

北京市密云水库上游金矿区土壤重金属含量、来源及污染评价

李倩^{1,2}, 秦飞^{1,2}, 季宏兵^{1,2,3*}, 冯金国⁴, 黄兴星^{1,2}

(1.北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2.北京科技大学国家环境与能源国际科技合作基地, 北京 100083; 3.首都师范大学资源环境与旅游学院 首都圈生态环境过程重点实验室, 北京 100048; 4.北京市地质工程设计研究院, 北京 101500)

摘要:运用多变量分析、富集因子及地累积指数法对北京市密云水库上游金矿区土壤重金属的来源、污染评价进行了研究。利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中 Be、V、Co、Ni、Cu、Cd、Pb 的含量,用原子荧光光谱法(AFS)测定 As、Hg 含量,用 X 射线衍射(XRD)测定土壤所含矿物质成分。结果表明,除 As 外各重金属平均含量均高于北京市土壤元素背景值。XRD 分析结果显示,土壤的矿物质成分相似,主要包括石英、长石、伊利石、高岭石、蒙脱石、方解石。多变量分析(主成分、聚类、相关性分析)表明, Cu、Cd、Pb 和 Hg 为人为源,主要来源于矿产的开采或运输过程; Be、V、Ni 和 Co 来自混合源,即矿产开采过程和土壤背景; As 为自然源,来自于岩石矿物的风化、侵蚀及土壤母质。富集因子法及地累积指数法评价结果表明, Cu、Cd、Pb、Hg 污染较严重,受人为活动的显著影响,而 Be、V、Co、Ni 轻微污染, As 无污染。该结果进一步验证了多变量分析的结果。

关键词:金矿; 土壤; 重金属; 多变量分析; 富集因子; 地累积指数

中图分类号: X820 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)12-2384-11 doi:10.11654/jaes.2013.12.011

Contents, Sources and Contamination Assessment of Soil Heavy Metals in Gold Mine Area of Upstream Part of Miyun Reservoir, Beijing, China

LI Qian^{1,2}, QIN Fei^{1,2}, JI Hong-bing^{1,2,3*}, FENG Jin-guo⁴, HUANG Xing-xing^{1,2}

(1.Civil & Environment Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2.National Environment & Energy International Cooperation, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3.The Key Laboratory of Metropolitan Eco-Environmental Processes, College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 4.Beijing Geo-engineering Design and Research Institute, Beijing 101500, China)

Abstract: In this investigation, concentrations of heavy metals (Be, V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb) in soils were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Soil As, Hg were measured by atomic fluorescence spectrometry (AFS). X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the mineral composition of soil. The average concentrations of heavy metals in the soils had exceeded the background values of Beijing soils except As. The minerals were very similar among soils and composed of quartz, feldspar, illite, kaolinite, smectite and calcite. Multivariate analysis (principle component analysis, cluster analysis, and correlation analysis) showed that (1) soil Cu, Cd, Pb and Hg had come mainly from anthropogenic sources via mineral exploitation and transportation activities; (2) Be, V, Ni and Co were associated with a mixed sources through both mineral exploitation and the soil background; and (3) As had derived from the weathering of rock and soil parent materials. Assessments by enrichment factor and geoaccumulation index showed that the soils were seriously polluted by Cu, Cd, Pb, and Hg, which were profoundly influenced by human activities, whereas slightly by Be, V, Co, and Ni. Arsenic had not contaminated the soils yet.

Keywords: goldmine; soil; heavy metals; multivariate analysis; enrichment factor; index of geoaccumulation

收稿日期: 2013-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173113); 中国科学院百人计划项目

作者简介: 李倩(1986—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: liqian0905@163.com

* 通信作者: 季宏兵 E-mail: jih_0000@126.com

土壤是城市环境的重要组成部分,它直接或间接的对人类生活质量产生影响^[1]。土壤中重金属来源于自然因素及人为活动,例如土壤侵蚀、交通运输、工业“三废”、矿山开采及大气颗粒物的沉降等^[2]。重金属作为潜在有毒元素,在土壤中具有持久性^[3]以及较高的浓度^[4],积累在土壤中的重金属很容易通过食物链或地下水迁移进入植物或人体,对人类健康及环境生态系统造成潜在的威胁,因而引起广泛的关注。

近年来,国内外学者针对不同金属矿区土壤的重金属进行了大量研究^[5-7]。关于矿区土壤重金属污染研究,目前关注的重点主要集中在土壤重金属污染评价研究^[8]、重金属的来源分析^[9]、重金属的迁移转化机理^[10]、重金属的形态与生物有效性研究^[11-12]等方面。评价土壤中重金属的分布、来源及污染的现状和趋势虽然具有挑战性,却可以为环境风险评价提供有效的信息。多元统计技术如主成分分析、聚类分析和地统计分析已广泛用于研究重金属可能的来源,并描述污染物的空间分布^[13-17]。这对于土壤污染的监测与评价是至关重要的,综合采用多种分析方法对土壤重金属的污染进行评价是非常必要的。富集因子法和地累积指数法不仅有助于了解重金属的分布特征,而且可以判别人类活动对环境的影响,进一步评价重金属对土壤的污染。

密云水库作为北京市唯一的地表水水源地,其水质直接影响到北京市居民的用水质量和健康安全。由于密云水库上游金矿资源丰富,矿石采选及冶炼所产生的废弃尾砂,已经对区内土壤及水系造成了一定的影响。近年来,国内一些学者已经对密云水库上游土壤及沉积物重金属污染特征进行了一些研究^[18-20]。但是综合采用多种分析方法针对某具体矿山集中区域内土壤重金属的分布、来源及污染评价的研究却不很多。基于此,本研究以密云水库上游典型的金矿区土壤为对象,在理化性质及矿物质成分分析、重金属含量测试的基础上,应用多变量分析方法分析了土壤重金属污染的来源,利用富集因子法和地累积指数法对其污染进行了评价研究,以期为北京市土壤环境重金属的防治及水源地的保护提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域地处北京市密云县北部,密云水库上游(图1)。密云水库于1958年9月动工兴建,1959年汛

期拦洪,1960年基本建成。自1997年官厅水库因富营养化严重而失去饮用水功能后,密云水库就成为北京市唯一的地表水水源地。密云水库流域为北京市北部偏远山区,属于暖温带半湿润半干旱大陆性季风气候。其地理坐标约为北纬40°23',东经116°50'。主要入库河流为白河、潮河,以及季节性河流清水河、白马关河、对家河等。

本研究选取密云水库上游金矿集中区域(包括西坨古金矿、陈家峪金矿及一些小型矿山)作为研究对象,对金矿区及其周围的表层土壤进行采集,共采集土壤及尾砂样品34件,采样深度为0~20 cm。

1.2 样品采集与分析测定

在金矿集中区域内沿密云水库上游各支流方向进行样品采集,在每个采样点的不同位置分别采样三次,然后混合均匀作为一个样品。用GPS仪对采样点位置进行定位,并记录采样点环境状况,所有样品保存在塑料封口袋中,依次编号。样品处理及分析之前储存在4℃环境中。土壤样品进行风干,在烘箱中烘至恒重,采用四分法处理,用研钵磨细土壤,过200目尼龙筛,最后将样品保存在封口袋中放置于干燥器皿中备用。

土壤pH值测定采用电位法(水土比为5:1)。利用Liqui TOC仪(Elmetar, Germany)测定土壤中总有机碳(TOC)的含量。

XRD用于分析土壤中的矿物质成分。本研究选取有代表性的6个样品采用X射线衍射(XRD)分析仪(Dmax/2200, Japan)分析土壤中矿物质成分。

采用电感耦合等离子体质谱分析仪(Element XR)测定土壤及尾砂中Be、V、Co、Cu、Ni、Pb、Cd元素的含量。步骤:准确称取土壤样品0.10 g,置于四氟乙烯-全氟正丙基乙烯基醚共聚物(PFA)消解罐中,加入5 mL 65% HNO₃、2 mL 30% H₂O₂和1 mL 40% HF,放入微波消解仪内消解。消解结束后,温度降至低于40℃后取出消解罐,在电加热器上于140℃赶酸约3 h。在通风橱内将赶酸后的样品转移至聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)样品瓶中,用超纯水洗涤PFA内罐3次以上,洗液转移至样品瓶中,定容至50 mL待测。用同样的方法制备样品空白溶液。

采用原子荧光光谱法(AFS-920, 北京吉天)测定As、Hg的含量。准确称取0.30 g样品,加入10 mL王水(50%),于95℃水浴2 h,其间共振荡4次,定容至50 mL。移取25 mL,再加入5 mL HCl(1.19 g·mL⁻¹)和5 mL 硫脲(50 g·L⁻¹),定容到50 mL容量瓶,放置30

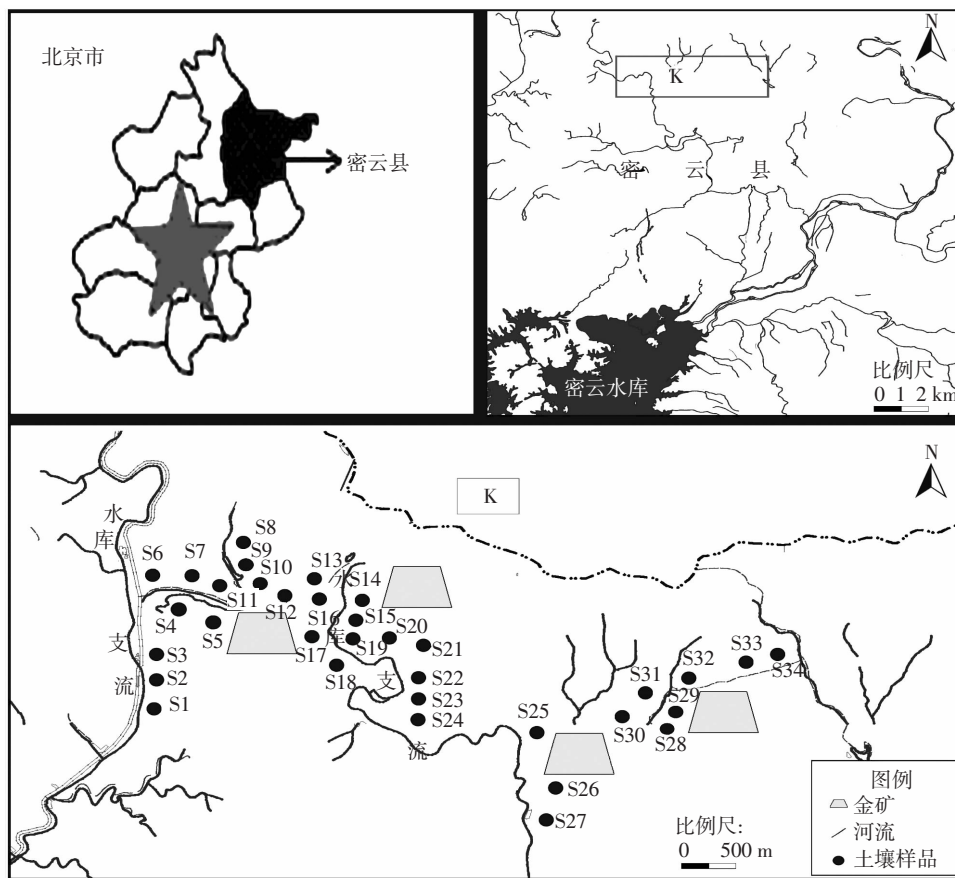


图 1 研究区域及采样点位置

Figure 1 Schematic map of the studied area and sampling point

min 待测。

为了保证分析结果的准确性,实验分析过程中同时分析了土壤标准参考样品(GSS-3)中重金属元素的含量,各元素的分析误差均在 5%以内。

1.3 多变量分析方法

主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)是用于环境领域最常用的多元统计分析方法^[21]。PCA 广泛用于减少数据和提取较小数目的独立因素(主成分),分析观察到的变量之间的关系。可根据特征值、方差贡献率提取有效主因子,分析重金属可能的来源^[22]。聚类分析(CA)是根据事物本身的特征研究个体分类的方法,是将数据划分到不同的类或者簇的一个过程,同一个簇中的对象有很大的相似性,而不同簇间的对象有很大的相异性。最广泛应用的方法为系统聚类法即分层聚类。通过聚类冰柱图和树状图可以形象地反映土壤元素间或样品间的相似性或亲疏关系,有效地揭示土壤重金属复合污染特征及污染物的来源。本研究采用 SPSS19.0 软件进行主成分和聚类分析,用来分析土壤中重金属的来源相似之处。

1.4 富集因子和地累积指数法

富集因子是评价人类活动对土壤和沉积物中重金属富集程度影响的参数^[23]。根据富集因子的大小可以区分土壤中重金属富集的自然和人为的环境影响。富集因子的基本方法是将测试样品中元素的浓度与基线中元素浓度进行对比,由此来判断表生环境介质中元素的人为污染状况。标准化元素常选择表生过程中地球化学性质稳定的元素作为参比,如 Al、Ti、Fe、Sc 等^[24]。富集因子计算公式^[25]如下:

$$EF = \frac{[X/RE]_{\text{sample}}}{[X/RE]_{\text{baseline}}}$$

式中: X 为被测试元素 i 的浓度; RE 为标准化元素的浓度;sample 和 baseline 分别表示样品和背景。Sutherland^[26]根据富集因子的大小,将污染程度划分为 5 个级别,如表 1 所示。

地累积指数法(Index of geoaccumulation, Igeo)是德国科学家 Muller 在 1969 年提出的,它是一种研究环境沉积物中重金属污染程度的定量指标,近年来已被国内外学者^[27-28]广泛应用于人为活动产生的重金属

表 1 富集因子的污染判断标准
Table 1 Judge standard of contamination degree
by enrichment factor

级别	EF 值	污染程度
1	<2	<1 为无污染或 1~2 为轻微污染
2	2~5	中度污染
3	5~20	显著污染
4	20~40	强度污染
5	>40	极强污染

对土壤污染的评价。其公式为:

$$I_{geo}=\log_2\left[\frac{C_n}{1.5\cdot B_n}\right]$$

式中: C_n 是样品中元素 n 的实测浓度; B_n 是沉积岩中该元素的地球化学背景值,有时也采用当地无污染区该元素含量作为背景值。重金属地累积指数分级与污染程度的关系列于表 2。

2 结果与分析

2.1 样品的理化特性及矿物学特性

金矿区土壤的 pH 值及 TOC 含量如图 2 所示。pH 平均值为 6.30,大部分趋于中性(6.11~7.56),大部

分呈现弱酸性(4.07~5.86),pH 值极低点(4.07)出现在西坨古金矿区采样点 S5,为矿区上游白马关河边尾砂,且该采样点处的重金属含量较高(表 3)。这是由废弃的金矿尾砂产生的酸性废水所引起的 pH 值较低及重金属元素的严重积累^[29]。TOC 含量范围为 0.16%~6.37%,平均为 1.73%,变化范围较大。TOC 最大值出现在采样点 S20 处,为矿区庄稼地表层土,可能与其使用有机肥料有关。此结果与以前研究所得结果^[19-20]一致。

表 3 重金属含量(mg·kg⁻¹)的分析结果统计
Table 3 The statistics of results(mg·kg⁻¹)

元素	金矿区土壤及尾砂(n=34)				北京市背景值
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	
Be	2.87	1.01	1.71	0.41	1.35
V	172	45.2	104	28.3	77.4
Co	34.3	10.7	20.1	5.60	15.0
Ni	99.8	24.9	54.2	15.2	28.2
Cu	131	24.7	58.3	21.2	23.1
Cd	3.27	0.11	0.65	0.71	0.053 4
Pb	565	12.4	109	145	24.7
As	13.5	1.72	6.90	3.08	9.40
Hg	6.74	0.02	1.62	2.24	0.057 6

表 2 地累积指数分级与污染程度的关系

Table 2 The relations between the index classification and the degree of pollution

级别	I_{geo}	污染程度
0	<0	无污染
1	0~1	无污染到中度污染
2	1~2	中度污染
3	2~3	中度污染到强污染
4	3~4	强污染
5	4~5	强污染到极强污染
6	>5	极强污染

土壤的矿物质成分很相似,XRD 分析图谱见图 3,矿物质成分包括 Q-石英、长石(Ab-斜长石、Or-钾长石)、I-伊利石、K-高岭石、S-蒙脱石、C-方解石。主要矿物质的半定量关系为:石英(38.18%~93.09%)、长石(4.15%~36.42%)、伊利石(4.52%~9.06%)、高岭石(1.05%~6.24%)。土壤中含有量最多的是无机矿物质成分-石英,它是最稳定的硅酸盐即二氧化硅(SiO₂),晶体属三方晶系的氧化物矿物,对金属离子的吸附能力较弱^[30]。长石是地壳中常见的分布最广的矿物,分为正长石(钾长石)和斜长石。长石族矿物属于架状结

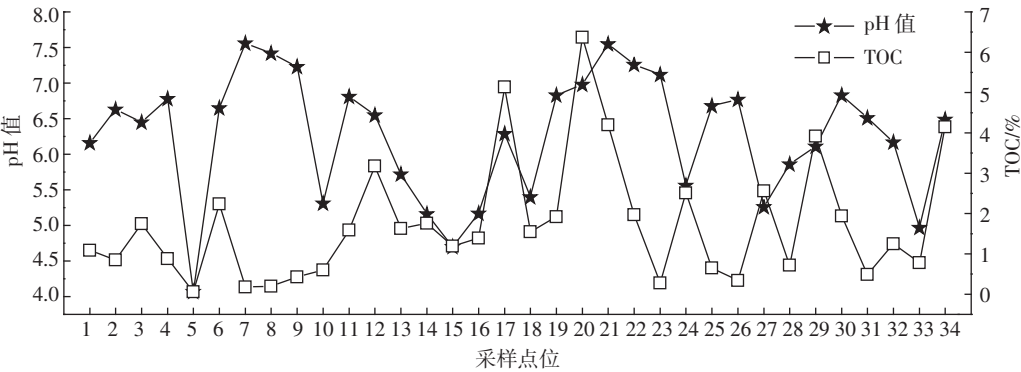


图 2 土壤样品的 pH 值及 TOC 含量
Figure 2 pH value and TOC contents of the soil samples

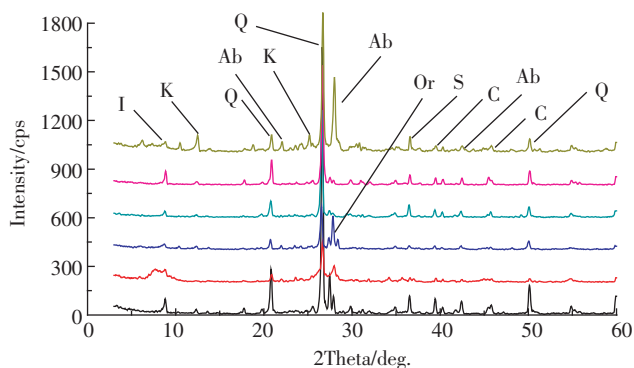


图 3 土壤样品的 X 射线衍射能谱图及主要的矿物质成分($n=6$)

Figure 3 The X-ray diffraction patterns of soils, major peaks of respective minerals are labeled($n=6$)

构硅酸盐,其孔道在高、中、低温条件下都能表现出一定的离子交换性,具有明显的孔道结构矿物特征,基本性能包括矿物表面吸附、离子交换和孔道过滤作用等,对吸附重金属起着主要作用^[31]。高岭石属于粘土矿物,主要是长石和其他硅酸盐矿物天然蚀变的产物,为或致密或疏松的块状,对重金属有很强的吸附作用。伊利石是一种类似云母的有层状结构的粘土矿物,对重金属也有一定的吸附作用。

2.2 土壤及尾砂中重金属的含量分布

本研究对 Be、V、Co、Ni、Cu、Cd、Pb、As、Hg 进行了测试分析,采用北京市土壤元素背景值作为参比^[32],以确定土壤重金属的污染状况。重金属含量分布如图 4,对各采样点重金属含量分析统计如表 3。结果表

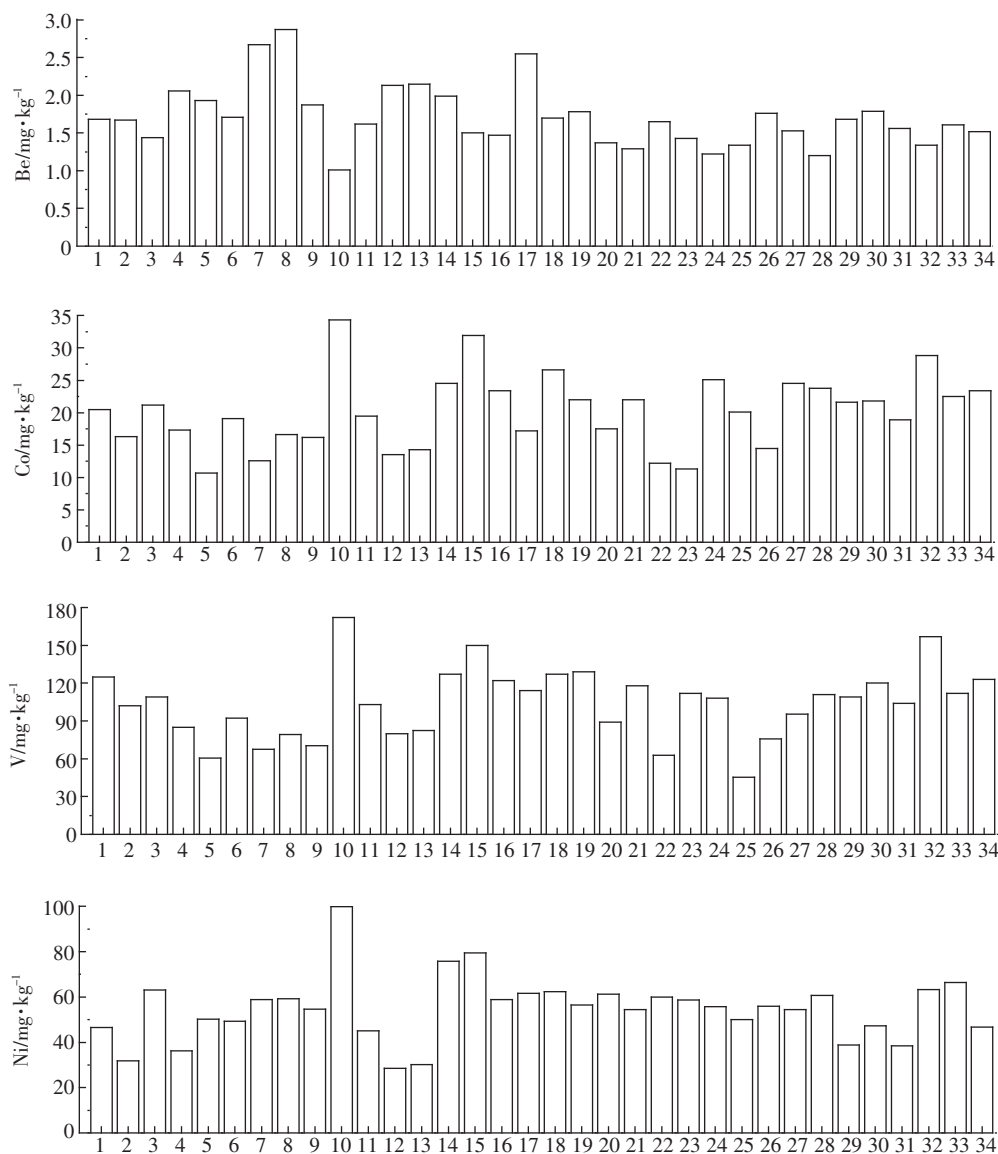
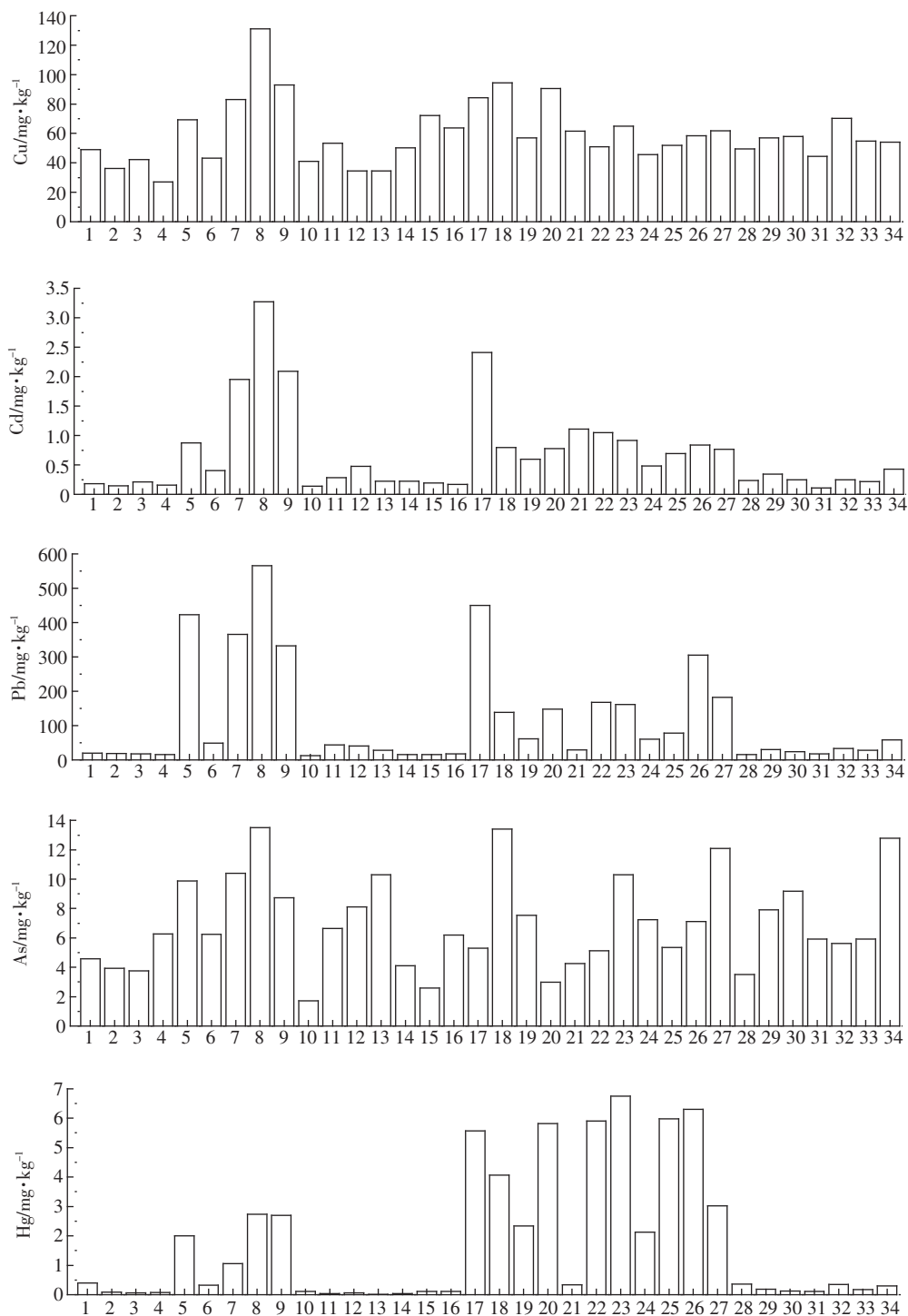


图 4 研究区域土壤及尾砂中 9 种重金属含量分布

Figure 4 The distribution of heavy metal concentration in soils and tailing of studied areas



续图 4 研究区域土壤及尾砂中 9 种重金属含量分布

Continuing figure 4 The distribution of heavy metal concentration in soils and tailing of studied areas

明,土壤各重金属含量尤其是 Cd、Pb、Hg 变化范围较大,空间分布具有一定的差异性,说明研究区域已经受到了一定程度人类活动的影响。除 As 外各重金属的平均含量均超出北京市背景值,有的甚至超出了背景值几十倍,表现出显著的累积效应,表明土壤中重

金属的累积已经达到了很严重的程度,主要是由于矿业废水的排放和尾矿砂的淋滤作用。此结果与以前研究所得结果^[19-20]相一致。土壤中 Cd、Pb、Hg 的污染较严重,平均含量分别超出北京市背景值 12.1、4.4、28.1 倍。其中汞污染最为严重,含量最大值在采样点 S23

处,高达 6.74 mg·kg⁻¹,超过北京市背景值 100 多倍。这是由于该地区曾广泛应用混汞提金法及氰化物法进行金矿的采选,造成了金矿废弃尾砂及其周边土壤中汞的严重富集^[33]。廖海军^[18]研究发现,密云水库上游牯牛河流域土壤汞的累积已达到严重污染程度,与本研究汞的污染状况一致。

对尾砂采样点 S5、S8、S9、S23、S26 分析发现,各重金属的含量普遍比矿区其他表层土壤中的含量高,所有样品中 Be、Cu、Cd、Pb、As、Hg 含量的最大值均出现在尾砂中。金矿尾砂是经过混汞法或氰化物法进行选矿留下的,因而造成其中不仅存在金矿本身含有的铜、铅、锌、铬等重金属,而且含有汞和氰化物等剧毒物质,在雨水冲刷下会渗入地下,极易造成土壤重金属含量的超标^[34]。大部分金矿尾砂都是随机堆放在路边,并无防护措施,因而会对周围土壤环境造成直接污染,潜在生态风险很大。

3 讨论

3.1 重金属来源分析

3.1.1 相关性分析

研究土壤中重金属元素之间的相关性可以推测重金属可能的来源。若重金属含量有显著的相关性,说明可能存在相同的来源,否则来源不同。本研究分析了土壤中 pH、TOC 和重金属含量的相关关系,计算出相应的 Pearson 相关系数,结果如表 4。从表 4 看出,Cu、Pb、Hg 与 Cd 之间呈显著正相关 ($P<0.01$),说明土壤中这几种元素之间的地球化学性质相近,在相同或相似的外界条件下其变化趋势基本一致,重金属的来源相同^[35-36]。其中 Cu、Pb 及 Cd 都属于亲硫元素,

能与土壤中的 S 相结合,形成溶解度极小的硫化物沉淀,或共同被铁锰氧化物及氢氧化物所吸附^[37-38]。V、Co 与 Ni 之间呈显著正相关($P<0.01$),它们均属于亲铁元素,同类元素在表生地球化学上具有一定的共性,因而具有显著相关性,反映了这几种重金属有共同的污染来源^[39]。Be 与 V、Co 呈显著负相关($P<0.01$)。As 与其他重金属之间的相关性不大,说明其来源不同。V、Ni、Co 与 pH 之间呈显著负相关,其余重金属与 pH 相关性不大。Cd、Hg 与 TOC 呈显著正相关。

3.1.2 主成分分析

运用最大方差旋转方法对土壤中 9 种重金属进行主成分分析结果如表 5。9 种重金属的三维因子荷载图如图 5 所示,可以很明显地看出各重金属之间的亲疏关系。土壤中所有元素可以提取为 3 个主成分,这三个主成分的累积贡献率达到了 82.616%。第一主成分主要反映 Cu、Cd、Pb 和 Hg 的组成信息,贡献率

表 5 土壤中重金属含量的主成分分析结果

Table 5 The results of PCA of heavy metal concentrations in soils

主成分	方差贡献			重金属	主成分		
	特征值	贡献率	累积贡献率		PC1	PC2	PC3
1	3.807	42.299	42.299	Be	0.369	-0.569	0.446
2	2.604	28.938	71.238	V	-0.170	0.907	-0.059
3	1.024	11.379	82.616	Co	-0.188	0.962	-0.027
4	0.735	8.171	90.788	Ni	0.336	0.767	-0.331
5	0.304	3.376	94.164	Cu	0.766	0.382	0.248
6	0.249	2.765	96.929	Cd	0.911	-0.214	0.134
7	0.189	2.105	99.034	Pb	0.921	-0.207	0.197
8	0.053	0.587	99.621	As	0.079	-0.156	0.915
9	0.034	0.379	100.000	Hg	0.780	-0.104	-0.211

表 4 土壤中重金属元素含量、TOC 和 pH 值之间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients of heavy metals, TOC and pH in soils

	Be	V	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	As	Hg	pH	TOC
Be	1										
V	-0.496**	1									
Co	-0.631**	0.898**	1								
Ni	-0.346	0.601**	0.682**	1							
Cu	0.117	0.160	0.169	0.387*	1						
Cd	0.540**	-0.314	-0.371*	0.101	0.587**	1					
Pb	0.590**	-0.336	-0.359	0.116	0.608**	0.943**	1				
As	0.366	-0.279	-0.176	-0.397*	0.190	0.192	0.258	1			
Hg	0.060	-0.237	-0.220	0.142	0.501**	0.604**	0.620**	0.048	1		
pH	0.253	-0.505**	-0.656**	-0.436*	-0.023	0.388*	0.253	0.025	0.199	1	
TOC	0.043	-0.139	-0.158	-0.096	0.360	0.398*	0.317	0.075	0.379*	0.230	1

注:** $P<0.01$,* $P<0.05$ (双尾检验)。

为 42.299%, 与各重金属的三维荷载图结果一致, 由图 5 可以看出 Hg-Pb-Cd-Cu 之间的距离较近, 表明它们有共同的来源。第二主成分反应 Be、V、Co 和 Ni 组成信息, 贡献率为 28.938%。第三主成分反应 As 的信息, 贡献率为 11.379%, 三维荷载图上 As 与其他元素相距较远, 表明其来源不同。

3.1.3 聚类分析

对金矿区土壤中 9 种重金属进行了聚类分析, 所得聚类树状图(图 6)可以形象地反映土壤元素间的相似性或亲疏关系, 有效地揭示土壤重金属的来源。从树状图中可将土壤中重金属分为三聚类: 第一聚类包括 Cu、Cd、Pb 和 Hg; 第二聚类包括 V、Ni、Co; 第三聚类为 As、Be。

3.1.4 重金属来源的识别

结合相关性、主成分和聚类分析, 将金矿区土壤

中各重金属含量与北京市背景值对比, 对重金属的来源进行分析。结合分析结果可将重金属分为三个来源: (1) Cu、Cd、Pb 和 Hg 表现出人为源; (2) Be、V、Ni 和 Co 具有混合来源; (3) As 主要来自于自然源。

第一组人为源元素 Cu、Cd、Pb 与 Hg 在第一主成分上呈现出较高的正荷载, 与北京市背景值相比, Cu、Cd、Pb 与 Hg 含量均显著高于背景值, 表明这些元素明显受到了人类活动影响, 主要来源于矿产的开采或运输过程。相关性分析表明 Cu、Cd、Pb 与 Hg 之间呈显著正相关, 在 CA 中这几种元素又处于同一聚类, 由此得出 Cu、Cd、Pb 与 Hg 具有人为源。第二组混合来源的元素 Be、V、Ni 和 Co 在第二主成分上具有较高的荷载, 虽然聚类分析中 Be 与 V、Co、Ni 不属于同一聚类, 但是相关性分析表明 Be 与 V、Co 呈显著相关, 同时 Be 含量与 V、Co、Ni 含量一样均高于或者接近于土壤背景值, 说明它们受到自然和人为因素的双重影响, 一部分来源于矿物开采过程, 一部分来自于土壤背景。第三组自然源元素 As 在第三主成分上具有较高的荷载, 虽然 CA 中 Be 与 As 处于同一聚类, 但是 As 与 Be 无显著相关性, 同时 Be 含量高于背景值而仅 As 的含量与背景值相当, 说明只有 As 反映了地球化学成分的影响, 即主要来自于岩石矿物的风化、侵蚀及土壤母质。

3.2 重金属的污染评价

3.2.1 富集因子分析

以北京市土壤元素背景值为参比^[30], 对 Be、V、Co、Ni、Cu、Pb、Cd、As、Hg 的含量与 Sc 含量的标准化比值计算, 得到各重金属的富集系数, 如图 7 所示重金属的富集状况分布。As 的富集系数均小于 1, 表明 As 主要受自然因素的影响。Be、V、Co、Ni 的平均富集系数为 1~2, 污染级别属于无污染-轻微污染, 说明这些元素的富集未受到人为活动的显著影响。而大多数样品中 Cu 的富集系数在 2~5 之间, 为中度污染水平; Cd、Pb、Hg 的富集系数均较高, 平均富集系数分别为 15.5、5.4、33.7, 达到了显著污染或强度污染水平, 说明 Cu、Cd、Pb、Hg 的富集受到人为活动的显著影响。尾砂采样点 S5、S8 中, Cd、Pb、Hg 的富集系数均超过 20, 达到强度污染水平, 废弃尾砂对土壤的污染不容忽视。由此表明研究区域土壤已经受到人为因素的影响。重金属富集程度由高到低依次为: Hg>Cd>Pb>Cu>Ni>Be>Co>V。利用富集因子可以深入区别重金属是人为污染源还是自然源, 并进一步验证多变量分析的结果。

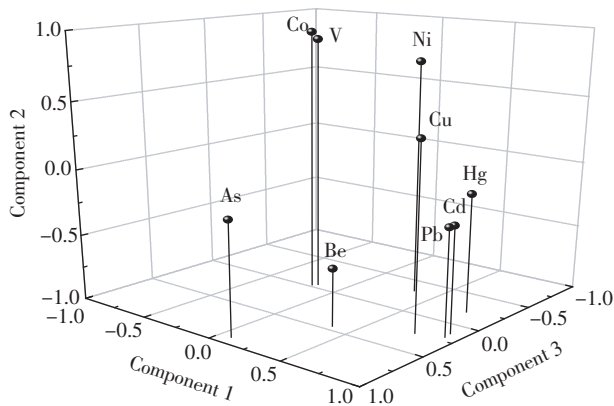


图 5 土壤中 9 种重金属元素的 PCA 三维因子荷载图
Figure 5 PCA loading 3-D plot for 9 heavy metals in soils

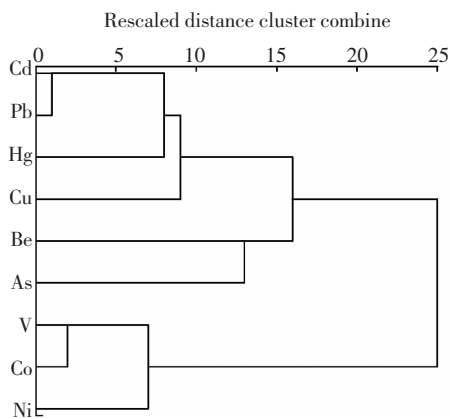


图 6 应用分层聚类方法得到的 9 种元素的树状图
Figure 6 Dendrogram for 9 elements obtained by hierarchical clustering method

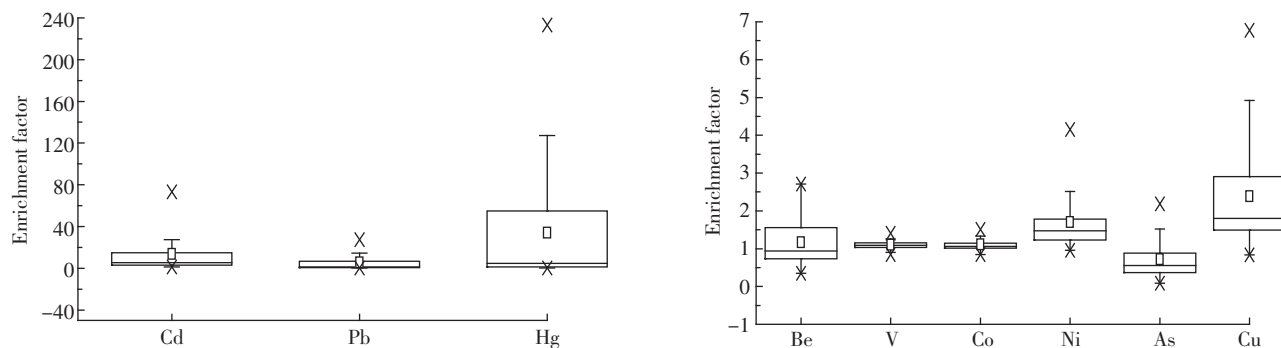


图7 金矿区所有样品中9种重金属的富集因子

Figure 7 Enrichment factors (EF) of 9 heavy metals in all samples of gold mine

3.2.2 地累积指数分析

选取 B_n 为北京市土壤元素背景值^[30], 对 Be、V、Co、Ni、Cu、Pb、Cd、As、Hg 的地累积指数计算结果如图 8。所有样品中 As 的地累积指数最低, 几乎无污染。大部分样品中 Be、V、Co 的地累积指数为负值, 属于无污染, 但也有少部分样品为无污染到中度污染。Ni 主要为无污染-中度污染, 少量为无污染。Cu、Pb 的平均地累积指数分别为 0.71、0.62 为偏中度污染, 而 Cd、Hg 的平均地累积指数分别高达 2.48、2.50, 为中度污染到强污染, 其中 Hg 污染最严重, 大部分样品达到了强污染。总的来看, 密云水库上游金矿区土壤中重金属的污染程度已经很严重, 特别是 Hg 污染, 应引起充分关注。

EF 与 I_{geo} 的评价结果基本一致, 密云水库上游金矿区土壤中 Cu、Cd、Pb、Hg 污染较严重, 其中 Hg 污染最严重。这与其他金矿区的研究结果基本一致^[40-42]。

4 结论

(1) 密云水库上游金矿集中区域内土壤中各重金属元素含量除 As 外均高于北京市土壤元素背景值,

其中汞污染状况最为严重, 其平均含量 ($1.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 超过北京市背景值近 30 倍, 矿区的选冶活动及废弃尾砂已经造成了矿区周边土壤环境重金属的严重污染。区域内金矿废弃尾砂无防护措施的随机堆放, 对周围土壤造成了直接污染, 应引起广泛关注。

(2) 根据多变量分析结果, Cu、Cd、Pb 和 Hg 表现为人为源, 主要来源于矿产的开采或运输过程; Be、V、Co 和 Ni 来自混合源, 即矿产开采过程和土壤背景; As 为自然源, 来自于岩石矿物的风化、侵蚀及土壤母质。

(3) 富集因子法和地累积指数法评价结果表明, Cu、Cd、Pb、Hg 污染较严重, 其中 Hg 污染最严重, 受到人为活动的显著影响, 而 Be、V、Co、Ni 受到轻微的污染, As 无污染。

(4) 综合上述多种分析方法研究结果可知, 密云水库上游金矿集中区域内土壤已经受到人为活动的影响, 造成了矿区周边土壤重金属的严重污染, 应加强对密云水库上游相关矿区的监测和评价, 并有效地修复治理, 避免造成密云水库的水体污染。

参考文献:

- [1] Abrahams P W. Soils: Their implications to human health[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 291: 1-32.
- [2] Adachi K, Tainosho Y. Single particle characterization of size-fractionated road sediments[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 849-859.
- [3] Grandjean P, Landrigan P J. Developmental neurotoxicity of industrial chemicals[J]. *Lancet*, 2006, 368: 2167-2178.
- [4] Biasioli M, Grcman H, Kralj T, et al. Potentially toxic elements contamination in urban soils: A comparison of three European cities[J]. *Environmental Quality*, 2007, 36: 70-79.
- [5] Nannoni F, Protano G, Riccobono F. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in Northern Kosovo[J]. *Geoderma*, 2011, 161(1-2): 63-73.
- [6] 陈岩, 季宏兵, 朱先芳, 等. 北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边

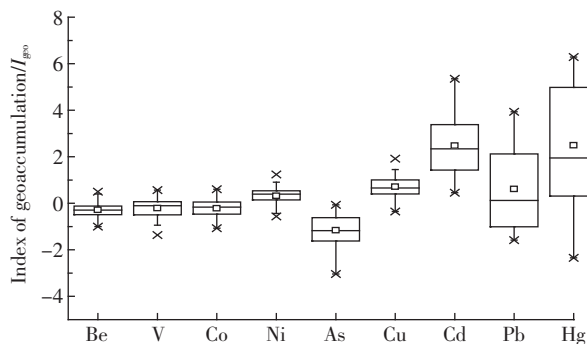


图8 金矿区所有样品中9种重金属元素的地累积指数

Figure 8 Index of geoaccumulation (I_{geo}) of 9 heavy metals in all samples of gold mine

- 土壤重金属形态分析和潜在风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2142-2151.
- CHEN Yan, JI Hong-bing, ZHU Xian-fang, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in soils around the gold mine of Detiangou-Qifengcha, Beijing City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2142-2151.
- [7] Lim H S, Lee J S, Chon H T, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea[J]. *Geochemical Exploration*, 2008, 96:223-230.
- [8] Kierczak J, Potysz A, Pietranik A, et al. Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (South-western Poland)[J]. *Geochemical Exploration*, 2013, 124:183-194.
- [9] Šajn R, Halamić J, Peh Z, et al. Assessment of the natural and anthropogenic sources of chemical elements in alluvial soils from the Drava River using multivariate statistical methods[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 110:278-289.
- [10] Bakis R, Tuncan A. An investigation of heavy metal and migration through groundwater from the landfill area of Eskisehir in Turkey[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 176(1-4):87-98.
- [11] Lambrechts T, Couder E, Bernal M P, et al. Assessment of heavy metal bioavailability in contaminated soils from a former mining area (La Unión, Spain) using a Rhizospheric test[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2011, 217(1-4):333-346.
- [12] Mahanta M J, Bhattacharyya K G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 173:221-240.
- [13] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114:313-324.
- [14] Li X D, Lee S L, Wong S C, et al. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129:113-124.
- [15] LUO Wei, WANG Tie-yu, LU Yong-Long, et al. Landscape ecology of the Guanting Reservoir, Beijing, China: Multivariate and geostatistical analyses of metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 146:567-576.
- [16] Lado L R, Hengl T, Reuter H I. Heavy metals in European soils: A geo-statistical analysis of the FOREGS Geochemical database[J]. *Geoderma*, 2008, 148:189-199.
- [17] Davis H T, Aelion C M, McDermott S, et al. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157:2378-2385.
- [18] 廖海军. 北京市密云水库上游土壤重金属污染调查评价[J]. 城市地质, 2007, 2(3):31-34.
- LIAO Hai-jun. Investigation and assessment of pollution of heavy metals in the soil of the upstream area of Miyun Reservoir, Beijing[J]. *City Geology*, 2007, 2(3):31-34.
- [19] 黄兴星, 朱先芳, 唐磊, 等. 北京市密云水库上游金铁矿区土壤重金属污染特征及对比研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6):1520-1528.
- HUANG Xing-xing, ZHU Xian-fang, TANG Lei, et al. Pollution characteristics and their comparative study of heavy metals in the gold and iron mine soil of the upstream area of Miyun Reservoir, Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6):1520-1528.
- [20] 高彦鑫, 冯金国, 唐磊, 等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(5):1707-1717.
- GAO Yan-xin, FENG Jin-guo, TANG Lei, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun reservoir upstream[J]. *Environment Science*, 2012, 33(5):1707-1717.
- [21] HAN Yong-ming, DU Pei-xuan, CAO Jun-ji, et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 355:176-186.
- [22] LI Jin-ling, HE Ming, HAN Wei, et al. Analysis and assessment on heavy metal sources in the coastal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164:976-981.
- [23] 滕彦国, 庾先国, 倪师军, 等. 攀枝花工矿区土壤重金属人为污染的富集因子分析[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1):13-16.
- TENG Yan-guo, TUO Xian-guo, NI Shi-jun, et al. Application of an enrichment factor in determining anthropogenic pollution of heavy metal in topsoil[J]. *Soil and Environmental Science*, 2002, 11(1):13-16.
- [24] Bergamaschi L, Rizzio E, Valcuvia M G, et al. Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120(1):137-44.
- [25] DING Huai-jian, JI Hong-bing. Application of chemometric methods to analyze the distribution and chemical fraction patterns of metals in sediment from a metropolitan river[J]. *Environmental Earth Science*, 2010, 61:641-657.
- [26] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39:611-627.
- [27] 胡恭任, 于瑞莲. 应用地积累指数法和富集因子法评价 324 国道塘头段两侧土壤的重金属污染[J]. 中国矿业, 2008, 17(4):47-51.
- HU Gong-ren, YU Rui-lian. Application of index of geo-accumulation and enrichment factor in assessment of heavy metal contamination in soil of Tangtou section on No. 324 main roads [J]. *China Mining*, 2008, 17(4):47-51.
- [28] Loska K. Metal contamination of farming soils affected by industry[J]. *Environment International*, 2004, 30:159-165.
- [29] Jiménez-Rodríguez A M, Durán-Barrantes M M, Borja R, et al. Heavy metals removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulfide and effluent from anaerobic treatment: Effect of pH[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165:759-765.
- [30] 贾木欣, 孙传尧. 几种硅酸盐矿物对金属离子吸附特性的研究[J]. 矿冶, 2001, 10(3):25-30.
- JIA Mu-xin, SUN Chuan-yao. Study on adsorption behavior of metal ions on some silicate minerals[J]. *Mining & Metallurgy*, 2001, 10(3):25-30.
- [31] 李红中, 杨志军, 古志宏, 等. 环境矿物材料长石修复水体中重金属污染研究的进展及意义[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2007, 28(4):35-41.

- LI Hong-zhong, YANG Zhi-jun, GU Zhi-hong, et al. The progression and significance of the study on environmental mineral material renovating the heavy metal ion pollution in the water body[J]. *Journal of the Graduates Sun Yat-sen University(Natural Sciences, Medicine)*, 2007, 28(4):35-41.
- [32] 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.
- CNEMC(China national environmental monitoring centre). The background values of Chinese soils[M]. Beijing: Environmental Science Press of China, 1990.
- [33] 张成渝, 张鑫, 常祖峰. 小秦岭金矿带混汞提金法中的汞污染及对策研究[J]. 地质灾害与环境保护, 1999, 10(2):18-23.
- ZHANG Cheng-yu, ZHANG Xin, CHANG Zu-feng. Mercury pollution of gold-extracting from gold-mercury compound in Henan province Xiaozhiling gold mineral belt[J]. *Geological Hazards and Environment Preservation*, 1999, 10(2):18-23.
- [34] 高赞东, 廖海军. 密云水库上游土壤重金属污染调查评价[J]. 中国环保产业, 2007, 8:23-26.
- GAO Zan-dong, LIAO Hai-jun. Investigation and assessment on pollution of soil heavy metals in up-stream of Miyun Reservoir[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2007, 8:23-26.
- [35] LUO Xiao-san, YU Shen, LI Xiang-dong. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159:1317-1326.
- [36] 王鸣宇, 张雷, 秦延文, 等. 湘江表层沉积物重金属的赋存形态及其环境影响因子分析[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11):2447-2458.
- WANG Ming-yu, ZHANG Lei, QIN Yan-wen, et al. Speciation of heavy metals in sediments from Xiang River and analysis of their environmental fractions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(11):2447-2458.
- [37] 方涛, 刘剑彤, 张晓华, 等. 河湖沉积物中酸挥发性硫化物对重金属吸附及释放的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3):324-329.
- FANG Tao, LIU Jian-tong, ZHANG Xiao-hua, et al. Influence of acid-volatile sulfides on adsorption and release of heavy metals in lake and river sediments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(3):324-329.
- [38] 陈景辉, 卢新卫, 翟萌. 西安城市路边土壤重金属来源与潜在风险[J]. 应用生态学报, 2011, 22(7):1810-1816.
- CHEN Jing-hui, LU Xin-wei, ZHAI Meng. Sources and potential risk of heavy metals in roadside soils of Xi'an City[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(7):1810-1816.
- [39] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖, 等. 南京城市土壤重金属含量及其影响因素[J]. 应用生态学报, 2004, 15(1):123-126.
- LU Ying, GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin, et al. Heavy metal concentration in Nanjing urban soils and their affecting factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(1):123-126.
- [40] 杨净, 王宁. 夹皮沟金矿开采区土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):595-600.
- YANG Jing, WANG Ning. Assessment of potential ecological risk of heavy metals in soils from Jia Pi-gou gold mine area, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):595-600.
- [41] Boamponsem L K, Adam J I, Dampare S B, et al. Assessment of atmospheric heavy metal deposition in the Tarkwa gold mining area of Ghana using epiphytic lichens[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, 268:1492-1501.
- [42] 徐友宁, 柯海玲, 赵阿宁, 等. 小秦岭某金矿区农田土壤重金属污染评价[J]. 土壤通报, 2007, 38(4):732-736.
- XU You-ning, KE Hai-ling, ZHAO A-ning. Assessment of heavy metals contamination of farmland soils in some gold mining area of Xiaozhiling[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(4):732-736.