤重金属污染特征与来源解析[J].农业环境科学学报,2022,41(4):794-801. CHEN X, LIU H Y, WU P, et al. Contamination characteristics and source apportionment of heavy metals in tobacco-planting soils in Tongren County based on GIS and PMF methods[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(4):794-801.
- [7] LIU X M, SONG Q J, TANG Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multimedial analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464:530-540.
- [8] 白冬锐,张涛,包峻松,等.苏州古城区河道底泥的重金属污染分布及生态风险评估[J].环境科学,2021,42(7):3206-3214. BAI D R, ZHANG T, BAO J S, et al. Pollution distribution and ecological risk assessment of heavy metals in river sediments from the ancient town of Suzhou[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7):3206-3214.
- [9] 陆志华,蔡梅,王元元,等.太湖沿岸区浅层底泥重金属污染分析及生态风险评估[J].湖泊科学,2022,34(2):455-467. LU Z H, CAI M, WANG Y Y, et al. Heavy metal pollution analysis and ecological risk assessment of shallow sediments in the coastal area of Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2022, 34(2):455-467.
- [10] 王海洋,韩玲,谢丹妮,等.矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价[J].环境科学,2022,43(4):2104-2114. WANG H Y, HAN L, XIE D N, et al. Distribution characteristics of heavy metals in farmland soils around mining areas and pollution assessment[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(4):2104-2114.
- [11] 王蕊,陈楠,张二喜.基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估[J].环境科学,2022,43(3):1546-1557. WANG R, CHEN N, ZHANG E X. Ecological and health risks assessment based on the total amount and speciation of heavy metals in soils around mining areas[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(3):1546-1557.
- [12] 李强,曹莹,何连生,等.典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J].环境科学,2021,42(12):5930-5937. LI Q, CAO Y, HE L S, et al. Spatial distribution characteristics and source analysis of soil heavy metals in typical smelting industry sites[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(12):5930-5937.
- [13] 刘晓宇,梁琼,高如泰,等.长期污灌条件下农田土壤重金属污染环境风险评估[J].生态与农村环境学报,2015,31(4):572-578. LIU X Y, LIANG Q, GAO R T, et al. Environmental risk assessment of soil heavy metal pollution of farmlands with long period of sewage irrigation[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(4):572-578.
- [14] 李荣华,冯静,李晓龙,等.陕西某关闭冶炼厂土壤重金属污染评价与工程修复[J].农业机械学报,2015,46(10):223-228. LI R H, FENG J, LI X L, et al. Heavy metals polluted soil environment assessment and engineering remediation practice in closed smelter in Shaanxi Province[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(10):223-228.
- [15] 串丽敏,赵同科,郑怀国,等.土壤重金属污染修复技术研究进展[J].环境科学与技术,2014,37(增刊2):213-222. CHUAN L M, ZHAO T K, ZHENG H G, et al. Research advances in remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(Suppl 2):213-222.
- [16] 赵佐平,付静,岳思羽,等.陕南茶园产地环境现状及其潜在生态风险评估[J].农业环境科学学报,2020,39(9):1983-1992. ZHAO Z P, FU J, YUE S Y, et al. Assessing producing environment and potential ecological risk of tea plantation in southern Shaanxi Province[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2020, 39(9):1983-1992.

- nal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(9):1983–1992.
- [17] 曾庆庆, 付天岭, 邹洪琴, 等. 贵州省某县辣椒种植区土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(1): 102–113. ZENG Q Q, FU T L, ZOU H Q, et al. Spatial distribution characteristics and sources of heavy metals in soil in a pepper growing area of county in Guizhou Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(1):102–113.
- [18] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990:330–379. China National Environmental Monitoring Centre. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:330–379.
- [19] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975–1001.
- [20] 穆德苗, 陈艳秋, 胡涛, 等. 基于田块尺度的农田土壤重金属污染评价及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6):1271–1283. MU D M, CHEN Y Q, HU T, et al. Assessment and source analysis of heavy metals pollution in farmland soil at the field scale[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6):1271–1283.
- [21] 郑宇娜, 刘鹏, 刘金河, 等. 台州市典型电子垃圾拆解场地周边农田土壤重金属污染特征和来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7):1442–1451. ZHENG Y N, LIU P, LIU J H, et al. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in farmland soils around the e-waste dismantling sites in Taizhou City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7):1442–1451.
- [22] 乔爽, 王婷, 张倩, 等. 长江源区重金属分布特征及生态风险评价[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2022, 58(2):297–307. QIAO S, WANG T, ZHANG Q, et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in the source region of Yangtze River[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2022, 58(2):297–307.
- [23] MENG Q, ZHANG J, ZHANG Z, et al. Geochemistry of dissolved trace elements and heavy metals in the Dan River drainage (China): distribution, sources, and water quality assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(8):8091–8103.
- [24] XIAO J, WANG L, DENG L, et al. Characteristics, sources, water quality and health risk assessment of trace elements in river water and well water in the Chinese Loess Plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650:2004–2012.
- [25] 郭志娟, 周亚龙, 杨峥, 等. 雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨[J]. 环境科学, 2020, 41(9):4169–4179. GUO Z J, ZHOU Y L, YANG Z, et al. Discussion on key issues of geochemical monitoring of soil heavy metal in Xiong'an new district[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9):4169–4179.
- [26] JI Z H, LONG Z W, ZHANG Y, et al. Enrichment differences and source apportionment of nutrients, stable isotopes, and trace metal elements in sediments of complex and fragmented wetland systems[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 289:117852.
- [27] 何海星, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 厦门西港近岸沉积物重金属污染历史及源解析[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4):1045–1051. HE H X, YU R L, HU G R, et al. Pollution history and source of heavy metals in coastal sediments from Xiamen Western Bay[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(4):1045–1051.
- [28] 郑江鹏, 矫新明, 方南娟, 等. 江苏近岸海域沉积物重金属来源及风险评价[J]. 中国环境科学, 2017, 37(4):1514–1522. ZHENG J P, JIAO X M, FANG N J, et al. Sources and risk assessment of heavy metals in sediments in Jiangsu coastal areas[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(4):1514–1522.
- [29] 杨希, 岳晓岚, 李靖, 等. pH值对土壤重金属污染的影响及其准确测定[J]. 贵州地质, 2021, 38(4):466–471. YANG X, YUE X L, LI J, et al. The influence of pH on soil heavy-metal contamination and its accurate determination[J]. *Guizhou Geology*, 2021, 38(4):466–471.
- [30] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤pH值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(6):79–83. YANG X M, REN G M, LI L X, et al. Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship[J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(6):79–83.
- [31] LI Z Y, MA Z W, VAN DER KUIJP T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469:843–853.
- [32] ZHANG Z X, LU Y, LI H P, et al. Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645:235–243.
- [33] CHEN L, WANG G M, WU S H, et al. Heavy metals in agricultural soils of the Lihe River watershed, east China: spatial distribution, ecological risk, and pollution source[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(12):2094.
- [34] 唐黎, 李秋华, 陈椽, 等. 贵州普定水库沉积物重金属分布及污染特征[J]. 中国环境科学, 2017, 37(12):4710–4721. TANG L, LI Q H, CHEN C, et al. Distribution and pollution characteristics of heavy metals in sediments of Puding Reservoir, Guizhou Province[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(12):4710–4721.
- [35] LI S H, WANG M G, YANG Q, et al. Enrichment of arsenic in surface water, stream sediments and soils in Tibet[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135:104–116.
- [36] LI C L, KANG S C, CHEN P F, et al. Geothermal spring causes arsenic contamination in river waters of the southern Tibetan Plateau, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(9):4143–4148.
- [37] 韩志轩, 王学求, 迟清华, 等. 珠江三角洲冲积平原土壤重金属元素含量和来源解析[J]. 中国环境科学, 2018, 38(9):3455–3463. HAN Z X, WANG X Q, CHI Q H, et al. Occurrence and source identification of heavy metals in the alluvial soils of Pearl River Delta region, south China[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(9):3455–3463.
- [38] YUAN H Z, LIU E F, SHEN J, et al. Characteristics and origins of heavy metals in sediments from Ximen Co Lake during summer monsoon season, a deep lake on the eastern Tibetan Plateau[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 136:76–83.
- [39] LIU P, WU Q, WANG X, et al. Spatiotemporal variation and sources of soil heavy metals along the lower reaches of Yangtze River, China[J]. *Chemosphere*, 2022, 291:132768.
- [40] 叶盼青, 阿不都艾尼·阿不里, 孙小丽, 等. 天山北坡经济带土壤重

- 金属来源及污染评价[J]. 中国环境科学, 2022, 42(10): 4704–4712. YE P Q, ABLIZ A, SUN X L, et al. Source analysis and pollution assessment of soil heavy metals in the economic belt on the northern slope of Tianshan Mountains[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(10): 4704–4712.
- [41] 李锋, 刘思源, 李艳, 等. 工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(2): 934–944. LI F, LIU S Y, LI Y, et al. Spatiotemporal variability and source apportionment of soil heavy metals in a industrially developed city[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2): 934–944.
- [42] 韩琳, 徐夕博. 基于PMF模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 5114–5124. HAN L, XU X B. Quantitative evaluation of human health risk of heavy metals in soils based on positive matrix factorization model and geo-statistics[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(11): 5114–5124.
- [43] 张婉军, 辛存林, 于爽, 等. 柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价[J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4234–4245. ZHANG W J, XIN C L, YU S, et al. Spatial and temporal distribution and pollution evaluation of soluble heavy metals in Liujiang River basin[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4234–4245.
- [44] SAKIZADEH M, ZHANG C S. Source identification and contribution of land uses to the observed values of heavy metals in soil samples of the border between the Northern Ireland and Republic of Ireland by receptor models and redundancy analysis[J]. *Geoderma*, 2021, 404: 115313.
- [45] ZHANG H W, ZHANG F, SONG J. Pollutant source, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils from coal mining areas in Xinjiang, China[J]. *Environmental Research*, 2021, 202: 11702.
- [46] CHONOKHUU S, BATBOLD C, CHULUUNPUREV B, et al. Contamination and health risk assessment of heavy metals in the soil of major cities in Mongolia[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(14): 2552.
- [47] ABLIZ A, SHI Q, KEYIMU M, et al. Spatial distribution, source, and risk assessment of soil toxic metals in the coal-mining region of north-western China[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2018, 11(24): 1–13.
- [48] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. LI X Y. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [49] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987. LIU Y J, CAO L M. Introduction to element geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987.
- [50] CONG Z Y, KANG S C, ZHANG Y L, et al. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(9): 1415–1421.
- [51] SANZ-ROBINSON J, WILLIAMS-JONES A E. The solubility of nickel(Ni) in crude oil at 150, 200 and 250 °C and its application to ore genesis[J]. *Chemical Geology*, 2020, 533: 119443.
- [52] OBOIRIEN B O, THULARI V, NORTH B C. Enrichment of trace elements in bottom ash from coal oxy-combustion: effect of coal types[J]. *Applied Energy*, 2016, 177: 81–86.

(责任编辑: 李丹)