

刘慧琳, 葛 畅, 沈 强, 等. 铁矿废弃地复垦土壤重金属来源解析研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 317–324.

LIU Hui-lin, GE Chang, SHEN Qiang, et al. Source apportionment of heavy metals in reclaimed soil of iron mine wasteland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 317–324.

铁矿废弃地复垦土壤重金属来源解析研究

刘慧琳¹, 葛 畅¹, 沈 强¹, 黄元仿², 张世文^{1*}

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 230001; 2. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘 要:为探明铁矿废弃地复垦土壤重金属含量特征及其主要来源,以铁矿废弃地复垦土壤为研究对象,采用多元统计分析和地统计学方法,对复垦土壤重金属(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Zn)的主要来源、各来源的贡献量及其贡献量的空间分布特征进行研究。结果表明:研究区6种重金属变异系数在31%~67%,均属中等程度变异。对比当地背景值,除Cr外,其他5种元素均呈现富集现象,且以As、Cu累积明显。由相关性分析、主成分分析及聚类分析结果推测复垦土壤重金属主要有3个来源,PC1(As、Hg、Cu)为矿业活动源,PC2(Cd、Zn)为交通和农业活动源,PC3(Cr)为成土母质自然源。由主成分分析/绝对主成分分数(PCA/APCS受体模型)和地统计分析可知,几种元素受3种源共同作用,其中源1对As、Hg、Cu的贡献率分别为67.10%、46.30%、89.82%,源2对Cd、Zn的贡献率为86.05%、62.26%,而源3对Cr的贡献率为90.56%。Cu、Cd、Cr元素空间分布规律和其最大源贡献量空间分布格局较为一致。

关键词:铁矿废弃地;复垦土壤;重金属;源解析

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2019)02-0317-08 doi:10.11654/jaes.2018-0499

Source apportionment of heavy metals in reclaimed soil of iron mine wasteland

LIU Hui-lin¹, GE Chang¹, SHEN Qiang¹, HUANG Yuan-fang², ZHANG Shi-wen^{1*}

(1. College of Earth and Environmental Sciences, Anhui University of Science and Technology, Huainan 230001, China, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: This study assesses the characteristics and main sources of heavy metals in soil reclaimed from iron mine wasteland. The pollution sources of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Zn), the percentage of contribution of every source for every element, and the spatial distribution characteristics in reclaimed soil were analyzed by combined multivariate statistical analysis and geostatistics. The results showed that the variation coefficient of the above-mentioned six heavy metals in the study area ranged from 31%~67%. In contrast to the local background value, except for Cr, all the elements were enriched, and the accumulation of As and Cu was obvious. There were three main sources of heavy metals in the reclaimed soil as per the correlation analysis, principal component analysis, and cluster analysis. PC1 (As, Hg, Cu) was derived from mine exploitation. PC2 (Cd, Zn) was derived from agricultural and transportation activities, and PC3 was derived from the soil parent material. The PCA/APCS receptor model and geostatistical analyses indicated that the heavy metals in the soils were derived from three sources. The contribution rate of source 1 to As, Hg, and Cu was 67.10%, 46.30%, and 89.82% respectively. The contribution rate of source 2 to Cd and Zn was 86.05% and 62.26% respectively, while the contribution rate of source 3 to Cr was 90.56%. The spatial distribution patterns of Cu, Cd, and Cr were consistent with the spatial distribution pattern of the maximum source contribution.

Keywords: iron mine wasteland; reclaimed soil; heavy metals; source apportionment

收稿日期: 2018-04-16 录用日期: 2018-07-09

作者简介: 刘慧琳(1992—), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境质量管理。E-mail: 1872707760@qq.com

*通信作者: 张世文 E-mail: mamin1190@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471186)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41471186)

工矿废弃地复垦利用对恢复土地资源、保护生态环境、优化国土空间开发布局、促进生态文明建设具有重要作用,是促进区域和矿业可持续发展的有力保障。工矿废弃地复垦土壤属于重构土壤,其扰动性较强,不确定性因素较多,复垦后的土地往往存在重金属污染等问题,因此有必要对废弃地复垦土壤中重金属的污染来源进行深入探究,探明其污染特征,明确复垦土地重金属的主要来源以及相对贡献情况,以便为重金属的污染防治、后续土地可持续利用提供数据支撑。

近年来有关土壤重金属污染国内外学者已做了大量的研究^[1-4]。针对土壤重金属污染源解析方面,一种是相对定性判断污染物的来源,另一种是相对定量计算污染源的贡献量,而大部分研究多集中在源识别层面,只定性地推测土壤重金属潜在的污染源,未对其进行定量化的解析^[5]。受体模型[正态矩阵因子化法(PMF)、主成分分析法(PCA)和主成分分析/绝对主成分分数法(PCA/APCS)]作为源解析方法,近年来在土壤领域也逐渐得到应用,其不依赖于排放源的排放条件、气象、地形等数据,不追踪污染物的迁移过程,避免了扩散模型输入数据的不准确性^[6-10]。由于土壤重金属污染源成分谱的未知性和难分辨性,多利用PCA/APCS受体模型来进行土壤污染的解析研究,其能够在源识别的基础上,将重金属各污染源贡献量量化,定量解析各污染源的贡献率。就目前来看,大多数研究多针对农田土壤、城市土壤等对土壤重金属污染来源进行探究^[11-12],而针对工矿废弃复垦土地的研究还鲜有报道,通过研究复垦土壤重金属含量特征和来源贡献,可以查明复垦土壤重金属累积状况,明确土壤重金属主要来源。

本研究以某铁矿废弃地复垦土壤为研究对象,利用相关分析、因子分析等多元统计方法来识别复垦土壤重金属的主要来源类型,并利用PCA/APCS受体模型和地统计学方法,对重金属分布特点和其源贡献量空间分布特征进行研究,旨在对铁矿废弃地复垦土壤重金属源及其贡献进行定量解析,以期为后续该复垦土壤的进一步利用以及污染防治提供数据支撑,为矿业废弃复垦土壤重金属源头控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于湖北省东南部的大冶市,长江中游南岸。大冶市总地势南高北低,中部平坦,东西两翼为

湖盆低地。地面高程一般在30~50 m。大冶市属典型亚热带大陆性季风气候,冬冷夏热,四季分明,年平均气温17℃。原铁矿区废弃地复垦前为铁矿采选场,受矿区开采影响(废弃尾砂库堆放、堆料区、堆土场等)使废弃矿区生态环境恶劣。矿区废弃地于2014年完成土地复垦,面积为10.25 hm²,复垦方向主要为耕地和林地,呈块状分布。复垦方式主要采取土地平整+农田水利+田间道路等工程措施,复垦土壤来源于当地土,同时复垦后对土壤进行培肥,以改善土壤质量状况,提升土壤肥力。

1.2 样品采集与数据处理

根据前期调查工作与先前已知经验,综合考虑各因素影响,采用ArcGis软件进行60 m×60 m网格布点并分层抽样,最终采集研究区土壤样点20个,研究区东部为重点监测区域,土地利用方式主要为旱地,种植农作物,因此样点采集主要集中在东部区域。采集表层0~20 cm土壤样品,在采样、样品保存和样品处理过程中均采用非金属容器,避免样品污染,采样时用GPS定位样点坐标,同时详细记录土壤有效土层厚度、砾石含量、土地利用方式等信息。采样时间为2017年9月,研究区位置及采样点分布如图1。

将样品弃去动植物残体、砾石等杂质,风干研磨后过100目筛,用于室内测试。根据前期综合调查结果,选择易变且存在污染风险的砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)、汞(Hg)、锌(Zn)6种元素进行分析。Cd采用石墨炉原子吸收分光光度法测定,具体参考《土壤质量铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

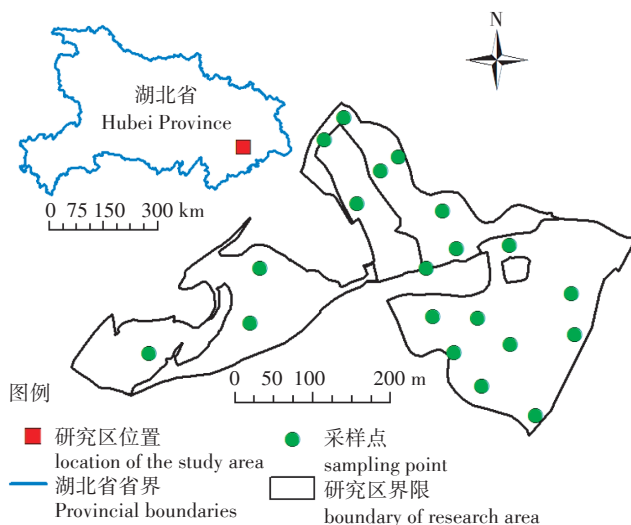


图1 研究区位置及采样点分布图

Figure 1 Map of location and sampling points of the study area

(GB/T 17141—1997);Hg、As采用微波消解/原子荧光法,具体可参考《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 680—2013);Cr采用波长色散X射线荧光光谱法,具体可参考《土壤和沉积物无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法》(HJ 780—2015)。Cu、Zn采用火焰原子吸收分光光度法测定,具体参考《土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138—1997),除了测定土壤重金属指标外,还测定复垦土壤pH和有机质,pH采用离子计法,有机质采用重铬酸钾容量法。

数据处理采用SPSS 21.0进行描述性统计分析、主成分分析及多元回归分析等,空间插值部分采用Arcgis 10.1地统计模块完成。

1.3 研究方法

1.3.1 主成分分析/绝对主成分分数(PCA/APCS)受体模型

主成分分析(PCA)是对一组变量降维的多元统计方法。PCA的结果与源贡献相关,但是只能定性地推测潜在的污染源而不能直接用于源解析,绝对主成分分数(APCS)是在PCA的基础上,得到归一化的重金属浓度的因子分数APCS,再将APCS转化为每个污染源对每个样本的浓度贡献。该模型可以定量确定每个变量对每个源的载荷,还可以定量确定源对重金属的平均贡献量和在每个采样点的贡献量^[5,11]。主要步骤为:

(1)对所有重金属元素含量进行标准化,从PCA得到归一化的因子分数:

$$Z_{ij} = (C_{ij} - \bar{C}_i) / \sigma_i$$

式中: Z_{ij} 为标准化后的浓度值(无量纲); C_{ij} 为重金属元素浓度实测值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\bar{C}_i$ 和 σ_i 分别为元素*i*的平均浓度和标准偏差, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2)对所有元素引入1个浓度为0的人为样本,计算得到该0浓度样本的因子分数:

$$(Z_0)_i = (0 - \bar{C}_i) / \sigma_i$$

(3)每个样本的因子分数减去0浓度样本的因子分数得到每个重金属元素的APCS;

(4)用重金属浓度数据对APCS做多元线性回归,得到的回归系数可将APCS转化为每个污染源对每个样本的浓度贡献,对 C_i 的源贡献量可由1个多元线性回归得到:

$$C_i = b_{0i} + \sum_{p=1}^n (APCS_p \times b_{pi})$$

式中: b_{0i} 为对金属元素*i*做多元线性回归所得的常数

项; b_{pi} 是源*p*对重金属元素*i*的回归系数; $APCS_p$ 为调整后的因子*p*的分数; $APCS_p \times b_{pi}$ 表示源*p*对 C_i 的质量浓度贡献;所有样本的 $APCS_p \times b_{pi}$ 平均值表示源平均绝对贡献量。

1.3.2 地统计学-经验贝叶斯克里格插值

空间插值是分析空间数据的常用方法,传统的克里格法是利用区域化变量的原始数据和半变异函数的结构特点,对未采样点的区域化变量的取值进行线性无偏最优估计^[13-15]。由于其具有较强的平滑和趋中效应,所预测值通常较为集中,不能够完全反映出复垦土壤本身的性质特点。本文则采用经验贝叶斯克里格法,该方法通过估计基础半变异函数来说明所引入的误差^[16]。其可以准确预测一般程度上的不稳定性,对于小型数据集比其他克里格方法更为准确,能够准确反映出土壤受外界扰动时所发生的变异情况等。

2 结果与讨论

2.1 复垦土壤重金属描述性统计分析

基于SPSS 21.0对土壤重金属数据进行描述性统计分析,获取各重金属的离散程度、变异系数等,并以湖北省土壤重金属背景值^[17]和土壤环境质量标准(GB 15618—1995)^[18]中的二级标准($\text{pH} < 6.5$)为背景值进行对比分析(表1)。

由表1知,6种重金属的极值分布范围较广,As分布范围2.64~35.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cd分布范围0.11~0.44 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cr分布范围26.70~81.80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cu分布范围11.20~201.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Hg分布范围0.03~0.14 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Zn分布范围43.00~118.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其极差范围广,差异较大。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Zn均值含量分别为14.68、0.21、51.28、75.44、0.08、73.63 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,极大值是对应均值的1~3倍。变异系数(CV)反映了总体样本中各采样点重金属含量的平均变异程度^[19]。综合来看,研究区内变异系数为31%~67%,均属于中等程度变异,以Cu变异最大,其次为As。Zn和Cr的变异系数相对较小。Cu、As、Cd、Hg变异程度较为接近,说明其分布较不均匀,具有较大离散型,也表明几种重金属之间可能存在一定的同源性,几种元素在复垦区所受的影响比较一致。从均值水平看,对比土壤环境质量二级标准值,仅有Cu平均值含量高于阈值,其他元素含量均低于阈值。对比湖北省背景值,可有效分析研究区污染状况,可见As、Cu、Cd平均值超出背景值,其他未超背景值水平,但通过点位超标率可以看出,仅有Cr未超标,其他元素均有不同程度的超

表1 表层土壤重金属元素含量的统计特征
Table 1 Characteristics of statistics of heavy metal concentrations in topsoil

重金属 Heavy metals	最小值 Minimum/ mg·kg ⁻¹	最大值 Maximum/ mg·kg ⁻¹	极差 Range/ mg·kg ⁻¹	均值 Average/ mg·kg ⁻¹	标准差 SD/ mg·kg ⁻¹	变异 系数 CV/%	超标率 Threshold-exceeding ratio/%	湖北省背景值 Background value/ mg·kg ⁻¹	阈值 Threshold value/ mg·kg ⁻¹
As	2.64	35.30	32.66	14.68	7.95	54.16	63.16	12.30	40.00
Cd	0.11	0.44	0.33	0.21	0.10	47.62	47.37	0.17	0.30
Cr	26.70	81.80	55.10	51.28	16.76	32.68	0.00	86.00	150.00
Cu	11.20	201.00	189.80	75.44	50.28	66.65	78.95	30.70	50.00
Hg	0.03	0.14	0.11	0.08	0.03	37.50	47.37	0.08	0.30
Zn	43.00	118.00	75.00	73.63	22.72	30.86	26.32	83.60	200.00

注:超标率计算以湖北省背景值为标准。阈值指《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中二级标准。

Note: The rate of exceeding standard is calculated according to the background value of Hubei Province. Threshold value is the second level of the Standards for Soil Environmental Quality (GB 15618—1995).

标,以As、Cu超标严重。通过极差、变异系数和超标率综合比较几种重金属元素,除Cr外,其他5种元素在土壤表层均存在不同程度的富集,且Cu、As富集趋势较为明显,存在一定程度的污染,因此在后续土壤环境改善中有必要采取一定措施来阻止其进一步累积。

2.2 复垦土壤重金属相关性分析

不同种类重金属之间的相关性常作为判别重金属是否具有共同来源的依据,通常认为有显著正相关关系的重金属有相似的来源。同时研究区内土壤pH平均值为5.72,有机质含量均值为10.89 g·kg⁻¹。土壤重金属含量之间的相关性分析以及与土壤pH、有机质(SOM)之间的相关性分析见表2。

对6种重金属元素进行Pearson相关分析,结果显示As-Hg、As-Cu之间呈极显著正相关,且相关性系数分别达到0.82、0.69, Hg-Cu之间为显著正相关,表明As、Hg、Cu之间可能有相似的来源。同时As-Zn、Hg-Zn、Cd-Zn之间显著正相关,也说明它们可能

有部分相似来源。而Cr与其他几种金属元素之间相关性均不明显,可表明Cr与其他元素来源不同。同时土壤pH影响重金属在土壤中的赋存形态、吸附和解吸过程,以及被植物吸收、迁移的能力,而土壤有机质含量的高低,控制着土壤中重金属的地球化学行为^[16]。研究区属重构土壤,复垦土壤的pH、有机质与重金属之间关系复杂。由表2可知,Cd、Zn与pH相关性较强,为显著正相关,除Cd与有机质显著正相关外,其他几种元素与有机质相关性均不明显。研究认为农艺措施、农业活动等影响着表层土壤重金属含量,但各元素的来源及相关关系还需进一步验证。

2.3 复垦土壤重金属源识别

基于样点数据,为减小样本观测数据变量空间的维度以便更好地理解重金属元素之间的关系,利用主成分分析提取出3个主要成分,为了使主成分载荷更容易理解和使被提取因子所解释的方差最大化,本文采用最大正交旋转法来对得到的因子进行旋转,结果见表3。同时对As、Cd、Cr、Cu、Zn、Hg进行分层聚类,形象地反映土壤重金属元素间的相似性或亲疏性,以便更清楚地了解污染物的来源(图2)。

由表3主成分分析结果可知,从样本观测数据中提取出3个主成分,这3个主成分解释了89.707%的总体方差。PC1主要反映As、Hg、Cu的组成信息,解释方差变量的50.564%。研究区内As、Hg、Cu的变异程度较为接近,且Cu变异最为强烈。3种元素呈现一定的富集趋势,存在污染风险,推测它们的分布情况主要受原本矿山开采的影响。区域自身的地球化学特征、矿物风化、侵蚀等本身对土壤产生的影响,矿区开采致使土壤遭到破坏,地表径流导致矿区开采产生的废水、废渣等淋溶下渗至土壤中造成土壤污染。同时,复垦区内仍存部分尾矿沙,尾矿含有的重金属含

表2 土壤重金属含量相关性分析
Table 2 Correlations matrix for the heavy metals in soils

元素 Elements	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Zn	pH	SOM
As	1.00							
Cd	0.06	1.00						
Cr	0.23	-0.52*	1.00					
Cu	0.69**	0.23	-0.01	1.00				
Hg	0.82**	0.09	0.30	0.55*	1.00			
Zn	0.53*	0.67**	-0.14	0.53*	0.66**	1.00		
pH	-0.01	0.57*	-0.08	0.12	0.27	0.46*	1.00	
SOM	-0.41	0.62**	-0.38	-0.35	-0.36	0.21	0.21	1.00

注:* 在0.05水平上显著相关;** 在0.01水平上显著相关。

Notes: * shows significantly different at $P=0.05$; ** shows significantly different at $P=0.01$.

表3 土壤重金属元素含量总体解释方差及其成分矩阵和旋转成分矩阵

Table 3 Total variance explained content and component matrix and rotated component matrix for heavy metal contents

成分 Components	初始特征值 Initial eigenvalue			元素 Elements	成分矩阵 Component matrix			旋转成分矩阵 Rotated component matrix		
	合计 Total	方差的百分比 Variance/%	累积 Cumulative/%		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
1	3.034	50.564	50.564	As	0.863	0.331	-0.160	0.884	0.166	0.268
2	1.752	29.206	79.771	Cd	0.420	-0.823	0.250	0.021	0.860	-0.419
3	0.596	9.937	89.707	Cr	0.056	0.860	0.380	0.080	-0.246	0.906
4	0.349	5.812	95.519	Cu	0.798	0.035	-0.493	0.916	0.104	-0.177
5	0.177	2.953	98.473	Hg	0.868	0.321	0.170	0.725	0.376	0.468
6	0.092	1.527	100.000	Zn	0.848	-0.349	0.303	0.474	0.841	0.035

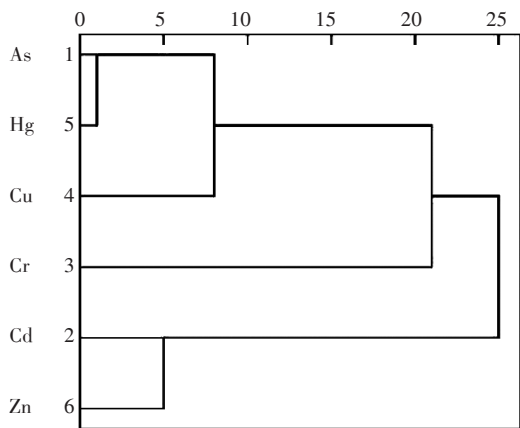


图2 用 Ward 聚类分析土壤重金属元素的谱系图

Figure 2 Dendrogram of the cluster analysis of soil heavy metal elements using the Ward method

量较高,其长期堆放也对周围土壤产生较大影响。原矿区废弃地虽进行复垦,但由于历史遗留问题,多年开采造成严重影响。虽在复垦过程中实施一定措施进行整治,但仍不能改变原有的污染问题。PC2主要反映Cd和Zn的组成信息,解释方差29.206%的信息。有研究表明Cd为交通源重金属,主要源自汽车尾气排放、橡胶轮胎磨损、机动车机件磨损、汽车散热器、沥青或水泥路面磨损等^[20],原矿山开采避免不了大型车辆运输,同时研究区东南部与省道靠近,因此交通因素对其产生较大影响,加之复垦后土地利用中农业机械活动等造成尾气、粉尘沉降于复垦区,同时Cd也是磷肥等无机肥中含量较高的重金属^[21],故推测Cd来源于交通和农业活动。表层土壤Zn的累积与交通运输也有很大的关系,汽车轮胎磨损会产生含Zn的粉尘,并随着降尘一起落至表层土壤^[20,22],PC3反映Cr的信息,占总体解释方差的9.937%,对Cr来说,其变异程度相较于其他几种元素较小,Cr含量分布范围也相对集中,均值水平远低于背景值,故推测其主要

源于母质等自然源。

同时用 Ward 聚类分析将研究区内6种重金属分为3种主要的类别,类别1为As、Hg、Cu,类别2是Cd和Zn,类别3为Cr,这与主成分分析结果一致,也与表2相关性分析结果相互验证。由此推测复垦土壤重金属污染源1为矿业活动源,源2为交通和农业活动源,源3来自于成土母质自然源。

2.4 复垦土壤重金属源贡献分析

基于前述模型方法,计算3种源的绝对主成分,并建立多元线性回归方程,计算每种源的绝对贡献量,并由多元线性回归方程计算得到各元素的质量分数的拟合值,把拟合值与实测值做比较,计算其相对误差,以表示多元线性回归方程拟合精度,多元线性回归的拟合优度用 r^2 表示,统计结果见表4。

由表4可知,源1即矿业活动源对As、Hg、Cu的贡献率分别为67.10%、46.30%、89.82%,源2即交通与农业活动对Cd、Zn的贡献率为86.05%、62.26%,而源3即自然源对Cr的贡献率为90.56%。由此可见不同的源对重金属累积的贡献程度不同。当同一元素在不同成分上均有相当的载荷时,可认为该元素具备多种成分的来源^[23]。针对特定的重金属存在特定的主导来源,同时又受其他源的影响,是多种因素共同作用的结果。由表3的旋转成分矩阵可看出As、Hg、Zn等在3个成分上均有一定的载荷。从表4可知,As主要受3种源作用的综合影响,以PC1相对贡献最大,其次为PC2、PC3贡献量,分别占12.57%、20.27%。Cd主要受交通与农业活动影响,矿山开采对其影响很小。Cr基本由自然源起主导作用,外界环境的改变对其作用不大。而Cu主要来源于矿业活动,农业与交通源仅贡献10.18%,而Hg与Zn分别受3种来源共同贡献。从相对误差和拟合优度知线性回归方程拟合效果较好,可用于计算各污染源贡献量。

表4 土壤重金属元素源的相对贡献

Table 4 The relative contribution of the source of heavy metal elements in soil

元素 Elements	PC1/ %	PC2/ %	PC3/ %	其他 Others/%	相对误差 Relative error/%	r^2
As	67.10	12.57	20.27	0.06	0.09	0.88
Cd	2.10	86.05	—	11.85	0.01	0.92
Cr	8.02	—	90.56	1.42	0.19	0.89
Cu	89.82	10.18	—	—	0.02	0.88
Hg	46.30	24.07	29.63	—	0.05	0.89
Zn	35.11	62.26	2.63	—	0.09	0.93

从整体而言,原本矿山开采活动对每种重金属都有不同的作用效果,其次交通与农业活动的不同也会使土壤重金属累积。本身复垦土壤属重构土壤,存在较多的不确定性因素,其扰动性较强,性质不稳定。矿区开采后的矿渣、尾矿等碎屑物本身就含有重金属,复垦土壤与废弃物间发生物质迁移也导致了土壤中存在超标的重金属,同时为提升复垦后土地肥力,农业活动施加过多有机无机肥料,以及交通运输、大气沉降等途径将粉尘等带入复垦土壤中,不同来源的重金属通过富集作用,加剧了土壤的污染程度。复垦后虽进行土地利用,但易受外界环境的影响,因此使

复垦土壤所受外源影响作用大于本身内源影响。

2.5 土壤重金属主要来源空间分布特征

对每个采样点的源贡献量进行比较,将贡献量最大的源视为该样点的主要来源,将各采样点的主要来源贡献量进行插值,即可知道重金属元素的污染来源贡献量空间分布格局。因此采用地统计学对主要源贡献量进行解析(取本研究区东部重点区域为例),如图3。

在了解各重金属排放源贡献量后,结合表4,以源1对Cu的贡献最大,源2对Cd的贡献量最大,源3对Cr的贡献最多,以这3种元素为例,预测Cu、Cd、Cr和其相应排放源所产生的重金属绝对贡献量的空间分布格局。图3中a、b、c为Cu、Cd、Cr空间分布格局,d、e、f为对应的最大源贡献量空间分布格局。由图3a可知,土壤重金属Cu的预测范围为14.485~193.835 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而源1对Cu的贡献量预测范围在18.370~171.612 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,图3a和图3d在空间分布格局上也较为相似,皆是在重点区东部含量较高,以东部为中心,向外逐渐减小。源2对Cd的贡献量在0.098~0.295 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而Cd的空间分布范围为0.127~0.327 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,二者范围较为接近,同时在空间格局上,表

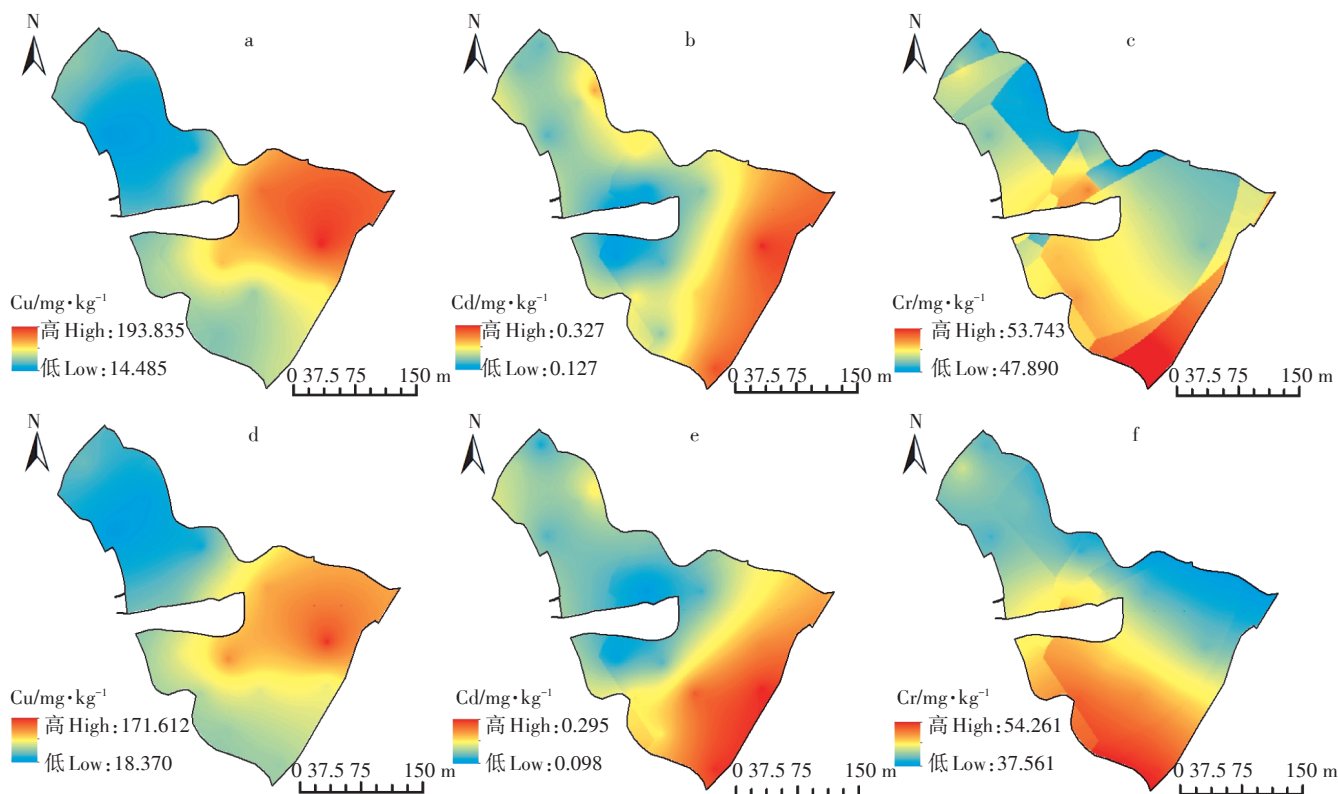


图3 土壤重金属空间分布(a、b、c)和对应最大排放源贡献量(d、e、f)的空间分布格局

Figure 3 Spatial distribution of heavy metals in soil and spatial distribution pattern of the contribution of the corresponding maximum emission sources

现为东南部Cd含量高,越往北,Cd含量减小,由于重点区域东部和南部主要为旱地,且靠近公路,加之复垦后农业活动所施加的有机无机肥料等因素,因此交通与农业活动的影响在空间格局上表现有一定差异,但总体来说源2对Cd的贡献量也大致表现出东南部高,北部低的分布格局。对Cr来说,Cr预测分布范围在47.890~53.743 mg·kg⁻¹,而源3母质对Cr的贡献量在37.561~54.261 mg·kg⁻¹,在空间格局上,虽与Cr含量的分布有一定差异,但总体上也表现为南部高北部低的格局。

综上所述,通过分析几种重金属的主要污染来源贡献量空间分布规律和重金属元素的空间格局,可在后续土地复垦利用过程中针对每种重金属的分布格局和污染来源提供有效的防治措施,以阻止重金属的富集。同时文章仍存在许多不足之处,在重金属溯源分析过程中,由于复垦土壤不同于正常土壤,其扰动性强,不确定因素多,运用多元统计和地统计手段有时不足以判别某些重金属的来源,往往还需借助于土壤重金属元素剖面分析、重金属化学形态分析、同位素示踪等方法的结合运用,从不同视角对重金属的来源途径加以区分,进而为区域土壤污染治理提供参考依据。

3 结论

(1)从土壤重金属统计特征来看,研究区内6种重金属极值分布范围广,差异较大。6种元素均处于中等变异程度,Cu变异系数最大,接近67%。结合当地背景值看,除Cr外,其他5种元素在土壤表层均存在一定程度的富集。

(2)重金属之间的相关性分析、主成分分析和聚类分析结果相互印证,由此推测复垦土壤重金属主要来源有3个,PC1为矿业活动源,PC2为农业活动和交通源,PC3来自于成土母质自然源。源1对As、Hg、Cu的贡献率分别为67.10%、46.30%、89.82%,源2对Cd、Zn的贡献率为86.05%、62.26%,而源3对Cr的贡献率为90.56%。

(3)在空间上,Cu、Cd、Cr重金属的最大来源贡献量空间分布规律和相应的重金属元素的空间分布表现出一致的特征。Cu在重点区域东部含量较高,北部、南部含量逐渐减小,Cd、Cr均表现出南部含量高,北部含量低的分布格局。

参考文献:

[1] 刘琼峰,李明德,段建南,等. 农田土壤铅、镉含量影响因素地理加

权回归模型分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(3): 225-234.

- LIU Qiong-feng, LI Ming-de, DUAN Jian-nan, et al. Analysis on influence factors of soil Pb and Cd in agricultural soil of Changsha suburb based on geographically weighted regression model[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(3): 225-234.
- [2] Cai L, Xu Z, Ren M, et al. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2012, 78(3): 2-8.
- [3] 霍霄妮,李红,孙丹峰,等. 北京耕地土壤重金属空间自回归模型及影响因素[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 78-82.
- HUO Xiao-ni, LI Hong, SUN Dan-feng, et al. Spatial autogression model for heavy metals in cultivated soils of Beijing[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, 26(5): 78-82.
- [4] Gu Y G, Wang Z H, Lu S H, et al. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163(4): 248-255.
- [5] 陈秀端,卢新卫. 基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2513-2521.
- CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei. Source apportionment of soil heavy metals in city residential areas based on the receptor model and geostatistics[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(6): 2513-2521.
- [6] 刘静达,安俊琳,张玉欣,等. 南京工业区夏冬季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1733-1742.
- LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, et al. Estimating the secondary organic aerosol concentration and source apportionment during the summer and winter in the Nanjing industrial district[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 1733-1742.
- [7] 董骥睿,胡文友,黄标,等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农田土壤重金属源解析[J]. 中国环境科学, 2015(7): 2103-2111.
- DONG Lu-rui, HU Wen-you, HUANG Biao, et al. Source appointment of heavy metals in suburban farmland soils based on positive matrix factorization[J]. *China Environmental Science*, 2015(7): 2103-2111.
- [8] 高蒙,安俊琳,杭一纤,等. PMF和PCA/APCS模型对南京北郊大气VOCs源解析对比研究[J]. 气象与环境学报, 2014(1): 43-50.
- GAO Meng, AN Jun-lin, HANG Yi-xian, et al. Comparison of PMF and PCA/APCS for VOCs source apportionment in north suburb of Nanjing[J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2014(1): 43-50.
- [9] 林燕萍,赵阳,胡恭任,等. 多元统计在土壤重金属污染源解析中的应用[J]. 地球与环境, 2011, 39(4): 536-542.
- LIN Yan-ping, ZHAO Yang, HU Gong-ren, et al. The application of multivariate statistical analysis in the pollution source recognition and analysis of heavy metals in soils[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(4): 536-542.
- [10] 张慧,郑志志,杨欢,等. 基于多元统计和地统计的肇源县表层土壤重金属来源辨析[J]. 土壤, 2017, 49(4): 819-827.
- ZHANG Hui, ZHENG Zhi-zhi, YANG Huan, et al. Discrimination of heavy metal sources in topsoil in Zhaoyuan County based on multivariate statistics and geostatistical[J]. *Soils*, 2017, 49(4): 819-827.
- [11] 瞿明凯,李卫东,张传荣,等. 基于受体模型和地统计学相结合的土壤镉污染源解析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5): 854-860.
- QU Ming-kai, LI Wei-dong, ZHANG Chuan-rong, et al. Source apportionment of soil heavy metal Cd based on the combination of receptor model and geostatistics[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33

- (5):854-860.
- [12] 唐磊, 张会昌, 季宏兵, 等. 北京市平谷应急水源地周边农业土壤中重金属分布及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(10):1897-1904.
- TANG Lei, ZHANG Hui-chang, JI Hong-bing, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in agricultural soils surrounding a contingency water source, Beijing[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10):1897-1904.
- [13] 湛天丽, 黄阳, 滕应, 等. 贵州万山汞矿区某农田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 土壤通报, 2017, 48(2):474-480.
- ZHAN Tian-li, HUANG Yang, TENG Ying, et al. Characteristics and sources of heavy metals in farmland soil in Wanshan mining areas, Guizhou Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(2):474-480.
- [14] 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. 环境科学, 2012, 33(2):599-605.
- LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, et al. Spatial variability and evaluation of soil heavy metal contamination in the urban-transsect of Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2):599-605.
- [15] 刘琼峰, 李明德, 吴海勇, 等. 城郊农田土壤Pb、Cd的空间变异与评价研究:以长沙市为例[J]. 长江流域资源与环境, 2012, 21(2):195-203.
- LIU Qiong-feng, LI Ming-de, WU Hai-yong, et al. Spatial variability characteristics and assessment of soil Pb and Cd in suburb cropland, Changsha City, Hunan, China[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2012, 21(2):195-203.
- [16] 张世文, 周妍, 罗明, 等. 废弃地复垦土壤重金属空间格局及其与复垦措施的关系[J]. 农业机械学报, 2017(12):237-247.
- ZHANG Shi-wen, ZHOU Yan, LUO Ming, et al. Spatial pattern of heavy metal in reclaimed soil of wasteland and its relationship to reclamation measures[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017(12):237-247.
- [17] 魏复盛. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990:334-378.
- WEI Fu-sheng. Background value of soil elements in China[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 1990:334-378.
- [18] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 1995.
- National Environmental Protection Agency, the State Bureau of Technical Supervision. GB 15618—1995 Environmental quality standard for soils[S]. Beijing:China Standards Press, 1995.
- [19] 钟巧, 王勇辉, 焦黎. 夏尔希里地区土壤重金属含量特征及空间变异分析[J]. 水土保持研究, 2016, 23(3):360-365.
- ZHONG Qiao, WANG Yong-hui, JIAO Li. Characteristics and spatial variability analysis of soil heavy metals in Xiaerxili area[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2016, 23(3):360-365.
- [20] 陈丹青, 谢志宜, 张雅静, 等. 基于PCA/APCS和地统计学的广州市土壤重金属来源解析[J]. 生态环境学报, 2016, 25(6):1014-1022.
- CHEN Dan-qing, XIE Zhi-yi, ZHANG Ya-jing, et al. Source apportionment of soil heavy metals in Guangzhou based on the PCA/APCS model and geostatistics[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(6):1014-1022.
- [21] 王飞, 赵立欣, 沈玉君, 等. 华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(19):202-208.
- WANG Fei, ZHAO Li-xin, SHEN Yu-jun, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(19):202-208.
- [22] 艾建超, 王宁, 杨净, 等. 基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2014, 35(9):3530-3536.
- AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing, et al. Source apportionment of soil heavy metals in Jiapiyou goldmine based on the UNMIX model[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9):3530-3536.
- [23] Wang H, Lu S. Spatial distribution, source identification and affecting factors of heavy metals contamination in urban-suburban soils of Lishui City, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(7):1921-1929.
- [24] 贾赵恒, 罗瑶, 沈友刚, 等. 大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2):264-271.
- JIA Zhao-heng, LUO Yao, SHEN You-gang, et al. Speciation, distribution and sources of heavy metals in agricultural soils from the mining area of Longjiao Mountain in Daye City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2):264-271.
- [25] 丛鑫, 张偌溪, 胡峰, 等. 矿业城市煤矸石山周边土壤重金属分布特征与影响因素研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3):479-485.
- CONG Xin, ZHANG Ruo-xi, HU Feng, et al. Distribution characteristics and influence factors of heavy metals in soils around coal waste piles nearby mining city[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(3):479-485.
- [26] Bai J, Xiao R, Cui B, et al. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3):817-824.
- [27] Men C, Liu R, Xu F, et al. Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612:138-147.
- [28] Yao X, Xiao R, Ma Z, et al. Distribution and contamination assessment of heavy metals in soils from tidal flat, oil exploitation zone and restored wetland in the Yellow River Estuary[J]. *Wetlands*, 2016, 36(1):153-165.
- [29] 张云霞, 宋波, 杨子杰, 等. 广西某铅锌矿影响区农田土壤重金属污染特征及修复策略[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2):239-249.
- ZHANG Yun-xia, SONG Bo, YANG Zi-jie, et al. Characteristics and remediation strategy of heavy-metal polluted agricultural soil near a lead and zinc mine in Guangxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2):239-249.
- [30] 刘芳枝, 胡俊良, 刘劲松, 等. 南岭泡金山矿产集采区土壤重金属空间分布及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):86-95.
- LIU Fang-zhi, HU Jun-liang, LIU Jin-song, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil in the metal mining area of Paojinshan, Hunan, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):86-95.