

钟雪梅, 于 洋, 陆素芬, 等. 金属矿业密集区广西南丹土壤重金属含量特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1694–1702.

ZHONG Xue-mei, YU Yang, LU Su-fen, et al. Evaluation of heavy metal contamination in soils in mining-intensive areas of Nandan, Guangxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(9): 1694–1702.

金属矿业密集区广西南丹土壤重金属含量特征研究

钟雪梅¹, 于 洋¹, 陆素芬², 杨子杰², 康凯丽², 匡荟芬², 宋 波^{2,3,4*}

(1. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 3. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541004; 4. 岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西 桂林 541004)

摘 要: 为评估矿业活动对“锡都”南丹耕地土壤重金属含量的影响, 并评估其潜在生态风险, 分别抽样采集自然土壤、矿区和非矿区耕地土壤、尾砂及河流底泥样品 72、172、129、24、6 个, 测定其 As、Pb、Cd、Cu、Zn 和 Sb 含量, 并进行空间分布特征分析和风险评估。结果表明: 南丹县土壤偏弱酸性, As、Pb、Cd、Cu、Zn 和 Sb 的背景值均值分别为 17.74、40.78、0.503、17.94、81.40、3.004 mg·kg⁻¹, Cd 背景值明显偏高, 比全国土壤背景值高 4.16 倍; 耕地土壤中 82.0% 的点位存在超标现象, Cd、Sb、As、Zn、Pb 和 Cu 的超标率依次为 79.1%、68.3%、56.8%、36.1%、22.8% 和 9.44%, 矿区耕地土样中各重金属含量显著高于非矿区采集的土样; Sb 和 Cd 对南丹县耕地土壤的生态风险贡献率最大, 其中大厂镇、车河镇及刁江沿岸存在较高生态风险。南丹县耕地土壤重金属的污染来源主要是大厂和车河镇矿业活动, 需要加强管控。

关键词: 南丹; 土壤; 高背景地区; 重金属; 生态风险; 空间插值

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2016)09-1694-09 doi:10.11654/jaes.2016-0351

Evaluation of heavy metal contamination in soils in mining-intensive areas of Nandan, Guangxi

ZHONG Xue-mei¹, YU Yang¹, LU Su-fen², YANG Zi-jie², KANG Kai-li², KUANG Hui-fen², SONG Bo^{2,3,4*}

(1. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin 541004, China; 4. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin 541004, China)

Abstract: Nandan county is famous for its nonferrous metals in China, especially arsenic and lead. This study was conducted to investigate the concentrations of heavy metals in soil and to assess the ecological risks posed by elevated concentrations of heavy metals. Total 72 background soil, 301 farmland soil, 24 tailing and 6 sediment samples were collected to determine the concentrations of arsenic, lead, copper, cadmium, zinc, and antimony. Results showed that the geometric mean concentrations of As, Pb, Cd, Cu, Zn, and Sb in background soil samples were 17.74, 40.78, 0.503, 17.94, 81.40, and 3.004 mg·kg⁻¹, respectively. Heavy-metal pollution of soil in Nandan County became serious. In 82.0% of the soil samples, more than one of those metals was higher than the Grade II of National Soil Environmental Quality Standard (GB 15618—1995). Specifically, there were 79.1%, 56.8%, 22.8%, 9.44%, 36.1%, and 68.3% of soil samples exceeding the standard for Cd, As, Pb, Cu, Zn, and Sb, respectively. Cadmium and Sb were priority control pollutants in Nandan County. Dachang Town and Chehe Town and the surrounding Diaojiang River coastal area showed high ecological risks. The heavy metal contamination of farmland soils in Nandan County happened in Dachang Town and Chehe Town.

Keywords: Nandan; soil; high background; heavy metal; ecological risk; spatial interpolation method

收稿日期: 2016-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(41261082); “八桂学者”建设工程专项经费资助; 广西自然科学基金项目(2013GXNSFEA053002); 广西矿冶与环境科学实验中心(KH2012ZD004), 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目(002401013001)

作者简介: 钟雪梅(1968—), 女, 湖南汝城人, 副教授, 主要从事区域环境调查与风险评估研究。E-mail: zxm_glite@163.com

* **通信作者:** 宋 波 E-mail: songbo@glut.edu.cn

2014年7月环境保护部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤环境状况不容乐观,农田土壤环境质量令人堪忧,而矿产业废弃用地的土壤污染问题十分突出,且这是造成全国性土壤污染或超标的主要原因之一。在调查的70个矿区的1672个点位中,超标点位占33.4%,有色金属矿区周边土壤As、Pb和Cd等污染较为严重。

南丹被誉为“有色金属之乡”、“中国的锡都”,蕴藏着多金属矿产资源^[1],有色金属储量超过50万t。南丹县有色金属矿开采利用历史久远,近半个多世纪以来开采强度急剧增强,造成矿区及其周围地区土壤环境存在较大的健康风险^[2-3]。虽然对某矿区农田土壤重金属污染进行调查的数据不少^[4-6],但至今尚未见到针对南丹全县耕地土壤重金属污染状况调查和评价的研究,尤其缺少对Sb污染状况的调查。为了探讨当地土壤重金属含量状况,对南丹自然土壤和耕地土壤展开较全面的调查,分析其包括Sb在内的6种重金属含量,以了解耕地土壤重金属的污染状况和环境风险等级,旨在为耕地土壤污染的有效防控和农作物的安全生产提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 调查区域概况

南丹县位于广西壮族自治区西北部,地处107°01'~107°55'E、24°42'~25°37'N,地势北高南低,地形复杂。县内Sn、Sb、Zn、Au、Ag、Cu、Fe、In、W等20多种有色金属总储量1100万t,其中Sn储量144万t以上,居全国首位,伴生的锑资源占全国总保有储量的17.1%^[7]。南丹有色金属的采选冶炼自成体系,已具有7000 t·a⁻¹的Sn、Sb、Zn综合选矿能力,具备年产2万t Sb,1万t Sn、Pb和Zn的冶炼能力,是目前全国最大的锡锌生产基地^[1,8]。全县共有各类生产矿山8座,其中有色矿山7座,其他矿山1座,有色金属矿石年产量达300多万t^[1],主要集中在大厂镇、车河镇,属刁江的源头区^[8]。矿产地区有色金属矿区密集,矿业活动频繁^[9],给周边耕地土壤带来重金属污染。

1.2 样品采集与分析

在南丹县全境采集373个土壤表层(0~20 cm)样品(图1):在远离矿区等污染源的林区和荒地采集的自然土壤样品72个;矿业活动密集区的大厂镇、车河镇、芒场镇、沿刁江流域一带及零星采矿场周边矿业影响区耕地样点172个;除上述矿业影响区之外的非矿业影响区耕地样点129个;刁江底泥6个;主要尾

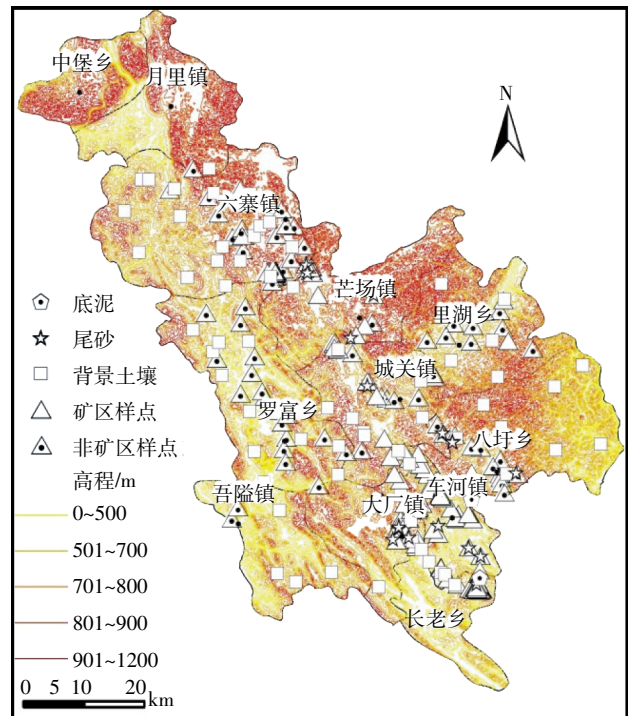


图1 样点分布图

Figure 1 Soil sampling sites and study areas

砂库采集的尾砂样品24个。土壤样品采取多点混合法,各取耕作层(0~20 cm)的土壤约1 kg,混合后用四分法取1 kg,采样过程避免与金属工具接触,并用GPS(Garmin Oregon 550,中国)确定样点地理位置。土壤样品风干后去除碎石与植物残体等杂物,四分法取适量,研磨过0.149 mm尼龙筛,备用。

用pH计测定土壤pH值。土壤样品采用美国环保署推荐的HNO₃-H₂O₂方法^[10]消解,用原子荧光光谱法(AFS-9700)测定As和Sb含量,用石墨炉原子吸收光谱法(AA700,美国P.E公司)测定Pb和Cd含量,用等离子电感耦合法(Optima 7000DV)测定Cu和Zn含量。分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-6)和空白进行质量控制,所用试剂均为优级纯,所用水均为超纯水。测定偏差控制在±10%以内,选10%的样品做重复测试,相对误差在±5%以内。

1.3 数据处理及评价方法

采用ArcGIS软件进行克里格插值和空间分析;正态分布和数据统计分析检验运用SPSS软件来完成。样本均值采用符合正态分布的算术或几何均值表征;非正态分布的数据进行正态性转换,假设检验采用方差分析,相关性分析计算Pearson相关系数。 $P < 0.05$ 表示差异有统计学意义。

非矿区土壤样点的单因子指数法评价以《土壤环

境质量标准》(GB15618—1995)二级标准作为耕地土壤质量参比值,矿区土壤样点的单因子指数法评价则以《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)三级标准作为耕地土壤质量参比值,并对应各个土壤点位的pH值选择不同的二级评价标准。Sb元素的土壤质量参比值参考《农用地土壤环境质量标准》(征求意见稿)和《土壤环境质量标准》(修订)(GB15618—2008)的参考值。

耕地土壤重金属污染状况采用单因子指数法^[11]、内梅罗综合污染指数法^[12]及地累积指数法评价,生态风险评价采用 Hakanson 潜在生态风险指数^[13],其中 As、Pb、Cd、Cu 和 Zn 毒性响应系数参照 Hakanson 提出的参考值^[14],Sb 毒性响应系数参照美国 2006 版饮用水标准和健康建议提出的参考值。

2 结果与分析

2.1 重金属含量特征

2.1.1 背景土壤

在南丹矿区土壤环境质量调查的基础上,对其中来自清洁区(主要是远离人类活动密集区的林地、荒地、山地等自然土壤)的 72 个背景土壤进行统计分析,土壤 pH 值符合正态分布,经对数转换后各重金属含量值均符合正态分布。南丹县背景土壤中 6 种重金属含量统计结果如表 1 所示。采用 Grubbs 检验法(检出水平 $\alpha=95\%$)共剔除 9 个异常值:As(165.9、152.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、Pb(579.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、Cd(4.048 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、Cu(196.3、135.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、Zn(368.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和 Sb(76.08、45.91 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

南丹县背景土壤 pH 值呈中性或偏弱酸性,在 72 个样点中,只有 7 个点 pH 值在 7.00~8.06 之间,其余点位 pH 值均呈中性或弱酸性,变异系数为 22.0%。南丹县土壤 pH 为 5.31,As、Pb、Cd、Cu、Zn 和 Sb 的背景值分别为 17.74、40.78、0.503、17.94、81.40、3.004 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与前人的研究结果($n=2$)相比^[15],本研究中 As、Pb、Cd、Cu 和 Zn 分别高于对应背景值 6.85%、43.3%、71.3%、7.55%和 10.9%,均高于前人的研究结果,但后者由于样本数偏少,不排除存在一定的偶然性。另外,增加了对南丹县土壤 Sb 背景值的研究,其含量超过我国土壤锑背景值^[15](0.38~2.98 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),但低于世界卫生组织(WTO)推荐的土壤中锑的最大允许浓度(3.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2.1.2 耕地土壤、底泥重金属污染评价

从南丹县耕地土壤样品重金属含量统计结果来

看(表 1),As、Pb、Cd、Cu、Zn 和 Sb 这六种重金属含量均呈偏态分布,但经对数转换后均符合正态分布,因此可用几何均值来表征。各重金属的变异系数范围为 0.77~2.21,属于中-强变异,说明各类型土壤样本存在于高含量区域,与平均值偏离较远。且在 $P<0.01$ 水平下远远高于调查得出的背景值,呈现高累积状况。

南丹县耕地土壤呈弱酸性或中性,其 pH 值范围在 4.38~7.66 之间,变异系数为 17.5%。在非矿区采集的 129 个耕地土壤样品中,有 94 个样品存在至少有一种重金属超标,超标率为 72.8%。重金属超标率高低依次为 $\text{Cd}>\text{Sb}>\text{Cu}>\text{As}>\text{Zn}>\text{Pb}$;土壤 Cd 和 Sb 污染指数均值均大于 1,为南丹县非矿区耕地土壤的主要污染元素,其次为砷。综合而言,南丹县非矿区耕地土壤重金属的内梅罗综合污染指数为 1.36,属轻微污染水平。

在矿区 172 个耕地土壤样本中,有 159 个土壤样品至少有一个元素超标,超标率为 92.7%。除 Cu 外,其余 5 种重金属均存在超标情况,超标率由高到低依次为 $\text{As}>\text{Sb}>\text{Cd}>\text{Zn}>\text{Pb}$;从单因子污染指数均值比较来看,As、Sb 和 Cd 远高于其他重金属,均达重度污染水平,为需优先控制的污染物。综合而言,南丹县矿区耕地土壤重金属的内梅罗综合污染指数为 3.59,亦达到重度污染水平。

通过矿区耕地土壤与非矿区耕地土壤重金属含量对比分析发现:各重金属 $P=0.00<0.01$,两种类型土壤重金属存在极显著差异。因此,可以说明该地区土壤重金属含量受到矿业活动的影响。

在南丹县大厂镇、车河镇、芒场镇以及刁江沿岸采集尾砂样品 24 个和刁江河流底泥样品 6 个,并对其重金属含量进行统计分析(表 1)。从结果来看,底泥的 As、Cd 和 Sb 超标最严重,且单项污染指数均达到 100 左右,其综合污染指数高达 84.6,存在较大的生态风险。尾砂中 As、Pb 和 Cd 的均值分别高达 30 640、5856、91.87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,因而需要加强对尾矿库的安全监控,加固堤坝,避免尾矿库溃坝的安全事故发生。若监管不力,造成高重金属含量的尾砂释放到环境中,必将对水体和下游农田生态环境造成极大的负面影响。

2.2 土壤重金属空间分布

由于土壤是一个不均匀、具有高度空间变异性的混合物,采集的土壤样本往往不能代表整个区域土壤,只能代表样本点本身的土壤质量状况,而利用 ArcGIS 软件结合 Kriging 插值法可以直观地了解研

表 1 南丹县土壤重金属特征($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 1 Characteristics of heavy metal content in soil in Nandan County, Guangxi($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

项目	元素	范围	算术均值 $\pm$ 标准差	几何均值(标准方差)	变异系数	P_{Le}	标准(参照)	超标率%	超标倍数	污染水平	综合污染
背景值	As	1.68~165.9	29.8 $\pm$ 35.9	17.74(1.01)	1.21	0.275	16.6	—	—	—	—
$n=72$	Pb	4.73~579.5	67.8 $\pm$ 86.8	40.78(1.04)	1.28	0.826	23.1	—	—	—	
	Cd	0.05~4.048	0.90 $\pm$ 1.00	0.503(1.11)	1.11	0.48	0.14	—	—	—	
	Cu	0.69~196.3	29.7 $\pm$ 33.7	17.94(1.06)	1.14	0.794	16.6	—	—	—	
	Zn	6.75~368.1	108 $\pm$ 84.2	81.40(0.81)	0.78	0.465	72.5	—	—	—	
	Sb	0.22~76.08	6.21 $\pm$ 11.7	3.004(1.10)	1.89	0.496	2.98	—	—	—	
	pH	3.70~8.06	5.23 $\pm$ 1.18	5.31(1.18)	0.22	0.414	5.35	—	—	—	
非矿区 $n=129$	As	1.01~559.7	33.1 $\pm$ 68.9	15.40(2.73)	2.08	0.024	40	19.0	0.39	清洁	轻微 (1.36)
	Pb	1.75~953.7	87.4 $\pm$ 132	43.63(3.78)	1.51	0.085	250	5.08	0.17	清洁	
	Cd	0.07~5.154	0.75 $\pm$ 0.73	0.535(0.63)	0.97	0.677	0.3	73.6	1.78	轻微	
	Cu	1.50~220.5	34.9 $\pm$ 34.8	24.00(3.18)	0.99	0.994	50	20.4	0.48	清洁	
	Zn	8.50~1688	150 $\pm$ 188	110.0(4.70)	1.25	0.197	200	14.8	0.55	清洁	
	Sb	0.37~45.86	5.62 $\pm$ 8.49	3.077(1.12)	1.51	0.025	3	38.4	1.03	轻微	
	pH	4.38~7.66	5.85 $\pm$ 0.87	5.786(0.87)	0.15	0.812	—	—	—	—	
矿区 $n=172$	As	6.16~9875	709 $\pm$ 1566	178.8(5.18)	2.21	0.247	40	84.7	4.47	重度	重度 (3.59)
	Pb	6.00~4335	604 $\pm$ 784	278.7(5.63)	1.29	0.421	500	36.1	0.56	清洁	
	Cd	0.04~85.42	8.90 $\pm$ 12.8	3.894(1.36)	1.44	0.94	1	83.3	3.9	重度	
	Cu	12.4~284.5	87.8 $\pm$ 55.9	72.76(4.29)	0.64	0.738	400	—	0.19	清洁	
	Zn	76.2~6751	1140 $\pm$ 1444	613.7(6.42)	1.27	0.387	500	54.4	1.23	轻微	
	Sb	1.04~1107	147 $\pm$ 229	41.15(3.72)	1.56	0.732	10	76.6	4.12	重度	
	pH	4.08~8.29	6.41 $\pm$ 0.92	6.351(0.93)	0.14	0.213	—	—	—	—	
底泥 $n=6$	As	13.9~11496	4309 $\pm$ 4511	1048(6.95)	1.05	0.944	40	83.33	107	重度	重度 (84.6)
	Pb	229~2746.8	1129 $\pm$ 1012	783.7(6.66)	0.9	0.850	500	100	2.26	轻微	
	Cd	0.70~276.5	128 $\pm$ 127	31.46(3.45)	0.99	0.749	1	83.33	128	重度	
	Cu	9.97~226.7	125 $\pm$ 95.4	79.93(4.38)	0.77	0.951	400	0	0.31	清洁	
	Zn	64.3~16 799	5255 $\pm$ 6871	1392(7.24)	1.31	0.835	500	60.0	10.5	重度	
	Sb	1.09~1 474.4	637 $\pm$ 641	121.0(4.80)	1.01	0.954	10	80.0	63.7	重度	
	pH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
尾砂 $n=24$	As	122~171 523	30 640 $\pm$ 40 409	17 048(9.74)	1.32	0.757	—	—	—	—	—
	Pb	23.8~29294	5856 $\pm$ 8164	1844(7.52)	1.39	0.958	—	—	—	—	—
	Cd	0.23~958	91.87 $\pm$ 196	11.57(2.44)	2.14	0.465	—	—	—	—	—

注: P_{Le} 为对数转换后的差异检验值。Note : P_{Le} —test values for differences in logarithm-converted values.

究区重金属污染和生态风险的空间分布。本文采用 Kriging 对南丹土壤重金属单项污染指数进行空间插值(图2),并对其空间结构特性和空间自相关性进行了分析(表2)。块金值占基台值的比值可以揭示区域化变量的空间相关程度,该比值小于 25%表明空间相关性很强,大于 75%表明空间相关性较弱^[10]。本研究中 6 种元素的比值在 21.7%~87.9%不等。除 Zn 外,其他 5 种元素具有中等以上程度的空间自相关性,其中 Pb 的比值为 21.7%,小于 25%,因而南丹土壤中的 Pb 含量空间自相关性较强。从前述的分析可以看出,相比其他元素而言,南丹土壤铅和铜含量受人类活动影响

较小;但二者空间结构性却并不一致,土壤铅含量具有良好的空间自相关性。

南丹县土壤的 6 种重金属的单项污染指数空间分布具有各自不同的分布特征(图2)。结合各元素的变异性、含量分布以及元素的地球化学特征,对重金属的污染情况进行描述。As 是南丹县土壤污染最严重及面积较广的元素,在车河、大厂、长老、罗富、吾隘等乡镇出现了重度污染,特别是在车河和大厂镇及刁江沿岸土壤 As 出现最大程度污染;在八圩、里湖、六寨等乡镇的大部分区域呈现中度污染,只有六寨和八圩的少部分区域表现为清洁状态。Cd 是南丹县土壤

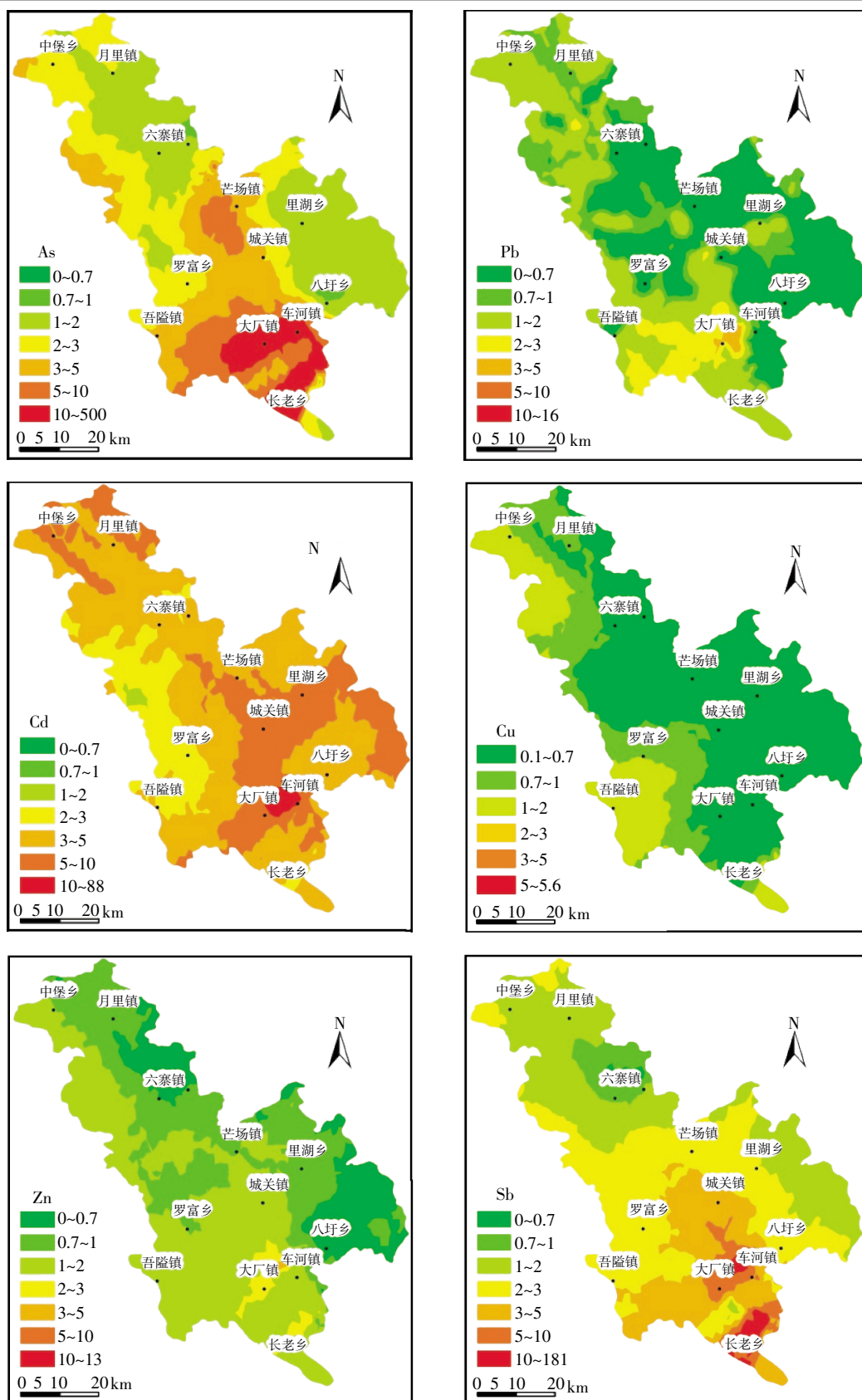


图2 广西南丹县土壤不同重金属单项污染指数分布图

Figure 2 Distribution of heavy metal contamination in soil of Nandan County, Guangxi

表2 重金属含量变异函数理论模型及其相关参数

Table 2 Semivariogram theoretical models of heavy metals and corresponding parameters

元素	偏基台值	变程/km	块金值	块金值/基台值/%	模型	均方根标准误差
As	2.189	0.85	2.213	50.3	球状模型	0.301
Pb	2.931	4.41	0.817	21.7	球状模型	1.260
Cd	0.556	0.94	1.434	72.0	球状模型	0.489
Cu	0.312	0.77	0.816	72.3	球状模型	0.866
Zn	0.138	1.08	1.009	87.9	球状模型	0.143
Sb	1.568	0.81	1.733	52.5	高斯模型	0.143

污染面积第二大元素,表现出区域性污染特征,在南丹县部分区域呈中-重度污染,在罗富乡、吾隘镇和八圩乡的区域呈现清洁状况,但在南丹县中南部的芒场镇、城关镇、车河和大厂镇周边土壤Cd出现重度污染现象。Sb是南丹县土壤污染程度偏重的元素,在长老、车河、大厂、城关等乡镇出现了重度污染,特别是位于刁江下游的长老镇周边土壤Sb污染达到极重程度;在八圩、里湖、芒场、罗富等乡镇的大部分区域呈现中度污染,在八圩、里湖、六寨、月里、中堡的大部分区域表现为清洁状态。土壤Pb、Cu和Zn各元素表现为清洁-轻度污染状态。土壤Pb和Zn只有在南丹县局部地区呈现重度污染,且都位于大厂镇周边的下部分区域,其中Zn在大厂、车河、城关、罗富和长老的局部地区出现中度污染。不过,Pb、Cu和Zn大部分区域总体属于清洁水平。

图3为南丹县耕地土壤重金属综合污染空间分布。南丹县土壤在不同区域的污染程度不同:少部分地区属于清洁-轻度污染状态,主要分布在六寨镇、罗富乡和八圩乡;全县大部分土壤达到中-重度污染程度,且矿业密集区的车河镇和大厂镇土壤重金属达到极度重污染程度。不过,由于内梅罗综合指数过分突出污染指数最大的污染物对环境质量的影响和作用,即突出污染程度最为严重的重金属,使其对环境质量评价的灵敏性不够高^[17]。南丹县土壤As和Cd在综合污染指数中占据了很大的比重,其综合污染指数污染趋势与As和Cd的单项污染指数趋势相似,使得评价结果在一定程度上增大了重度污染的范围和程度。

2.3 重金属的地累积指数

地质累积指数(Geoaccumulation Index)通常称为Muller指数^[18],考虑了自然地质及人为活动对重金属污染的影响,广泛用于研究沉积物及其他物质中重金属污染程度的定量指标^[19]。其表达式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 \cdot BE_n}$$

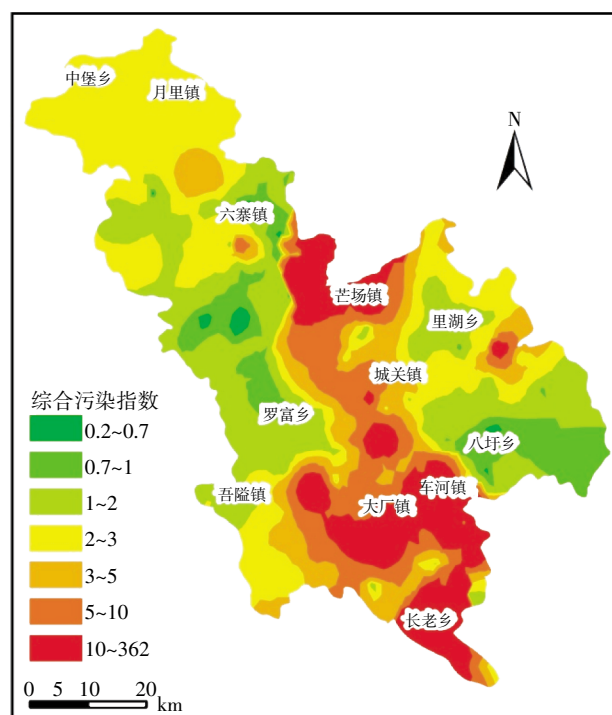


图3 广西南丹县土壤重金属综合污染分布

Figure 3 Comprehensive contamination distribution of heavy metals in soil of Nandan County, Guangxi

式中: C_n 为样品中元素 n 的浓度;1.5为修正指数,通常用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响; BE_n 为背景浓度。As、Pb、Cd、Cu、Zn、Sb的土壤背景值分别取17.74、40.78、0.503、17.94、81.40、3.004 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

对南丹县土壤重金属元素进行地累积指数法计算结果如表3所示。由统计结果可知,Cu在所有采样点中,83.7%处于无污染-中度累积级别,而其他重金属则分布在各累积程度中,且都存在相对较高的累积。从地累积的结果可以初步分析出,南丹县耕地土壤重金属受到人为因素的影响可能性较大,尤其是Sb、As、Cd和Pb这4种元素。

2.4 重金属生态风险评价

如表4结果所示,南丹县耕地土壤Sb和Cd的

表 3 南丹县耕地土壤重金属含量地累积指数结果(%)

Table 3 Geoaccumulation Index of heavy metals in soil of Nandan County, Guangxi

I_{geo}	累积程度	Sb	As	Cd	Pb	Zn	Cu
0	无	38.2	38.2	34.3	36.2	31.8	27.1
1	无-中	13.3	12.5	17.4	14.1	21.9	30.9
2	中度	7.3	13.9	15.9	13.4	16.3	25.7
3	中度-强度	11.2	10.9	11.2	14.5	12.0	13.3
4	强度	9.6	8.1	7.9	10.5	8.6	3.0
5	强度-极强	5.6	5.3	7.9	7.6	6.0	0
6	极强	14.8	11.1	5.4	3.5	3.4	0

表 4 广西南丹县耕地土壤重金属污染生态风险评价

Table 4 Ecological risk assessment of heavy metal contamination of farmland soil in Nandan County, Guangxi

项目	As	Pb	Cd	Cu	Zn	Sb
T_r	10	5	30	5	1	40
C_n	17.74	40.78	0.503	17.94	81.40	3.004
耕地 平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	62.95	126.2	1.64	43.5	276.6	12.8
土壤 E_i	35.5	15.5	97.8	12.1	3.40	170
风险等级	中等	轻微	强	轻微	轻微	强
RI(风险等级) 335(强)						
底泥 平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3867	689.4	131.2	112.2	3431	639.8
E_i	2179	84.5	7825	31.2	42.2	8519
风险等级	极高	高	极高	中等	中等	极高
RI(风险等级) 18 682(极强)						

风险等级属于“很强”,其余元素均呈现“轻微”风险。全县土壤重金属污染潜在生态风险指数(RI)为 335,达到“强”生态风险水平,其中 Sb 和 Cd 的贡献率分别达到 50.7%和 29.2%,是构成耕地土壤生态风险最主要的污染元素。

为了解刁江底泥对底栖生物、上覆水生物产生毒性作用,针对采集的底泥进行生态评估,其中 Cu 和 Zn 的风险等级属于中等,而 Sb、Cd、As 和 Pb 的风险等级达到“极强”的潜在生态风险,复合生态风险系数(RI)均到达“极强”的程度。

利用 ArcGIS 软件结合 Kriging 插值法做出潜在生态风险指数分布(图 4),可见,“强”生态风险区有两处:一是车河镇和大厂镇的北部及城关镇的西南部,二是刁江流域的西南部。南丹县近五分之一区域呈现“中等”以上生态风险,主要分布在中堡和月里镇西南部及吾隘和罗富镇的少部分区域。Sb 污染程度及涉及面积最为严重,且在潜在生态风险评价中Sb的毒性系数最高,表明潜在生态风险分布与 Sb 的单项污染指数的分布相一致。

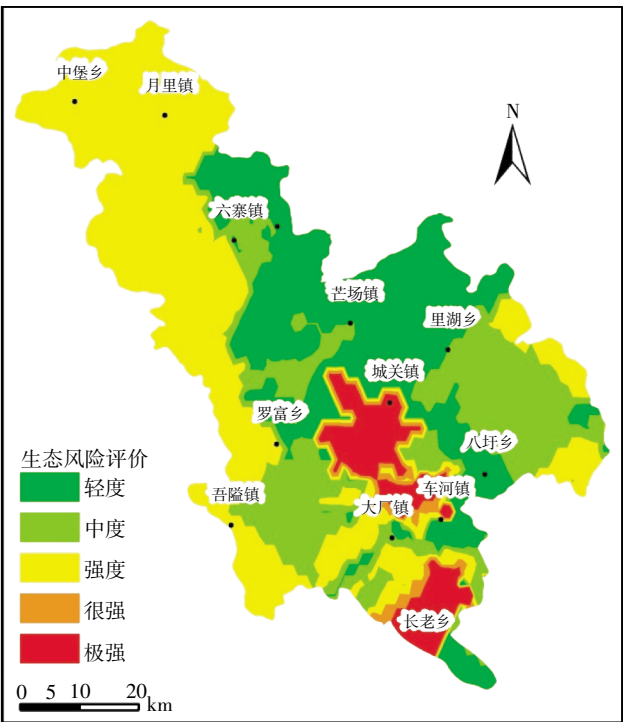


图 4 广西南丹县土壤重金属生态风险分布

Figure 4 Ecological risk distribution of heavy metal contamination of soil in Nandan County, Guangxi

3 讨论

3.1 南丹县土壤重金属状况

南丹县各重金属背景值均高于前人研究的河池市地区土壤背景值和南丹县背景值^[15,20],也高于邻县环江^[21]、都安^[15]和刁江下游的金洞村^[20]的背景值。在不同环境、地质、地理条件下,其土壤重金属含量背景值会有所不同^[22],在南丹县境内广泛分布富含多种金属的页岩和砂岩,在该类型岩石上发育的土壤重金属含量将高于其他母岩发育的土壤。因此,该研究的 Pb 和 Cd 的背景值偏高。广西土壤环境背景值的研究仅停滞于 20 世纪 80—90 年代,同时,前人在南丹县仅采集两个土壤样品,对于背景值研究的样本数偏少。该研究在南丹县境内采集自然土壤样品 72 个,样本数远远大于前人研究,样点在南丹大部分地区均有分布,更具有代表性。

一般来说,就矿区周边的土壤而言,矿业活动是土壤重金属污染的主要来源。污染物迁移的主要途径包括大气降尘和水力作用,而后者形式多样,包括地表径流和污水灌溉,对于降水量丰富的南方,尾砂随洪水淹没沿岸相对低洼的农田也很常见。与研究区域背景土壤重金属含量比较,南丹矿区耕地土壤和刁江

底泥中重金属含量均积累显著。从图3和图4可以看出,污染土壤主要在矿业密集区的车河镇和大厂镇,该区域周边尾砂库星罗棋布(图1),其尾砂As、Pb和Cd含量分别高达30 640、5856、91.87 mg·kg⁻¹,在人为扰动或风力作用下易通过大气降尘等方式对周边土壤造成污染。除了大气沉降的影响外,水力作用也是重金属迁移的重要影响因素。刁江起源于车河镇塘汉打锡坡,20世纪80年代以来矿业活动较为无序,产生的废水、废渣等汇入刁江,并通过灌溉和洪水淹没的方式影响两岸农田,由于刁江的车河到长老乡金洞河段落差大,沿途多为峡谷,对两岸土壤影响也小;但进入金洞村后,地势平缓,河床也宽了数倍,洪水来临时,携带废水废渣的洪水淹没两岸农田造成很大的影响,所以导致该区域土壤生态风险较高(图4)。

南丹耕地土壤受As、Cd和Sb复合污染,尤其是Sb污染^[5],但目前国内外对土壤中Sb含量的研究较少^[23]。南丹县土壤各重金属污染均高于全国耕地土壤点位的超标率,统计6种重金属的综合污染指数得出南丹县土壤47.6%的样点达到重度污染水平以上;地累积统计结果显示As、Cd和Sb的累积程度较高,分别为24.7%、21.3%和30.1%,达到中等污染水平以上。上述两种评价方法对地质高背景导致的超标和人为活动产生的污染评价结果表现不同^[24]。结合重金属的生物毒性影响得出的生态风险评价结果显示,44.9%的样点达到重度风险的水平,与综合污染评价的结果相一致。总体评价得出:As、Cd和Sb是南丹县的主要污染元素。

3.2 成因分析

对土壤重金属进行相关性分析用来评估重金属污染是否存在同源关系^[25]。所采集的耕地土壤6种重金属相互之间正相关显著($P<0.01$),说明它们之间可能具有一定的同源性。

调查数据显示:南丹县境内土壤As、Pb、Cd和Sb含量最高点主要分布在大厂和车河镇,且各评价得出的高风险区域均分布在大厂、车河镇和刁江流域沿岸。车河和大厂镇是重矿业活动的聚集点,共300多家采选矿企业^[26],且大量矿区的粗放式开采,造成邻近土壤的破坏和引起土壤重金属的污染,导致乡镇周边土壤重金属含量偏高。大厂镇矿山开采和选冶、废弃(尾)矿渣的堆放已成为矿山矿区及其周边环境As和Sb严重的潜在危害^[5]。对暴露在外的废砂进行重金属测定,其As、Pb、Cd、Sb含量分别高达30 640、5856、91.87、547.8 mg·kg⁻¹,废砂通过雨水冲刷、人为扰动和

交通运输等方式极易对周边的河流和土壤造成污染;而不受矿业活动影响或影响很小的乡镇(六寨、里湖、罗富、吾隘和八圩),其生态风险就远远低于车河镇和大厂镇。

针对土壤各重金属分级标准都给予了比较明确的规定,但是针对其他可能会对土壤-植物-人体产生毒害作用的重金属分级标准尚无明确规定,土壤中Sb对生态的毒性响应系数也仍未明确规定,而且单从土壤的重金属污染水平仍不足对环境总体评价。因此,在条件允许的情况下进一步完善土壤-植物-人体标准体系是值得关注的问题。

4 结论

(1)南丹县土壤As、Pb、Cd、Cu、Zn、Sb的背景值分别为17.74、40.78、0.503、17.94、81.40、3.004 mg·kg⁻¹,其中Pb和Cd的背景值含量显著高于全国和广西土壤背景值。

(2)南丹县耕地土壤中Sb、As和Cd的超标较严重,环境生态风险较高的区域主要集中在大厂和车河镇及沿刁江一带。

(3)根据潜在风险评价结果可以看出,南丹县土壤大部分区域表现为清洁-轻微生态风险程度,同时在个别地区出现生态风险程度稍高地带。这与南丹周边的矿业活动及高背景有着一定的关系。

参考文献:

- [1] 邓 坤,胡振光.广西南丹矿产资源及可持续发展探讨[J].矿产与地质,2010,24(6):552-556.
DENG Kun, HU Zhen-guang. Discussion on sustainable development of mineral resources in Nandan, Guangxi[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2010, 24(6):552-556.
- [2] 谢 华,刘晓海,陈同斌,等.大型古老锡矿影响区土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险[J].环境科学,2008,29(12):3503-3507.
XIE Hua, LIU Xiao-hai, CHEN Tong-bin, et al. Concentration and health risk of heavy metals in vegetables and soils in region affected by an ancient tin ore[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(12):3503-3507.
- [3] 邹晓锦,仇荣亮,周小勇,等.大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J].环境科学学报,2008,28(7):1406-1412.
ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Science Circumstance*, 2008, 28(7):1406-1412.
- [4] 黄宇妃,宋 波,袁立竹,等.南丹金竹坳尾矿库及周边重金属污染调查与耐性植物筛选[J].桂林理工大学学报,2014,34(3):560-567.
HUANG Yu-fei, SONG Bo, YUAN Li-zhu, et al. Heavy metals pollution investigation on Jinzhuaotailing wasteland and heavy metal tolerant plants selection in Nandan[J]. *Acta Science Circumstance*, 2014, 34(3):560-567.

- [5] 李 玲, 张国平, 刘 虹, 等. 广西大厂矿区土壤-植物系统中 Sb、As 的迁移转化特征[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2305-2313.
LI Ling, ZHANG Guo-ping, LIU Hong, et al. Antimony and arsenic migration and environmental impacts on river draining in the Dachang multi-metal liferous mine area in Guangxi, China[J]. *Acta Science Circumstance*, 2010, 30(11): 2305-2313.
- [6] 张丽娥, 莫招育, 覃 健, 等. 广西大厂矿区下游农村土壤重金属污染及儿童健康风险评估[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(6): 512-516.
ZHANG Li-e, MO Zhao-yu, QIN Jian, et al. Contamination of heavy metals in soils and health risk assessment in children in a downstream village of Dachang mining area in Guangxi[J]. *J Environ Health*, 2014, 31(6): 512-516.
- [7] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212.
XIAO Xi-yuan, CHEN Tong-bin, LIAO Xiao-yong, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China[J]. *Geographical Research*, 2008, 27(1): 201-212.
- [8] 周 兴, 宋书巧, 吴 欢. 广西刁江流域有色金属矿区尾砂库植物研究[J]. 热带地理, 2003, 23(3): 226-230.
ZHOU Xing, SONG Shu-qiao, WU Huan. An investigation of plants on the tailings of abandoned nonferrous mines in the Diaojiang basin of Guangxi[J]. *Tropical Geography*, 2003, 23(3): 226-230.
- [9] 蹇 丽, 黄泽春, 刘永轩, 等. 刁江水体多相介质中 As、Zn 和 Pb 的空间和季节分布规律[J]. 环境科学研究, 2010, 23(4): 445-451.
JIAN Li, HUANG Ze-chun, LIU Yong-xuan, et al. Spatial and seasonal distribution rules of As, Zn and Pb in multi-phase mediums of Diaojiang River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(4): 445-451.
- [10] US EPA. Risk-based concentration table[M]. Philadelphia PA: Washington DC, 2000.
- [11] Zhang Z G, Ping Y L, Pei L Z, et al. Assessment on heavy metals pollution of agricultural soil in Guanzhong District[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2006, 68(1): 105-113.
- [12] Cheng J L, Shi Z, Zhu Y W. Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(1): 50-54.
- [13] Wang L, Guo Z, Xiao X, et al. Heavy metal pollution of soils and vegetables in the midstream and downstream of the Xiangjiang River, Hunan Province[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2008, 18(3): 353-362.
- [14] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [15] 广西环境科学研究所. 土壤背景值研究方法 & 广西土壤背景值[M]. 南宁, 1992: 223.
Institute of Environmental Science in Guangxi. Values of soil background and method in Guangxi[M]. Nanning, 1992: 223.
- [16] 郭旭东, 傅伯杰, 陈利顶, 等. 河北省遵化平原土壤养分的时空变异特征: 变异函数与 Kriging 插值分析[J]. 地理学报, 2000, 55(5): 555-566.
GUO Xu-dong, FU Bo-jie, CHEN Li-ding, et al. The Spatio-temporal variability of soil nutrients in Zunhua plain of Hebei Province: Semi-variogram and Kriging analysis[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2000, 55(5): 555-566.
- [17] 关伯仁. 评内梅罗的污染指数[J]. 环境科学, 1979(4): 67-71.
GUAN Bo-ren. Comments of Nemerow pollution index[J]. *Environmental Science*, 1979(4): 67-71.
- [18] Liu W X, Tang H G, Luan Z K. Comprehensive assessment of heavy metal pollution in river and lake sediments using face graph and index of geoaccumulation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 1997(1): 40-48.
- [19] Forstner U, Muller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact[J]. *Geo Journal*, 1981, 42(5): 417-432.
- [20] 宋书巧, 梁利芳, 周永章, 等. 广西刁江沿岸农田受矿山重金属污染现状与治理对策[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 152-155.
SONG Shu-qiao, LIANG Li-fang, ZHOU Yong-zhang, et al. The situation and remedial measures of the cropland polluted by heavy metals from mining along the Diaojiang River[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(2): 152-155.
- [21] 陆素芬, 宋 波, 蒙冬柳, 等. 环江尾砂库溃坝影响区农田土壤和蔬菜中重金属含量测定与健康风险评价 [J]. 环境工程, 2015, 33(10): 130-134.
LU Su-fen, SONG Bo, MENG Dong-liu, et al. A survey of arsenic, lead and cadmium concentrations in soils and vegetables around a tailing spill in Huanjiang and the human health risks assessment[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(10): 130-134.
- [22] 苏春田, 唐健生, 潘晓东, 等. 不同地质条件下土壤重金属质量评价比较[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 25-28.
SU Chun-tian, TANG Jian-sheng, PAN Xiao-dong, et al. Evaluation comparison of heavy metals quality in soil in difference geological conditions[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(4): 25-28.
- [23] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1/2): 125-176.
- [24] 张江华, 赵阿宁, 王仲复, 等. 内梅罗指数和地质累积指数在土壤重金属评价中的差异探讨——以小秦岭金矿带为例[J]. 黄金, 2010, 31(8): 43-46.
ZHANG Jiang-hua, ZHAO A-ning, WANG Zhong-fu, et al. Discussion on the differences of heavy metals contamination in soil assessment with Nemerou index and geo-accumulation index —with Xiaoqinling gold belt as example[J]. *Gold*, 2010, 31(8): 43-46.
- [25] 秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 等. 渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2359-2367.
QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, et al. Impact of coastal exploitation on the heavy metal contents in the sediment of Bohai Bay [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(7): 2359-2367.
- [26] 黄晨晖, 时 坚, 莫日生. 近三十年来刁江流域水质状况的对比分析及其防治建议[J]. 环境研究与监测, 2009, 22(3): 14-19.
HUANG Chen-hui, SHI Jian, MO Ri-sheng. Comparative analysis of water quality in the last three decades Diaojiang River Basin and prevention recommend[J]. *Environmental Research and Monitoring*, 2009, 22(3): 14-19.