

诸暨湮浦铜矿区土壤重金属空间变异分析

孙 华^{1,2}, 毛小军³

(1.南京农业大学 资源环境与城乡规划系, 江苏 南京 210095; 2.南京大学 环境科学系, 江苏 南京 210093; 3.浙江师范大学 地理科学系, 浙江 金华 321004)

摘 要: 利用地统计学分析方法和 GIS 技术对浙江省诸暨市湮浦铜矿区 4 号坑道附近土壤 6 种重金属含量空间变异性进行了研究。结果表明, Pb、As、Cr、Cu、Zn 和 Ni 含量服从对数正态分布, Pb、As、Cu、Zn 和 Ni 含量伴随污染最多, 相关性高; Cr 含量则主要受成土因素影响; 采用 Kriging 内插法对未测点重金属进行最优估计, 所绘制的 Kriging 插值图反映了受污染及地质因素影响, 研究区内土壤重金属具有明显的空间分布规律; 基于 GIS 的地统计分析方法可以较好地反映矿区重金属污染的空间变异特征。

关键词: 重金属; 空间变异; GIS; 地统计学

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)06-2178-05

The Heavy Metal's Spatial Variation of Zhuji Lipu Copper Mining Area

SUN Hua^{1,2}, MAO Xiao-jun³

(1.Department of Resource Environment and Urban and Rural Planning, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3.Department of Geographic Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: The spatial variability characteristics of six heavy metals, Pb, As, Cr, Cu, Zn and Ni in soil of Zhuji Lipu copper mining area was studied using geostatistics combined with GIS. The statistical analysis showed that six heavy metals' contents were lognormal distribution. It was obvious that Pb, As, Cu, Zn and Ni were correlated and most of them in the soil came with pollutants. The accumulation of Cr was unique: its geometric mean was very close to the value of the control samples. Its content was mainly influenced by the soil factors. The Kriging method was applied to estimate the unobserved points, and the Kriging interpolation maps reflected that under the influence of pollution and Geological factors, the heavy metals showed significant spatial distribution. The research indicated that geostatistics method based on GIS could analyze the spatial variabilities of the heavy metal in mining area accurately. Overall, the content of heavy metals showed a trend that high-value areas concentrated on the middle of both the north and south sides. And the content of copper was obvious higher in the south than in the north. The different ways of land use was the main reason for the distribution trend of Pb, As, Cr, Cu, Zn and Ni's content. Besides, that the terrain of four terraces tilted to the middle and the broad irrigation accident occurred in the 4th trench in the south of sampling area were also the reasons.

Keywords: heavy metal; spatial variability; GIS; geostatistics

矿山开采所造成的对土地的严重破坏, 在中国乃至世界, 都是一个十分严重且日益受到高度重视的问题^[1-2]。在我国南方地区许多大型金属矿的开发利用过程中, 部分矿区土、水、气、生环境质量明显下降^[3-6], 严重影响食品安全和人畜健康。土壤重金属污染因其长期性和难以修复的特点已受到广泛关

注^[5,7], 而掌握重金属污染的空间变化规律则具有特别重要的意义。

我国在小尺度区域的土壤重金属空间变异研究中, 将 GIS 和地统计模型集成技术应用于矿区土壤重金属污染方面的较少。Arrouays D 等用地统计学方法研究了短距离土壤重金属, 包括铅、铜和铬的空间变异, 结果表明针对研究区域具体情况设置采样方案十分重要。本文采用地统计学方法, 探讨了浙江省诸暨市湮浦铜矿区 4 号坑道周围农田、菜地、荒地土壤重金属含量的空间变异性, 为改善该区环境质量以及今后更多相关区域空间变异研究提供参考。

收稿日期: 2007-11-02

基金项目: 江苏省环保科技项目(2004022); 浙江省自然科学基金资助项目(Y504250)

作者简介: 孙 华(1967—), 男, 安徽宿州人, 博士, 副教授, 研究方向为资源环境评价。E-mail: hsun@sina.com

1 研究区域与研究方案

1.1 研究区域概况

浙江涅浦铜矿位于浙江省中北部的诸暨市,29°43'23"N,119°59'09"E,采矿区总面积 0.8 km²。矿区内地貌为单一丘陵地貌。矿区地属中亚热带季风气候,土壤类型主要为黄色砂页岩发育的红壤和山地黄红壤。采样区域位于矿区 4 号坑道以北,主要以 4 级阶梯形式东西向分布。

1.2 监测样点布设

针对该铜矿区地形比较单一、研究区域属于较小范围的情况,为确保样品有代表性,在 4 号坑道北侧,主要依据土地利用类型和 4 级阶梯各层走势及长度状况,在各级阶梯上分别按照网格法调查布点,总共布点 48 个,点间距为 10 m。矿区中发生过漫灌的 4 号坑道位于采样区域的南部偏东方向,距采样区南侧约 300 m;且有灌溉沟渠沿大致由南向北方向流经采样区域中部。

1.3 土壤样品采集

根据布设的采样点,按照《农田土壤环境监测技术规范(NY/T 395—2000)》要求采集、制备土壤样品。每个采样点在 30 cm 的直径范围内,土壤深度为 0~20 cm 的耕层混合土壤样品,风干后筛分备用。

1.4 土壤样品分析

样品分析:待测样品按《农田土壤环境监测技术规范(NY/T 395—2000)》标准程序进行自然风干、粉碎、过筛、消解(或提取)、测定。

测定项目包括铅、砷、铬、铜、锌、镍全量、pH 值,测定参见《土壤理化分析》^[8]。

1.5 分析仪器及试剂

铅、砷、铬、铜、锌、镍的全量测定:英国帕纳科公司 Axios 生产的波长色散型 X 射线荧光光谱仪(型号 AFS-820)。

1.6 空间变异分析方法

本文应用地统计学的空间分析方法,该方法一般以半方差图作为描述空间变异性的工具^[9]。它作为一种最优的空间插值方法,已被广泛地应用到具有区域化变量特征的土壤学、环境科学和生态学等领域^[10]。地统计学分析利用 ArcGIS9.1 进行,包括半方差函数(semi-variogram)的计算和拟合比较、克里格法(Kriging)空间插值和模拟误差分析。半方差函数也常称为变异函数,是地统计学中研究土壤变异性的关键函数^[11]。设在一维(二维或三维)空间中不同位置

$x_1, x_2, \dots, x_n$ 上某土壤特性的观测值为 $Z(x_1), Z(x_2), \dots, Z(x_n)$, 半方差 $\gamma(h)$ 可反映区域化变量的空间依赖关系,计算可用下式估算:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^n (Z(x_i) - Z(x_i+h))^2,$$

式中: $N(h)$ 是以此为间距的所有观测点的成对数目。以 h 为横坐标, $\gamma(h)$ 为纵坐标作图,即为半方差图。空间局部插值(Kriging 法)是建立在变异函数理论及其结构分析基础之上,在有限区域内对区域化变量的取值进行线性无偏最优估计的一种方法,即(λ_i 是权重系数, $Z(x)$ 是样品值, Z 是估计值):

$$Z = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$$

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量的统计分析

由表 1 看出,研究区 6 种重金属含量变异最高的是 As、Cu、Zn、Pb。说明外来污染影响较大,多年来矿区开采造成的矿山酸性废水污染(据实地调查,研究区即 4 号坑道在 1967 发生过矿山酸性废水外涌),同时当地村民大量施用化肥、农药也可能是重要原因,主要使用的化肥为过磷酸钙、氯化钾、尿素。Cr 变异程度最低, Ni 的变异程度也较低,说明外来 Cr 与 Ni 污染影响可能较少。

根据土壤环境质量标准(GB15618—1995),研究区土壤(pH<6.5)采样点铜和锌 100%超标,铅 91.67%超标,砷 79.17%超标,镍 68.75%超标,铬未超标。研究区的土壤铜、锌、铅和砷含量达到严重污染水平,镍污染相对较轻,采样点镍的平均值为 45.757 8 mg·kg⁻¹(镍的二级标准为 40 mg·kg⁻¹),而铬尚未达到污染水平,因此研究区主要为 Cu、Zn、Pb 和 As 的复合污染。此外对偏度和峰度值的分析可以得知砷、铬、铜、锌、镍、铅为负偏,且除 Cr 外均为尖峰态。将 Cr、As、Cu、Zn、Ni、Pb 等土壤重金属含量的分析数据,做出不同土壤重金属含量的频数分布直方图(Histogram),得出研究区土壤 6 种重金属含量均为对数正态分布。

2.2 土壤重金属之间的相关性分析

由表 2 可见,研究区土壤重金属 As-Cu、As-Zn、As-Ni、As-Pb、Cu-Zn、Cu-Ni、Cu-Pb、Zn-Ni、Zn-Pb 和 Ni-Pb 之间有很高的相关性。Cr 与 As、Cr、Cu、Zn、Ni 和 Pb 相关性很低。

2.3 土壤重金属含量在各同向性条件下空间变异分析

由于特异值的存在会造成变量连续表面的中断,

表 1 土壤重金属含量的描述统计

Table 1 Descriptive statistics of soil heavy metal contents								
项目	最大值	最小值	中值	平均值	标准差	偏度	峰度	分布类型
As	137.982 0	1.382 0	64.307 0	70.543 2	39.621 8	-0.040 78	1.758 6	对数正态
Cr	116.139 0	53.399 0	97.450 0	95.281 2	12.529 6	-1.162 60	4.844 8	对数正态
Cu	1 095.932 0	90.904 0	702.888 5	664.595 0	249.306 3	-0.453 36	2.254 3	对数正态
Zn	9 212.477 0	369.570 0	5 542.755 0	4 691.719 0	2 237.953 0	-0.294 52	2.058 8	对数正态
Ni	61.851 0	18.813 0	47.953 5	45.757 8	11.455 6	-0.658 65	2.401 8	对数正态
Pb	2 076.761 0	152.828 0	1 024.932 0	1 072.248 0	565.357 0	-0.115 22	-1.682 5	对数正态

注:表中最大值、最小值、中值及平均值的单位均为 mg·kg⁻¹。

表 2 土壤重金属元素相关系数分析

Table 2 The correlation coefficients of soil heavy metals						
	As	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb
As	1	0.451	0.910**	0.817**	0.875**	0.971**
Cr	0.451	1	0.455	0.402	0.505	0.501
Cu	0.910**	0.455	1	0.882**	0.903**	0.873**
Zn	0.817**	0.402	0.882**	1	0.846**	0.779**
Ni	0.875**	0.505	0.903**	0.846**	1	0.870**
Pb	0.971**	0.501	0.873**	0.779**	0.870**	1

注:***P*<0.01 极显著相关(*n* = 48)。

使得实验半方差函数发生畸变,甚至会掩盖变量固有的空间结构特征^[12-13],因此本文采用域法识别特异值^[14],即样本平均值 $\bar{a}$ 加减 3 倍标准差 *s*,在此区间($\bar{a} \pm 3s$)以外的数据均定为特异值,然后分别用正常最大和最小值代替特异值。图 1 是 6 种研究区土壤重金属含量在各向同性条件下,按实际变异函数的计算结果,以半方差为纵坐标,采样距离为横坐标,分别绘制的半方差拟合曲线图。从图中可以看出,各元素的半变异函数曲线都有一个明显的连续上升的区间,在此区间内,半方差随分隔间距的增大而增大,到达一定尺度(变程)后,半方差曲线变得平缓。表明样点间的相关性在超过这一距离后就不再相关了,显示为当 *h*>*a* 时, $\gamma(h)$ 在某一值上下摆动,因而存在着空间变异结构。这种变化格局可用具有阈值(Sill)的模型分别进行拟合,从中选出最优的变异函数理论模型。

表 3 为 6 种重金属进行半方差拟合所选取的最佳理论模型及其相关参数。研究区土壤重金属块金值与基台值的比值为:铅>铜>砷>锌>镍>铬。铅、铜、砷元素的块金值与基台值的比值分别达到了 92.601 4%、86.666 4%、76.016 3%;其余 3 种重金属块金值与基台值的比值均在 25%~75%。空间相关是由结构性因素和随机性因素共同作用的结果。结构性因素,如母质、土壤类型、气候等成土因素;随机性因素,如耕作、管理措施、种植制度、土地利用方式、污染等人为活动。

在用 ArcInfo 中的地统计分析模块进行分析后,可以得到各种模型的插值误差(表 4)。如果预测误差是无偏的,则平均预测误差应该接近于零。符合以下标准的模型是最优的:标准化平均误差最接近 0,均方根预测误差最小,平均标准误差最接近于均方根预测误差,标准化均方根预测误差最接近于 1^[15]。

2.4 土壤重金属含量的空间分布格局及分析

根据 Kriging 插值原理及半方差函数拟合参数进行空间变异插值,绘制研究区土壤 6 种重金属含量空间分布趋势图及重金属含量分级分布图。Kriging 插值结果受变异函数模型的模拟精度、样点的分布、邻近样点的选取数等许多因素的影响。插值的精确度可以通过插值误差来反映,估计方差越小,即标准均方根

表 3 土壤重金属含量理论模型和半方差函数的拟和参数

Table 3 Theoretical semivariogram models of soil heavy metals and corresponding parameters					
元素	理论模型	变程	基台值	块金值	块金值/基台值
Cr	Gaussian	9 626.5	2.708 24	1.899 7	0.701 452
Ni	J-Bessel	1 956.2	0.684 49	0.488 57	0.713 772
Cu	Hole effect	9 626.5	1.452 35	1.258 7	0.866 664
Zn	Gaussian	9 626.5	3.761 9	2.750 5	0.731 146
As	Exponential	9 626.5	4.607 3	3.502 3	0.760 163
Pb	Hole effect	7 681.8	0.222 07	0.205 64	0.926 014

表 4 土壤重金属半方差函数拟和模型的插值误差

Table 4 The interpolation errors of semivariogram corresponding models				
元素	均方根预测误差	平均标准误差	标准化平均误差	标准化均方根预测误差
Cr	12.23	13.93	-0.015 25	0.881 4
Ni	8.995	11.27	0.019 24	0.886 1
Cu	204.3	278.5	-0.022 74	0.999 8
Zn	2117	347 2	-0.106 4	1.284
As	36.83	71.32	-0.035 16	0.884 2
Pb	411.1	632.2	-0.026 77	1.003

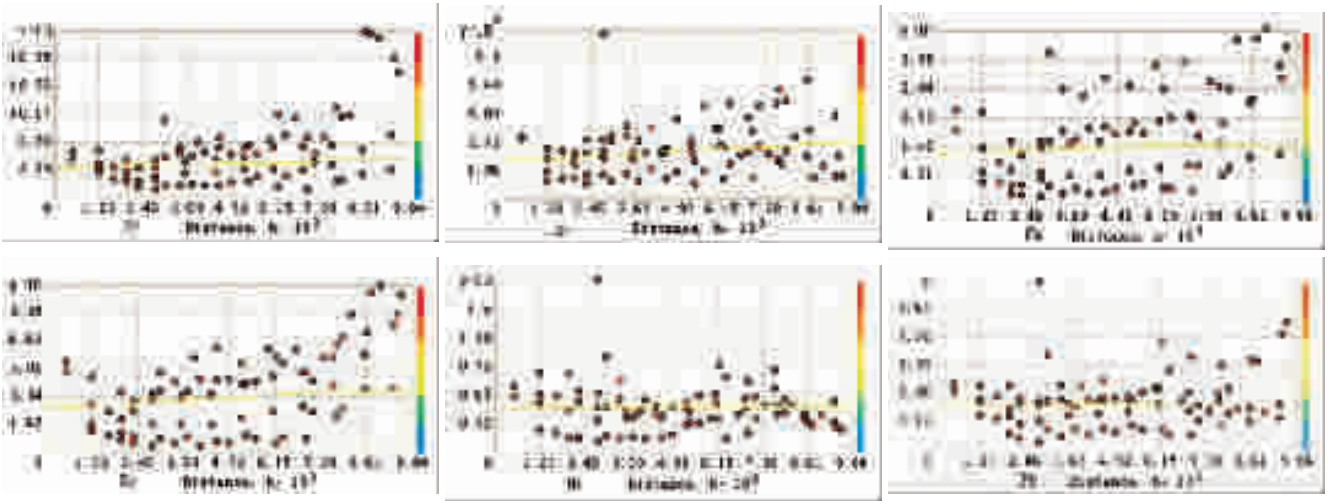


图 1 土壤重金属半方差拟合曲线图
Figure 1 The corresponding graph of semivariograms of soil heavy metals

预测误差趋近于 1,Kriging 插值结果越准确^[5]。图 2 到图5 为研究区土壤铜、锌、铅、砷含量(单位:mg·kg⁻¹)的 Kriging 插值结果分布图。从图中可以看出,总体分布趋势表现出南北向中间较高,以南北中间为中心向外递减的特点,且南面的高值区要比北面大。

根据国家土壤环境质量标准,如图 2~图 5 所示:所有区域的铜和锌含量均超过酸性土二级标准临界值;西北、东和东南面部分区域铅含量在一级标准临界值与酸性土二级标准临界值之内,其余部分均超出了酸性土二级标准临界值;除该区域的西北部 and 东部外砷含量均在一级标准临界值左右,其余部分地区含量均超过二级标准临界值;鉴于 Kriging 插值结果显示,研究区内镍、铬含量相对较低且空间分布规律类似,故关于其克立格插值图及其结果讨论内容在此不再赘

述。

3 结论

(1)从土壤重金属含量数据的统计分析来看诸暨湮浦铜矿 4 号坑道周围土壤重金属砷、铜、锌、镍、铅 5 种重金属存在明显的积累现象。研究土壤重金属之间的含量相关性,可以推测重金属的来源是否相同^[6]。通常若元素间显著相关,说明他们来自同一来源可能性较大,这一来源既有可能出自天然,即地球化学来源,也有可能是人为活动造成的复合污染所致。通过重金属相关性分析,As-Cu、As-Zn、As-Ni、As-Pb、Cu-Zn、Cu-Ni、Cu-Pb、Zn-Ni、Zn-Pb、Ni-Pb 之间有很高的相关性,表明其同源性很高。As、Cu、Zn、Ni、Pb 是伴随污染最多的元素。

(2)土壤重金属块金值与基台值的比值铅>铜>

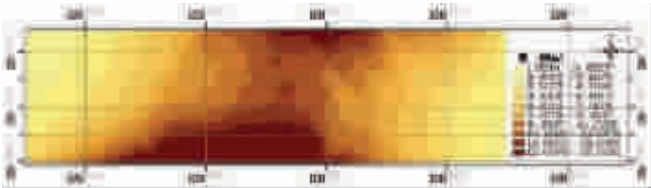


图 2 研究区土壤 Cu 的克立格插值图
Figure 2 The interpolation map of Cu

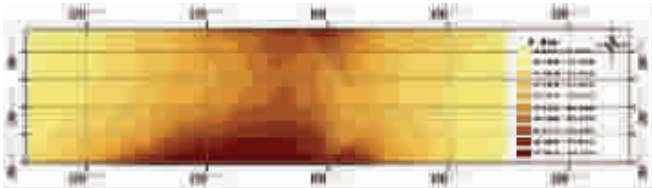


图 3 研究区土壤 Zn 的克立格插值图
Figure 3 The interpolation map of Zn

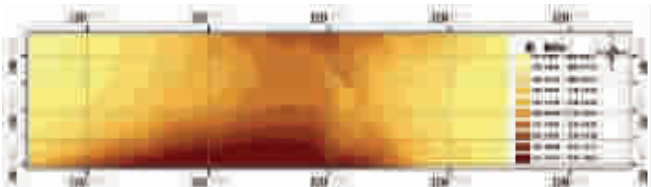


图 4 研究区土壤 Pb 的克立格插值图
Figure 4 The interpolation map of Pb



图 5 研究区土壤 As 的克立格插值图
Figure 5 The interpolation map of As

砷>锌>镍>铬。铅、铜、砷元素的块金值与基台值的比值分别达到了 92.601 4%、86.666 4%、76.016 3%, 按照区域化变量空间相关性程度的分级标准^[17],属于空间弱相关,因为人类活动削弱了元素的空间相关性。其余 3 种重金属块金值与基台值的比值均在 25%~75%,属于中等程度的空间相关。铬的块金值与基台值的比值相对比较低,且研究区铬含量的几何平均值和对照样接近,说明土壤中铬含量主要受成土因素影响。

(3)从分布特征来看铜、锌、铅、砷、镍含量高值区基本重合,土壤中重金属含量总体分布趋势表现出南北两侧中间较高(南面的高值区要比北面大),以南北两侧中间为中心向外递减的特点。由于该区域土地利用方式主要为水田、菜地,在采样区的南面主要是水田,其灌溉水源来自从南流向北的沟渠(流经 4 号坑道,并在水田入口处上方与流经另一个坑道的小溪汇合),在采样区北面的高值区主要是菜地和荒地,在该区上方堆积了大量的废矿石,雨天形成的径流流向该区。四级阶地地势皆向中部微倾,采样区以南四号坑道发生的漫灌事故也是铜、锌、铅、砷、镍含量总体分布趋势呈现出中部偏高且南部偏高的原因。

参考文献:

[1] 舒俭民,王家骥,刘晓春. 矿山废弃地的生态恢复[J]. 中国人口、资源与环境, 1998, 8(3):72-75.
SHU Jian-min, WANG Jia-ji, LIU Xiao-chun. Ecological restoration of mining wasted lands[J]. *China Population, Resource and Environment*, 1998, 8(3):72-75.

[2] ZHANG M K, KE Z X. Copper and zinc enrichment in different size fraction of organic matter from polluted soils[J]. *Pedosphere*, 2004, 14(1):27-36.

[3] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社, 1996. 1-14.
CHEN Huai-man. Heavy metals pollution in soil-plant system[M]. Beijing:Science Press, 1996. 1-14.

[4] 何越教,朱履熹. 中国的矿产资源[M]. 上海:上海教育出版社, 1987. 219-220.
HE Yue-jiao, ZHU Lv-xi. China's mineral resources [M]. Shanghai: Shanghai Education Press, 1987. 219-220.

[5] 高 林,张文敏,施文献. 现代生态学的热点问题研究:有色金属工业环境的整治及矿山土地复垦[M]. 北京:中国科学技术出版社, 1995. 527-582.
GAO Lin, ZHANG Wen-min, SHI Wen-xian. Studies on the issues of modern ecology:the rectification of nonferrous metals industrial environment and the reclamation of mine land[M]. Beijing:China Science and Technology Press, 1995. 572-582.

[6] 涂 从,郑春荣,陈怀满. 铜矿尾矿库土壤-植物体系的现状研究[J].

土壤学报, 2000, 37(2):135-143.
TU Cong, ZHENG Chun-rong, CHEN Huai-man. The current status of soil-plant system in copper mine tailings [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(2):135-143.

[7] 高拯民. 土壤-植物系统污染生态研究[M]. 北京:中国科学技术出版社, 1986.
GAO Zheng-min. Ecological research on the pollution of soil-plant system[M]. Beijing:China Science and Technology Press, 1986.

[8] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科技出版社, 1978.
Institute of Soil Science. Analysis of soil physical and chemical properties[M]. Shanghai:Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1978.

[9] Burgess T M, Webster R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. I .The Semi-variogram and Punctual Kriging[J]. *Journal of Soil Science*, 1980, 31:315-331.

[10] Goovaerts P. Geostatistics in soil science:State-of-the-art and perspectives[J]. *Geodema*, 1999, 89:1-45.

[11] 郭焕成. 我国的土地恢复[J]. 生态学报, 1990, 10(1):24-26.
GUO Huan-cheng. Land restoration in China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1990, 10(1):24-26.

[12] 张朝生, 章 中,何建邦. 长江水系沉积物重金属含量空间分布特征研究—地统计学方法[J]. 地理学报, 1997, 52(2):185-192.
ZHANG Chao-sheng, ZHANG Shen, HE Jian-bang. Spatial distribution characteristics of heavy metals in the sediments of Yangtze River system-geostatistics Method [J]. *Acta Geographica Sinica*, 1997, 52(2):185-192.

[13] 王绍强,朱松丽,周成虎. 中国土壤土层厚度的空间变异性特征[J]. 地理研究, 2001, 20(2):161-169.
WANG Shao-qiang, ZHU Song-li, ZHOU Cheng-hu. Characteristics of spatial variability of soil thickness in China [J]. *Geographical Research*, 2001, 20(2):161-169.

[14] 李海滨,林忠辉,刘苏峡. Kriging 方法在区域土壤水分估值中的应用[J]. 地理研究, 2001, 20(4):446-452.
LI Hai-bin, LIN Zhong-hui, LIU Su-xia. Application of Kriging technique in estimating soil moisture in China[J]. *Geographical Research*, 2001, 20(4):446-452.

[15] 汤国安,杨 昕. ArcGIS 地理信息系统空间分析实验教程[M]. 北京:科学出版社, 2006. 405.
TANG Guo-an, YANG Xin. ArcGIS spatial analysis experiment guide[M]. Beijing:Science Press, 2006. 405.

[16] Galley F A, Lioyd O L. Grass and surface soils as monitors of atmospheric metal pollution in Central Scotland[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1985, 24:1-18.

[17] Cambardella C A, Moorman T B, Novak J M, et al. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa soils [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, 58:1501-1511.

致谢:浙江师范大学硕士生戴茜同学在论文修改完善过程中做了许多工作,特此致谢!