

罗浪, 刘明学, 董发勤, 等. 某多金属矿周围牧区土壤重金属形态及环境风险评测[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8): 1523–1531.

LUO Lang, LIU Ming-xue, DONG Fa-qin, et al. Speciation distribution characteristics of heavy metals in soil of multi-metal mining pastoral area and pollution assessment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(8): 1523–1531.

某多金属矿周围牧区土壤重金属形态及环境风险评测

罗浪¹, 刘明学^{1,2*}, 董发勤², 向莎¹, 张格格¹, 宗美荣², 杨刚¹, 张倩¹,
张伟²

(1.西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2.固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要:采集某多金属矿周围牧区土壤样品, 分析土壤中含量相对较高的 Cr、Cu、Ni、Pb、Sr、Zn 的赋存形态, 采用污染负荷指数法 (PLI)、内梅罗综合指数法、风险评价编码法 (RAC) 和聚类分析比较探讨该矿区周围土壤重金属污染程度。结果表明, 该区域土壤中大部分重金属含量都超过了对照土壤背景值。PLI 与内梅罗综合指数法分析显示, 该矿区周围土壤处于被污染状态, 重金属元素污染程度顺序为 Zn>Cu>Ni>Cr>Sr>Pb。赋存形态分析表明, 重金属的主要形态是残渣态, 其中 Sr 的可交换态 (4.99%~42.11%) 和碳酸盐结合态 (4.05%~41.10%) 所占百分比最高, Cu 和 Ni 的有机结合态明显高于其他元素。RAC 结果显示 Sr 处于高风险, Cu、Ni、Pb 和 Zn 基本处于中低风险, Cr 基本处于无风险等级。重金属非残渣态聚类分析结果表明, 该区域土壤中重金属非残渣态可分为两个集群, 分别是 Ni、Pb、Cu、Cr 以及 Zn、Sr, 其中 Sr 和 Zn 环境污染风险最大。以上结果表明该地区已受到一定程度的污染, 并且存在继续污染的风险, 应该加强该地区金属矿开采和尾矿的管理和监督。

关键词:土壤; 重金属; 赋存形态; 污染负荷指数法 (PLI); 内梅罗综合指数法; 风险评估编码法 (RAC); 聚类分析

中图分类号: X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2016)08-1523-09 doi:10.11654/jaes.2016-0492

Speciation distribution characteristics of heavy metals in soil of multi-metal mining pastoral area and pollution assessment

LUO Lang¹, LIU Ming-xue^{1,2*}, DONG Fa-qin², XIANG Sha¹, ZHANG Ge-ge¹, ZONG Mei-rong², YANG Gang¹, ZHANG Qian¹, ZHANG Wei²
(1.School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2.Key Laboratory of Waste Solid Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Mianyang 621010, China)

Abstract: Mining and tailings may bring impacts on surrounding environment, one of which is heavy metal pollution. The analysis of heavy metal speciation and distribution can provide scientific basis for control, management and remediation of soil pollutants. The total and extractable contents of heavy metals (Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn) in soil samples collected around a multi-metal mining area were measured and the degree of heavy metal pollution was evaluated with pollution load index (PLI), Nemerow index method and risk assessment code (RAC) in this research. The results showed that the total contents of most measured heavy metals were higher than the background values of soil. The PLI results indicated that the soil around the mining area was in the middle pollution level and the degree order of heavy metal pollution was Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Sr. Furthermore, the occurrence state of measured heavy metals showed that the main chemical speciation was residual fraction in these soil samples. The exchangeable fraction (4.99%~42.11%) and carbonate fraction (4.05%~41.10%) of Sr were the highest, while the organic fractions for Cu and Ni were obviously higher than that of other elements. The RAC results indicated that Sr

收稿日期: 2016-04-12

基金项目: 国家 973 项目 (2014CB846003); 国家自然科学基金项目 (41272371)

作者简介: 罗浪 (1990—), 男, 四川宜宾人, 硕士研究生, 从事环境微生物与重金属作用机理研究。

* 通信作者: 刘明学 E-mail: dragonlmx@126.com

was in high ecological risk; Cu, Ni, Pb and Zn were in a substantially low risk, while Cr showed no risk. Cluster analysis (CA) showed that the non-residual fractions for measured heavy metals in soil samples could be revealed as two clusters: Ni, Pb, Cu and Cr, Sr and Zn. Sr and Zn in the measured heavy metals were the most risk elements to environmental pollution. The above results suggested that this region has been contaminated to varied extents, and there exists further pollution risk. So, the management and supervision of multi-metal mining and tailing in this region should be strengthened.

Keywords: soil; heavy metal; speciation; pollution load index (PLI); nemerow index method; risk assessment coding method (RAC); cluster analysis (CA)

矿物的开采以及冶炼活动都会造成矿区及其周边环境土壤中重金属的累积^[1-2]。土壤重金属污染物比较稳定,重金属浓度会成千倍的增加,且会随着食物链影响人类健康^[3]。有许多学者研究表明,土壤中重金属对环境的生物效应与环境污染不仅仅与其总含量有关,更大程度上与其不同形态有关^[4-7];重金属的毒性和自然界的迁移转化过程直接受到重金属不同形态的影响^[8]。土壤中重金属形态分布又受到重金属总量及来源、土壤性质、pH值和氧化还原电位(Eh)、阳离子交换量(CEC)、有机质、土壤微生物和作物栽培等诸多因素的影响^[9]。

随着中国采矿业不断发展,一系列土壤中重金属污染环境不断出现。虽然土壤重金属总含量能一定程度上表征土壤污染程度,但土壤重金属的化学形态分布能更准确反映土壤重金属在生物有效性和迁移能力方面的影响^[10]。该矿区矿产资源丰富,其中金属矿产包括铜矿、锌矿、镍矿等矿带区。基于此,本研究以某多金属矿周围牧区土壤为对象,研究其土壤重金属总量和赋存形态分布,通过对比多种土壤重金属污染评价方法^[11],利用污染负荷指数法(PLI)、内梅罗综合指数法、风险评估编码法(RAC)和主成分分析(PCA)对其污染状况进行评价,以期对某多金属矿周围牧区土壤环境的保护和治理提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

2014年8月,采集某地金属矿采矿区、浸矿区周围500 m内的表层土壤共14个样品。按照包围采矿区和浸矿区设置采样点,其中环绕采矿坑周围采样8个(znt14-1-1至znt14-5-2),出矿到浸矿沿途采样6个(ynt14-07至ynt14-18),选取采矿区和浸矿区以外无污染采样点ynt14-02为对照点(图1)。采样用四分法取四分之一,为500~1000 g。详细记录采样点环境状况,所有样品保存在密封的塑料封口袋中。土壤样品在室温下自然晾干,研磨后过100目尼龙筛备用。

1.2 样品测定分析

1.2.1 重金属总量测定

准确称取0.200 0 g试样于50 mL聚四氟乙烯坩埚中,加10 mL HCl,低温(150 ℃)加热,待蒸发至约3 mL,稍冷后加入5 mL HNO₃、5 mL HF、3 mL HClO₄,加盖,中温(250 ℃)加热。消解完成后(视消解情况,可补加3 mL HNO₃、3 mL HF、1 mL HClO₄,重复以上消解过程),取下坩埚稍冷,加入1 mL HNO₃液和少量超纯水,溶解,定容50 mL,待测。

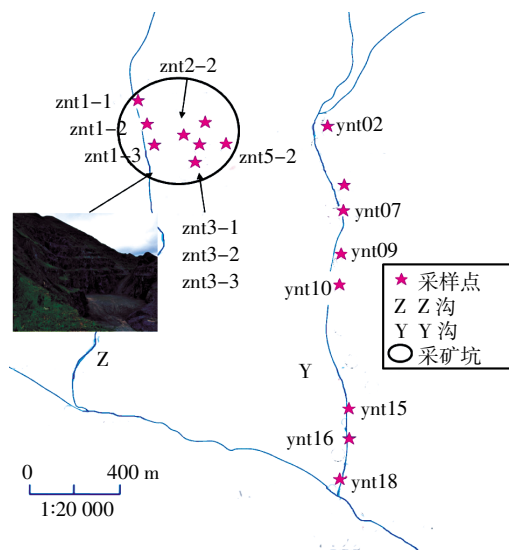


图1 研究区域及采样点位置

Figure 1 Schematic map of the studied area and sampling point

1.2.2 重金属各形态分级提取分析

以 Tessier 等^[12]的方法为基础的五步连续萃取法,具体操作如下:(1)准确称取土壤样品2.000 0 g,并做空白样组,装入带盖50 mL聚乙烯离心管中。可交换态,用16 mL 1 mol·L⁻¹ MgCl₂ (pH=7.0)提取液,室温振荡提取1 h,4000 r·min⁻¹下离心后,收集上清液,并用超纯水重复清洗残渣,离心收集上清液,定容于50 mL容量瓶,过滤待测。(2)碳酸盐结合态,在上一态残渣中加入16 mL 1 mol·L⁻¹ NaAc-HAc (pH=5.0),室温振荡8 h,4000 r·min⁻¹下离心后,同步步骤(1)定容50

mL,待测。(3)铁锰氧化物结合态,在上一态残渣中加入 40 mL $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 96°C 水浴并振荡 4 h,离心后,同上述步骤定容 100 mL,待测。(4)有机结合态,向上一态残渣中加 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液 6 mL 和 30%的 H_2O_2 (用 HNO_3 调节 $\text{pH}=2.0$) 10 mL, 85°C 偶尔振荡 2 h,再加入 5 mL H_2O_2 (30%, $\text{pH}=2.0$), 85°C 间隙振荡 3 h,冷却至室温,加入 $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 10 mL,振荡 0.5 h 后用前述方法离心分离,清洗后定容 100 mL,待测。(5)残渣态,重金属总量减去前 4 种形态之和。重金属元素各形态用 ICP(ICAP6500)测定。为保证分析结果的准确性,实验分析过程中测试了水系沉积物标准参考样品 GBW 07309(GSD-9)中重金属元素的含量,各元素的分析误差在 5%范围之内。

1.2.3 土壤 pH 值测定

土壤 pH 值采用电位法(水土比为 5 mL:1 g)测定。

1.3 数据处理分析

1.3.1 污染负荷指数法

污染负荷指数法(Pollution load index, PLI)能够直观地反映重金属对污染的影响程度以及在空间、时间上的变化趋势,方便应用比较^[13]。污染负荷指数评价模式如下:

单污染系数 $CF_i = C_i / C_{0i}$

点污染负荷指数 $PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \cdots \times CF_n}$

区域污染负荷指数 $PLI_{\text{区}} = \sqrt[m]{PLI_1 \times PLI_2 \times \cdots \times PLI_m}$

式中: C_i 为重金属元素 i 的实测值 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_{0i} 为重金属元素 i 的背景值(本文为对照区域元素含量), $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; n 为评价重金属元素的种类; m 为评价区域采样点的个数。

当 $PLI < 1$ 时,无污染;当 $1 \leq PLI < 2$,轻污染;当 $2 \leq PLI < 3$,中等污染;当 $PLI \geq 3$,强污染。

1.3.2 内梅罗综合指数法

当调查区域土壤环境同时被多种重金属元素污染时,综合污染评价采用兼顾单元素污染指数平均值和最大值的内梅罗综合污染指数法^[14]。该方法计算公式为: $P_i = C_i / S_i$ ($CF_i = P_i$, P_i 为单因子质量指数, C_i 、 S_i 分别指调查重金属实测和背景浓度)

$P_{\text{综合}} = \sqrt{[(\bar{P}_i)^2 + [\max(P_i)]^2] / 2}$

式中: $P_{\text{综合}}$ 为土壤综合污染指数; $\bar{P}_i$ 为土壤中各污染物的指数平均值; $\max(P_i)$ 为土壤中单项污染物的最大污染指数。

$P_{\text{综合}} \leq 0.7$ 为非污染; $0.7 < P_{\text{综合}} \leq 1$ 为警戒线; $1 < P_{\text{综合}} \leq 2$ 为轻度污染; $2 < P_{\text{综合}} \leq 3$ 为中度污染; $P_{\text{综合}} > 3$ 为重

污染。

1.3.3 RAC 风险评价

风险评估编码法(RAC)是通过土壤重金属形态中可交换态和碳酸盐结合态在重金属总量中所占的比例来评价其潜在环境风险的高低^[14]。具体风险标准如表 1 所示。

表 1 RAC 评断标准

Table 1 Evaluation standard of RAC

级别	RAC 值	风险程度
1	<1%	无风险
2	1%~10%	低风险
3	11%~30%	中等风险
4	31%~35%	高风险
5	36%~50%	极高风险

1.3.4 聚类分析和相关性分析

采用统计软件 SPSS 19.0, 其他制图采用 Origin 9.0、Excel 软件。

2 结果分析

2.1 重金属含量分布特征

本研究分析了 Cr、Cu、Ni、Pb、Sr、Zn 六种元素,各采样点重金属含量如表 2 所示。所调查土壤中, Zn 含量最高,其平均含量达 $331.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 大约是对照区域土壤元素背景值的 4 倍, Cr、Cu、Ni 的含量分别是对照区域土壤元素背景值的 1.42、3.78、1.71 倍,表明重金属呈现累积性。在采矿区矿坑内的采样点 ynt14-2-2 和 ynt14-3-2 表层土壤中的重金属含量明显高于矿坑周围表层土壤,并且在浸矿区沿途土壤中的含量呈逐渐降低的趋势,说明采矿和浸矿对土壤环境都造成了累积性的污染。

从调查区域土壤中重金属含量的最大值和最小值来看,变化范围高达 2~58 倍,其中 Zn 含量的变化最大,最大值与最小值差距达到了 57 倍,其次是 Cu, 达到 32 倍, Ni 为 19 倍, 主要是由于该地区矿渣中 3 种元素含量较高所造成的^[15]。Cr、Pb 含量变化范围较小,说明这两种元素受到外界干扰较小。根据《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995), 重金属 Cr、Cu、Ni 和 Pb 平均含量都低于二级国标值,但是 Zn 的含量超出了二级国标值,对环境存在污染的危害。

2.2 相关性分析

各种金属之间存在相互伴生关系,胡旭刚等^[15]对该矿区矿物中石英、方解石和黄铁矿中金属含量分析

表 2 各采样点重金属含量分布

Table 2 The distribution of heavy metal concentration in the soil samples of studied areas

采样点	重金属含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$						pH 值
	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn	
ynt14-02	55.79	24.66	29.62	34.46	117.19	85.14	6.89
ynt14-07	93.27	211.55	50.44	29.33	141.26	312.00	6.98
ynt14-09	53.44	77.51	41.96	32.01	160.64	157.99	6.73
ynt14-10	47.71	35.55	25.81	31.45	110.74	91.63	7.06
ynt14-15	59.62	30.65	28.94	26.11	131.02	103.00	7.02
ynt14-16	33.58	12.64	14.48	27.29	165.14	46.37	7.02
ynt14-18	45.03	33.65	39.26	30.23	140.80	187.82	9.98
znt14-1-1	55.81	29.22	30.45	23.51	106.41	130.70	6.97
znt14-1-2	49.30	28.86	18.57	26.95	116.90	126.72	6.90
znt14-1-3	56.82	28.24	24.49	30.95	113.89	133.68	6.93
znt14-2-2	215.54	345.24	297.04	56.49	161.01	2 689.39	6.77
znt14-3-1	48.83	30.18	25.60	21.51	133.64	107.10	7.07
znt14-3-2	211.74	422.12	75.83	42.86	262.90	430.53	7.25
znt14-3-3	66.23	66.51	34.85	39.19	137.54	284.85	7.08
znt14-5-2	97.87	20.25	22.19	45.91	118.42	88.38	6.95
最大值	215.54	422.12	297.04	56.49	262.9	2 689.39	7.25
最小值	33.58	12.64	14.48	21.51	106.41	46.37	6.73
均值	79.37	93.12	50.63	33.22	141.17	331.69	6.97
标准差	57.05	128.28	69.8	9.35	38.64	660.38	0.12
全国土壤元素背景值	61	22.6	26.9	26	167	72.4	—
地区对照值	55.79	24.66	29.62	34.46	117.19	85.14	—
二级国标值	250	100	60	350	—	300	—

表明,黄铁矿中含有大量的 Cr、Ni、Sr、Zn,其中 Ni 和 Zn 的含量大于 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明该区域土壤中 Ni 和 Zn 相对较高,并且两者之间呈显著正相关关系,即其可能有着相同的矿物来源。由表 3 可以看出,该地区土壤中所调查的大部分重金属元素与 pH 值呈很小的负相关关系,表明研究区域重金属受到环境 pH 影

响较小。Cr 与其他几种元素之间存在显著的正相关关系,Cu 与其他元素也存在显著的正相关关系,说明上述元素有着共同的污染来源或者是受到了共同的人为影响^[16]。

2.3 主成分分析

主成分分析是将土壤中污染物重金属的信息进行集中和提取,从而确认重金属污染来源的一种方法^[17-19]。从表 4 以及图 2 中可以看出,有 2 个主成分的特征值(Eigenvalue)超过了 1.0,其累积方差(Cumulative variance)达到 91.53%,足以提供数据的结构变化。其中第一主成分因子包括 Ni、Zn 和 Pb,与相关性分析结果相符,Ni 与 Zn 和 Pb 呈显著正相关关系,据此推断 Ni、Zn 和 Pb 受到了相同矿物来源的影响;第二主成分代表 Cr、Cu 和 Sr,与相关性分析结果相符,Sr 与 Cr 和 Cu 呈显著的正相关关系,可推断 Cr、Cu 和 Sr 受到相同人为因素的影响较大。

2.4 重金属污染负荷指数法与内梅罗综合指数法分析

从表 5 中可以得出,研究区域内土壤重金属污染负荷指数(PLI)均值为 1.69,污染等级为轻污染,区域

表 3 某多金属矿周围区域土壤重金属含量与 pH 值的相关系数

Table 3 Correlation coefficients of heavy metals and pH in a multi-metal mining area soil

因素	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn	pH
Cr	1						
Cu	0.938**	1					
Ni	0.777**	0.698**	1				
Pb	0.797**	0.628*	0.734**	1			
Sr	0.680**	0.788**	0.304	0.375	1		
Zn	0.744**	0.654**	0.995**	0.728**	0.249	1	
pH	-0.196	-0.141	-0.431	-0.413	0.062	-0.419	1

注:** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关;* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 4 调查区域重金属主成分分析

Table 4 Factor analysis for the heavy metals in the surface sediments of study soil

项目	PC1	PC2
Cr	0.687	0.691
Cu	0.536	0.809
Ni	0.952	0.218
Pb	0.795	0.335
Sr	0.071	0.971
Zn	0.964	0.158
Eigenvalue	3.232	2.260
Total variance/%	53.866	37.664
Cumulative variance/%	53.866	91.530

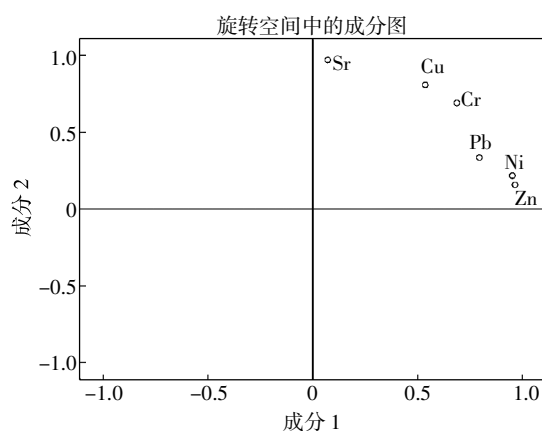


图 2 土壤重金属主成分分析载荷图

Figure 2 The principal component analysis loading plot of the studied metal in the soil

内大部分土壤都处于轻污染程度,只有 ynt14-16 和 ynt14-1-3 两个采样点处于无污染水平,而 ynt14-2-2 和 ynt14-3-2 的污染程度为强污染。主要原因在于两采样点处于采矿坑内,土壤中重金属含量比较高。同时内罗梅综合指数法得出调查区域内中轻度污染所占比例较大,且都处于被污染状态,重度污染区域与土壤重金属污染负荷指数分析结果相符。根据各重金属的 CF 均值及单因子质量指数(P_i)可以看出,其污染顺序为 $Zn>Cu>Ni>Cr>Sr>Pb$ 。区域的 PLI 为 1.36,处于轻污染程度,表明整个研究区域已经受到 6 种重金属的污染,应该引起相关部门的注意。

2.5 土壤重金属形态分析

从图 3 可以看出,Cr、Cu、Ni、Pb、Sr 和 Zn 在土壤中主要存在形态是残渣态,其中 Sr 元素(包括对照区域)可交换态占土壤中 Sr 总量的比例最高(4.99%~42.11%),相对其他元素而言,Sr 在土壤中更容易迁移、被动植物所吸收和具有更高的生物有效性。在多数采样点 Sr 除残渣态外的其余 4 个形态的综合含量都超过总量的 50%,其中在 ynt14-16 样点 Sr 碳酸盐结合态百分比达到了 41.10%。因为 Sr 与 Ca、Mg、Ba 等元素同属 IIA 族,离子半径与 Ca^{2+} 相近,所以常在碳酸盐矿物中置换 Ca 的位置^[20]。Pb 与其他几种元素不同,其残渣态含量百分比基本在 90%,说明该区域内土壤中 Pb 的迁移性比较小,生物利用性低,对周边环境影响弱。

表 5 各重金属最高污染系数及污染负荷指数和内梅罗综合指数

Table 5 Pollution load indices and Nemerow index method of heavy metal

采样点	CF						PLI	污染程度	PLI _{max}	内梅罗综合指数	污染程度
	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn					
ynt14-07	1.67	8.58	1.70	0.85	1.21	3.66	2.12	中污染	1.36	6.26	重污染
ynt14-09	0.96	3.14	1.42	0.93	1.37	1.86	1.47	轻污染		2.70	中度污染
ynt14-10	0.86	1.44	0.87	0.91	0.94	1.08	1.00	轻污染		1.84	轻度污染
ynt14-15	1.07	1.24	0.98	0.76	1.12	1.21	1.05	轻污染		1.76	轻度污染
ynt14-16	0.60	0.51	0.49	0.79	1.41	0.54	0.67	无污染		1.83	轻度污染
ynt14-18	0.81	1.36	1.33	0.88	1.20	2.21	1.23	轻污染		2.19	中度污染
znt14-1-1	1.00	1.18	1.03	0.68	0.91	1.54	1.02	轻污染		1.88	轻度污染
znt14-1-2	1.02	1.15	0.83	0.90	0.97	1.57	1.05	轻污染		1.89	轻度污染
znt14-1-3	0.88	1.17	0.63	0.78	1.00	1.49	0.95	无污染		1.86	轻度污染
znt14-2-2	3.86	14.00	10.03	1.64	1.37	31.59	5.81	强污染		22.39	重污染
znt14-3-1	0.88	1.22	0.86	0.62	1.14	1.26	0.97	无污染		1.77	轻度污染
znt14-3-2	3.80	17.12	2.56	1.24	2.24	5.06	3.65	强污染		12.2	重污染
znt14-3-3	1.19	2.70	1.18	1.14	1.17	3.35	1.60	轻污染		2.82	中度污染
znt14-5-2	1.75	0.82	0.75	1.33	1.01	1.04	1.07	轻污染		1.97	轻度污染
均值	1.45	3.97	1.76	0.96	1.22	4.10	1.69	轻污染			

重金属在土壤中迁移转化很大程度上受到有机质的影响,重金属元素通过与土壤有机质生成络合物从而影响土壤中重金属的生物有效性以及迁移转化规律^[21]。从图3可以看出,Cu和Ni的有机结合态所占比例(4.72%~41.30%,0.64%~33.92%)明显高于其他元素,说明Cu和Ni更容易形成高稳定有机铜化合物和有机镍化合物。其中Cu在土壤中的流动性在很大程度上受到 Cu^{2+} 对于水溶性有机配位体高亲和力的影响,如果这种亲和力增加,Cu在土壤中的流动性就会相应加强^[22]。

从6种元素形态整体分析上看,除了Sr形态出

现特殊分布,其他元素的各形态百分比分布顺序是:残渣态>有机结合态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态。

2.6 风险评估编码法分析

由图4可知,Cr各采样点基本上处于无风险等级,Cu、Ni、Pb基本上处于低风险,但大部分采样点的Zn和Sr处于中高风险等级,说明Zn和Sr对该地区环境污染风险最大。各采样点Cr、Cu、Ni、Pb、Sr和Zn的RAC均值分别为0.48%、3.72%、4.88%、1.93%、35.80%和10.70%,根据评价标准,这几种金属元素生态风险等级由低到高的顺序为:Cr<Pb<Cu<Ni<Zn<Sr。

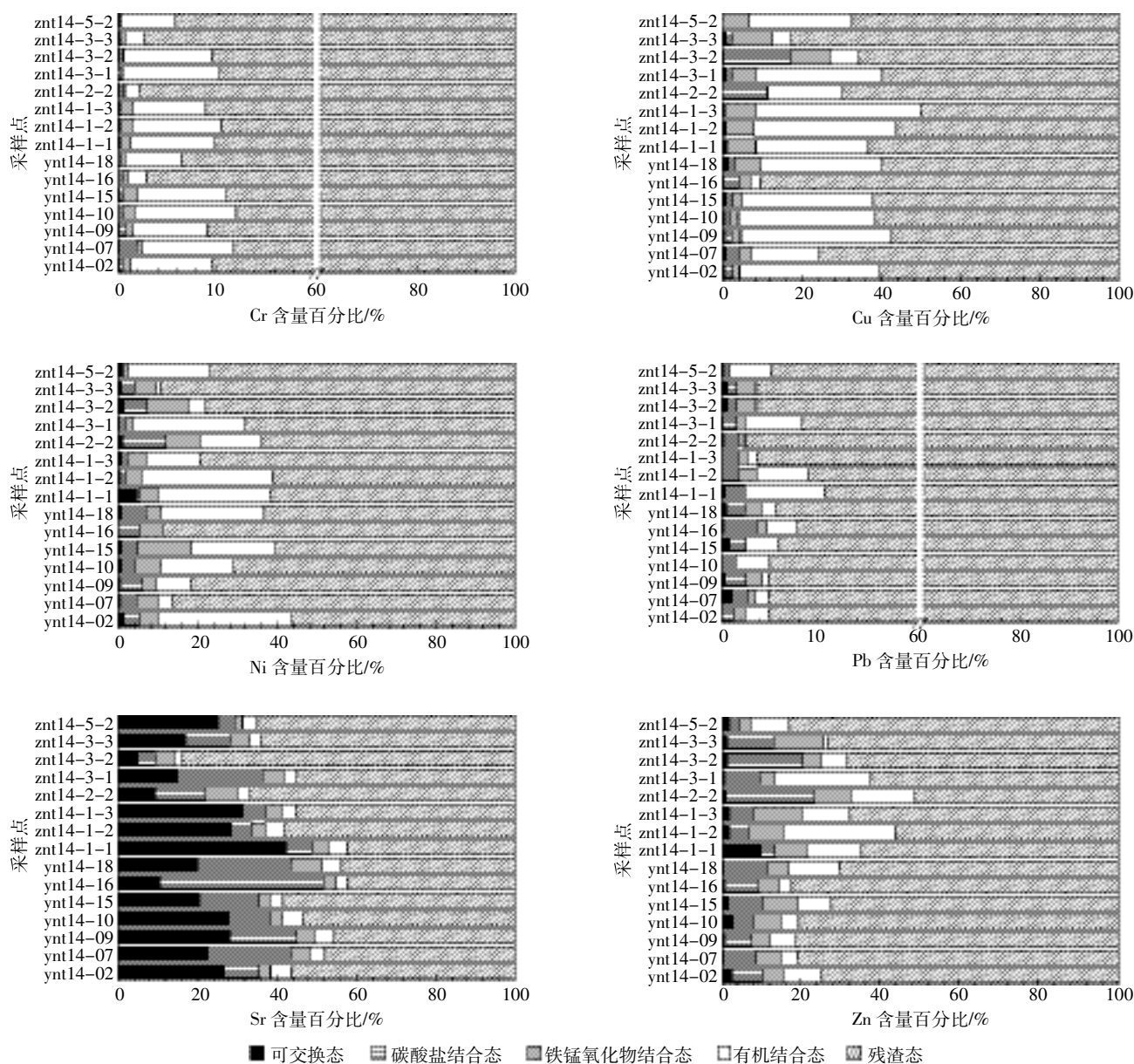


图3 调查区域土壤中Cr、Cu、Ni、Pb、Sr和Zn形态分布

Figure 3 Percentage of each heavy metal element removed in each step of the sequential extraction procedure applied for studied area

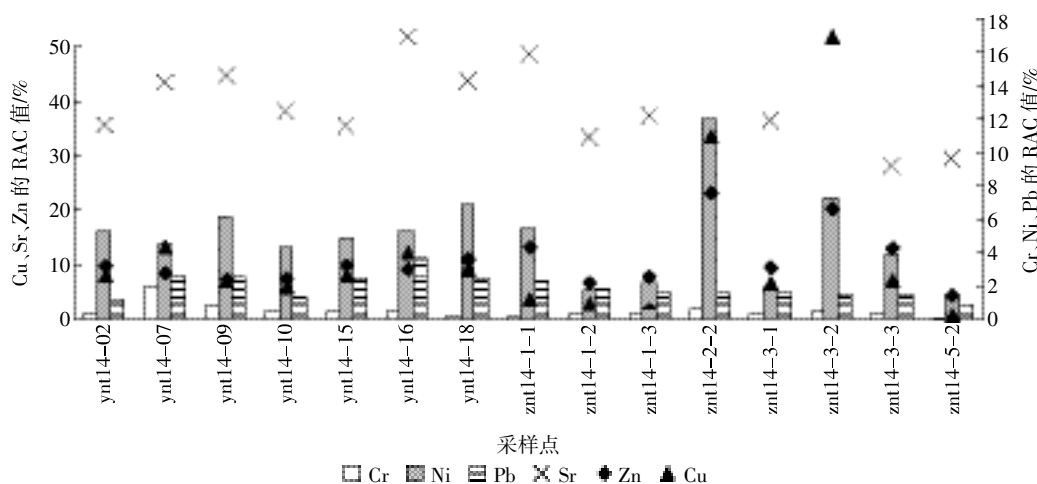


图 4 研究区域土壤中 Cr、Cu、Ni、Pb、Sr 和 Zn 的 RAC 状况

Figure 4 The RAC status of Cr, Cu, Ni, Pb, Sr and Zn in the studied soil

2.7 非残渣态聚类分析

重金属造成对环境直接和潜在的危害主要取决于非残渣态百分含量^[23-24],非残渣态含量聚类分析之前,变量进行 z-scores 标准化,继而进行相似性Euclidean 距离计算,在标准数据上进行分层聚类分析。聚类分析结果如图 5 所示。土壤中重金属非残渣态可分为 2 个集群:第一集群为 Cr、Ni、Pb 和 Cu,代表人为污染重金属来源,非残渣态含量较低即生物利用度和毒性较小;第二集群是 Sr 和 Zn,形态分析中此两种元素非残渣态含量较高,可能主要源于当地土壤或人为引入的重金属。这与 RAC 评测的结果相符,Sr 和 Zn 环境污染风险最大。

3 讨论

本文重金属污染负荷指数法和内梅罗综合指数法与风险评估编码法的评价结果,除个别重金属元素

污染程度有较大差异外,其他重金属污染风险基本相符,都处于轻度污染水平,分析原因如下:

一方面是由于当外源重金属污染源进入土壤时,重金属最初都是以不稳定状态存在,但随着污染物沉积时间的加长,最后形成沉淀物质^[25]。同时由于时间和环境因素,土壤中各重金属形态会发生转换,含量也各不相同,风险等级相应发生变化^[26-31]。

另一方面运用重金属赋存形态与重金属总含量来评价环境污染风险还存在许多问题。PLI 和单因子质量指数评价污染区域重金属元素污染程度顺序为 $Zn > Cu > Ni > Cr > Sr > Pb$,而 RAC 评价的重金属元素污染风险顺序为 $Sr > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr$ 。两者的结论差异分明。首先,对于 Sr 的 PLI 和单因子质量指数评价为轻度污染,而 RAC 为污染高风险。Sr 是比较活泼的阳性金属,自然界中主要是以菱锶矿($SrCO_3$)和天青石($SrSO_4$)的形式存在,Sr 在酸性氧化的土壤环境中稳定性不高,容易大量流失^[32];Sr 也是人体骨骼和牙齿的正常组成部分,毒性较低,即使生物有效态浓度较高,对人体造成的毒害效应亦有限。其次,笔者认为可能是这两种方法在评价污染风险的角度和依据的判别原则上有所不同而导致。RAC 所强调的是金属元素对环境威胁较大的赋存形态占总量的比例,因为该方法是基于重金属赋存形态对生物效应以及毒性影响,而没有考虑该金属总量影响;相对而言,内梅罗综合指数法和 PLI 强调的是多种重金属对污染的影响程度以及重金属在时间、空间上的变化趋势,并不能反映重金属的生物可利用性和化学活性,且没有考虑不同污染源所引起的背景差别。正因为如此,才会出现两种方法评价结果的不一致。因此在进行土壤重金

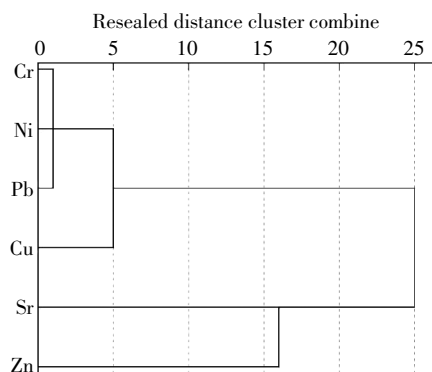


图 5 土壤中重金属非残渣态聚类分析

Figure 5 Cluster analysis of selected metals of non-residual fractions in the soil samples

属环境风险评估时,不仅要考虑重金属元素含量和形态分布,还需要对于不同方法出现不同评价结果进行综合集成和合理评判^[33]。李如忠等^[27]对矿业城市铜陵市惠溪河滨岸带土壤、黄莹等^[34]对小清河表层沉积物以及李如忠等^[33]对典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态运用风险评价编码法、潜在生态风险指数法和平均沉积物质量基准系数法进行风险评估,得出结果出现差异并与本文相似,但上述文献经综合考虑后仍采用重金属总量进行评价得出可靠结果。相对本研究而言,从上述重金属含量分布和形态风险分析中,调查区域位于采矿区周围,土壤重金属形态主要为残渣态,对环境污染的贡献较大;其次,截至目前为止,国内对土壤重金属形态风险评价尚没有统一的标准和限定^[27],与此同时,国内对矿山周围土壤以及农业地区土壤基本都是运用重金属总量进行污染评价^[4,6,12,28,30,32]。正因为上述原因,本文仍采用重金属总量进行污染程度分析,同时利用形态含量进行风险等级评价,为总量评测提供辅助。

4 结论

(1)某多金属矿周围牧区土壤中,除 Pb 以外,其他元素含量均超过了区域对照土壤含量值。重金属污染负荷指数法与内梅罗综合指数分析表明,该多金属矿区周围土壤处于被污染状态。

(2)相关性分析表明,Cr 与 Cu、Ni、Pb、Sr、Zn 含量之间存在显著的($P<0.05$)正相关关系。相关性和主成分分析表明,根据污染来源 6 种重金属可分为 2 个主成分,分别是 Ni、Zn 和 Pb,Cr 和 Cu、Sr。

(3)重金属形态分析表明,大部分采样点 Cr、Cu、Ni、Pb、Sr 和 Zn 都以稳定的残渣态为主。其中 Sr 的可交换态和碳酸盐结合态所占百分比最高;Cu 和 Ni 有机结合态明显高于其他元素。

(4)风险评测表明,Sr 和 Zn 处于中高风险,Cu、Ni、Pb 和 Cr 基本处于低风险,各金属元素风险评价排序为 $Sr>Zn>Ni>Cu>Pb>Cr$ 。非残渣态聚类分析表明,可分为 2 个集群,分别为 Cr、Ni、Pb 和 Cu;Sr 和 Zn。

总之,研究区域土壤已受到上述 6 种重金属的污染,应该加强对某多金属矿区的动态监测和评价,并实施有效的修复治理。

参考文献:

- [1] 程 峰,王星华,莫时熊,等.金属矿山污染土壤的重金属迁移特性研究[J].有色金属(矿山部分),2012,64(3):55-57.
CHENG Feng, WANG Xing-hua, MO Shi-xiong, et al. Research on migration characteristics of heavy metal[J]. *Nonferrous Metals (Mining Section)*, 2012, 64(3):55-57.
- [2] Kohfahl C, Graupner T, Fetzner C, et al. The impact of cemented layers and hardpans on oxygen diffusivity in mining waste heaps: A field study of the Halsbrücke lead-zinc mine tailings (Germany) [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(23):5932-5939.
- [3] 廖国礼,吴 超. 矿山不同片区土壤中 Zn、Pb、Cd、Cu 和 As 的污染特征[J]. 环境科学, 2005, 26(3):157-161.
LIAO Guo-li, WU Chao. Polluted Characteristics of Zn, Pb, Cd, Cu and As in soil of different mining activity zones [J]. *Environmental Science*, 2005, 26(3):157-161.
- [4] 花 明,陈润羊. 某铀矿尾矿区周边土壤环境质量评价[J]. 矿业研究与开发, 2011, 31(3):85-88.
HUA Ming, CHEN Run-yang. Quality assessment of soil environment around tailing areas in a uranium mine [J]. *Mining Research and Development*, 2011, 31(3):85-88.
- [5] 乔敏敏,季宏兵,朱先芳,等. 密云水库入库河流沉积物中重金属形态分析及风险评价[J]. 环境科学学报, 2013, 33(12):3324-3333.
QIAO Min-min, JI Hong-bing, ZHU Xian-fang, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metal in sediments of in flow rivers of Miyun Reservoir [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(12):3324-3333.
- [6] 谭业华,魏建和,陈 珍,等. 海南槟榔园土壤重金属含量分布与评价[J]. 中国环境科学, 2011, 31(5):815-819.
TAN Ye-hua, WEI Jian-he, CHEN Zhen, et al. Distribution and evaluation of heavy metal contents in the soil of areca catechu plantations in Hainan [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(5):815-819.
- [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]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 96(2/3):223-230.
- [8] 李小虎. 大型金属矿山环境污染及防治研究:以甘肃金川和白银为例[D]. 甘肃:兰州大学, 2007.
LI Xiao-hu. The mine environmental pollution and remediation in large metal mines: Case studies in Jinchuan and Baiyin Gansu, China [D]. Gansu: Lanzhou University, 2007.
- [9] 关天霞,何红波,张旭东,等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2):503-512.
GUAN Tian-xia, HE Hong-bo, ZHANG Xu-dong, et al. The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(2):503-512.
- [10] Ramirez R, Massolo S, Frache R. Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(1):62-72.
- [11] 范拴喜,甘卓亭,李美娟,等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(17):310-315.
FAN Shuan-xi, GAN Zhuo-ting, LI Mei-juan, et al. Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(17):310-315.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure

- for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [13] 杨 娅,季宏兵. 贵州煤矿区表层土壤微量重金属污染风险评价[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(12):365-373.
- YANG Ya, JI Hong-bing. Study on trace heavy metals risk assessment in surface soils of coal mine area, Guizhou Province[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(12):365-373.
- [14] Perin G, Craboleda L, Lucchese M, et al. Heavy metalspeciation in the sediments of Northern Adriatic Sea: A new approach for environmental toxicity determination[M]. Lakkas TD (ed). *Heavy Metals in the Environment*, Edinburg, 1985:454-456.
- [15] 胡旭刚,陈友良,张成江,等. 若尔盖铀矿田热液矿物微量元素地球化学特征[J]. 四川地质学报, 2014, 34(2):286-289.
- HU Xu-gang, CHEN You-liang, ZHANG Cheng-jiang, et al. Microelement geochemistry of hydrothermal minerals in the Roigé Uranium Ore Field[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2014, 34(2):286-289.
- [16] 黄兴星,朱先芳,唐 磊,等. 密云水库上游某铁矿区土壤重金属含量及形态研究[J]. 中国环境科学, 2013, 32(9):1632-1639.
- HUANG Xing-xing, ZHU Xian-fang, TANG Lei, et al. Studies on the distribution and chemical speciation of heavy metals in a iron mine soil of the upstream area of Miyun Reservoir, Beijing[J]. *China Environmental Science*, 2013, 32(9):1632-1639.
- [17] Jolliffe I T. Principal component analysis[M]. New York, 1986:1-6.
- [18] Zheng Y M, Chen T B, He J Z. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2008, 8(1):51-58.
- [19] Tahri M, Benyaich F, Bounakhla M, et al. Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (central Morocco)[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, 102(1):405-417.
- [20] 刘文均. 湘南泥盆系碳酸盐岩中锶的分布特点及其环境意义[J]. 沉积学报, 1989, 7(2):15-20.
- LIU Wen-jun. The distributive characters and environmental significance of strontium in carbonate rocks of devonian in Southern Hunan [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1989, 7(2):15-20.
- [21] Besnard E, Chenu C, Robert M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112(3):329-337.
- [22] Sanjay K S, Binod B N, Saulwood L, et al. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments: A case study: Mahanadi basin, India[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(2/3):1837-1846.
- [23] Sayadi M H, Rezaei M R, Rezaei A. Fraction distribution and bioavailability of sediment heavy metals in the environment surrounding MSW landfill: A case study[J]. *Environ Monit Assess*, 2015, 187:4110.
- [24] Yang L Y, Wang L F, Wang Y Q, et al. Geochemical speciation and pollution assessment of heavy metals in surface sediments from Nansi Lake, China[J]. *Environ Monit Assess*, 2015, 187:261.
- [25] Lee S. Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea[J]. *Geoderma*, 2006, 135:26-37.
- [26] 黄思宇,彭晓春,吴彦瑜,等. 土壤中重金属形态分析研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(2):86-87.
- HUANG Si-yu, PENG Xiao-chun, WU Yan-yu, et al. Advancement in the analysis of heavy metals forms in soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(2):86-87.
- [27] 李如忠,徐晶晶,姜艳敏,等. 铜陵市惠溪河滨岸带土壤重金属形态分布及风险评估[J]. 环境科学研究, 2013, 26(1):88-96.
- LI Ru-zhong, XU Jing-jing, JIANG Yan-min, et al. Fraction distribution and ecological risk assessment of soil heavy metals in the riparian zone of Huixi stream in Tongling City[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(1):88-96.
- [28] 江培龙,方凤满,张杰琼,等. 淮南煤矿复垦区土壤重金属形态分布及污染评价[J]. 水土保持学报, 2013, 27(5):179-187.
- JIANG Pei-long, FANG Feng-man, ZHANG Jie-qiong, et al. Speciation distribution characteristics of heavy metals in reclamation area of coal mine and its pollution assessment in Huainan[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(5):179-187.
- [29] He Z L, Yanga X E, Stoffellab P J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 19:125-140.
- [30] 胡 文,王海燕,查同刚,等. 北京市凉水河污灌区土壤重金属累积和形态分析[J]. 生态环境, 2008, 17(4):1491-1497.
- HU Wen, WANG Hai-yan, ZHA Tong-gang, et al. Soil heavy metal accumulation and speciation in a sewage-irrigated area along the Liangshui River, Beijing[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4):1491-1497.
- [31] 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 Detianguou-Qifengcha, Beijing City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2142-2151.
- [32] 邹 斌. 秦巴山区环境中锶元素含量的检测与分析[J]. 微量元素与健康研究, 2001, 18(3):54-55.
- ZOU Bin. Detection and analysis of the content of strontium in the environment of Qinba mountain area[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2001, 18(3):54-55.
- [33] 李如忠,姜艳敏,潘成荣,等. 典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估[J]. 环境科学, 2013, 34(3):1067-1075.
- LI Ru-zhong, JIANG Yan-min, PAN Cheng-rong, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in stream sediments from a typical nonferrous metals mining City[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3):1067-1075.
- [34] 黄 莹,李永霞,高甫威,等. 小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(6):2046-2053.
- HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Pu-wei, et al. Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments from the heavily polluted area of Xiaoqing River[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(6):2046-2053.