

金属矿区土壤重金属污染的分布特征及因果关系解析——以某金矿为例

冯娟, 艾昊, 陈清敏, 赵鹏鹤, 李华, 汪文波, 薛智凤

引用本文:

冯娟, 艾昊, 陈清敏, 赵鹏鹤, 李华, 汪文波, 薛智凤. 金属矿区土壤重金属污染的分布特征及因果关系解析——以某金矿为例[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(12): 2721-2730.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0568>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三峡库区库尾典型农用地土壤重金属污染特征及潜在风险

王金霞, 罗乐, 陈玉成, 何清明, 詹玲玲

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2711-2717 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0844>

安徽迪沟采煤沉陷区土壤和沉积物重金属特征及潜在生态风险评价

陈城, 鲁潇, 于坤, 张明珠, 孙庆业

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 570-579 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1076>

湘潭县农田土壤重金属污染及生态风险评价

刘瑞雪, 乔冬云, 王萍, 安毅, 霍莉莉

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1523-1530 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1491>

某铅锌尾矿库周边农田土壤重金属污染状况及风险评价

梁雅雅, 易筱筠, 党志, 王琴, 高双全, 唐婕, 张政芳

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 103-110 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0252>

规模化猪场灌区土壤重金属污染特征及风险评价——以重庆市某种猪场为例

杨璐, 张玉, 张智, 李余杰, 翁张帆, 孙磊, 孔媛

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2166-2174 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1775>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

冯娟, 艾昊, 陈清敏, 等. 金属矿区土壤重金属污染的分布特征及因果关系解析——以某金矿为例[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(12): 2721-2730.

FENG J, AI H, CHEN Q M, et al. Distribution characteristics and causality analysis of soil heavy metals pollution in a metal mining area: a case study of a gold mine[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(12): 2721-2730.



开放科学 OSID

金属矿区土壤重金属污染的分布特征及因果关系解析 ——以某金矿为例

冯娟^{1,2}, 艾昊^{1,2*}, 陈清敏^{1,2}, 赵鹏鹤³, 李华^{1,2}, 汪文波^{1,2}, 薛智凤^{1,2}

(1. 陕西省地质调查院, 西安 710000; 2. 陕西省地质调查院实验中心, 西安 710000; 3. 陕西省社会科学院, 西安 710000)

摘要:为客观评价矿区土壤重金属污染状况,并解析其因果关系,以陕西秦巴山区某金矿为对象,采用地累积指数法和潜在生态危险指数法对研究区土壤重金属污染程度与生态风险进行评价,并通过化学分析法与相关性分析探讨重金属污染物的空间分布特征与同源性,从而对研究区土壤重金属污染的因果关系进行解析。结果表明:研究区内地表水的pH在2.66~8.18之间,62.5%的点位低于Ⅱ类地表水标准,尤其以工业场地与沟河内地表水呈明显酸性;整个研究区域的土壤主要表现为酸性,土壤样品中Cd、Hg、Cu变异系数均大于1,属于强变异,受人为影响因素显著;地累积指数法表明,矿区土壤中污染较为明显的重金属元素为Cd与As,尤其是在农用地与工业场地中较为显著。Pb与Cr元素的污染行为最弱,在三个不同区域中的无污染点位数均达到了100%;从综合潜在生态风险程度来看,三个区域均处于中等生态风险及以上,工业场地为高生态风险等级,综合风险指数为429.5,尾矿库和农用地为中等生态风险等级,综合风险指数分别为164.1和155.3。研究表明,尾矿库与矿洞涌水是研究区的重点污染源,在后期的生态环境治理及监测中需要重点关注Cd与As的生态风险。

关键词:土壤;重金属;污染特征;风险评价;因果关系

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)12-2721-10 doi:10.11654/jaes.2023-0568

Distribution characteristics and causality analysis of soil heavy metals pollution in a metal mining area: a case study of a gold mine

FENG Juan^{1,2}, AI Hao^{1,2*}, CHEN Qingmin^{1,2}, ZHAO Penghe³, LI Hua^{1,2}, WANG Wenbo^{1,2}, XUE Zhifeng^{1,2}

(1. Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710000, China; 2. Experimental Center, Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710000, China; 3. Shaanxi Academy of Social Sciences, Xi'an 710000, China)

Abstract: In order to objectively evaluate the situation of soil heavy metal pollution in mining area and analyze its causal relationship, in this study, a gold mine in Qinba Mountain area of Shaanxi Province was selected as the object. The soil heavy metal pollution degree and ecological risk in the study area were evaluated using the local accumulation index method and potential ecological risk index method. The spatial distribution characteristics and homology of heavy metal pollutants were examined through chemical and correlation analysis, to analyze the causality of soil heavy metal pollution in the study area. The results showed that the pH of surface water in the study area ranged from 2.66 to 8.18, and 62.5% of the surface water was lower than the standard of Class II surface water, especially the surface water in industrial sites and gullies was strongly acidic. The soil in the entire study area was mainly acidic, and the variation coefficients of Cd,

收稿日期:2023-07-17 录用日期:2023-09-18

作者简介:冯娟(1991—),女,陕西西安人,硕士,从事生态环境损害鉴定评估研究。E-mail:632839743@qq.com

*通信作者:艾昊 E-mail:aihao0454@126.com

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划课题(2022JQ-287);2022年陕西省省级生态环保及应急管理专项资金项目:秦巴地区典型金属矿山环境损害鉴定评估方法研究;陕西省公益性地质调查项目(202114)

Project supported: Shaanxi Province Natural Science Basic Research Project(2022JQ-287); 2022 Shaanxi Provincial Ecological Environmental Protection and Emergency Management Special Fund Project; Shaanxi Public Welfare Geological Survey Project(202114)

Hg, and Cu in soil samples were all greater than 1, which indicates strong variation and is significantly affected by human factors. The soil accumulation index method showed that Cd and As were the most obvious heavy metal elements in the soil of mining area, especially in agricultural land and on industrial sites. The pollution behavior of Pb and Cr elements was the least prominent, and the pollution-free point number in three different regions reached 100%. From the perspective of the comprehensive degree of potential ecological risk, the three regions were in the medium ecological risk or above. The industrial site had a high ecological risk grade and the comprehensive risk index was 429.5. The tailings pond and agricultural land were a medium ecological risk grade, and the comprehensive risk indices were 164.1 and 155.3, respectively. Our results indicate that the tailings pond and mine water gushing are the key pollution sources in the study area, and more attention should be paid to the ecological risks of Cd and As in the ecological environment management with monitoring in the later stages.

Keywords: soil; heavy metal; pollution characteristic; risk assessment; causality

2016 国务院印发的《土壤污染防治行动计划》中提出,土壤环境保护治理工作应该贯彻“谁污染,谁治理”的原则^[1],因此在生态环境损害赔偿的实际案例中,精确解析环境损害的因果关系对于确定污染责任主体或制定适合的污染减排措施至关重要。

随着《生态环境损害鉴定评估技术指南》等相关文件的陆续出台,我国的生态环境损害鉴定评估工作已逐渐向标准化、程序化、专业化的方向发展,相关作用机理、技术方法方面的研究也逐渐深入^[2]。因果关系判定作为生态环境损害鉴定评估中的重要内容,受到了生态环境损害鉴定评估工作者的深入研究与广泛关注。因果关系判定主要是通过构建污染源到受体端的污染迁移途径,确定污染源与损害之间的关联性^[3-4]。《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素第1部分:土壤和地下水》(GB/T 39792.1—2020)、《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素第2部分:地表水和沉积物》(GB/T 39792.2—2020)中均明确要求因果关系分析过程中需要提出污染物迁移路径假设,并对迁移路径进行分析验证,基于污染源解析和迁移路径验证结果,分析污染环境行为与损害之间是否存在因果关系。

秦巴山区作为我国重要的金属矿集区,矿区生态环境损害事件屡有发生,迫切需要依据矿区生态环境损害机制与特点制定具有针对性的鉴定评估技术与方法,以保障矿区生态环境损害鉴定评估工作的顺利开展,有序推进矿区生态文明建设。

本研究以陕西秦巴山区某金矿为研究对象,对研究区土壤重金属污染程度与分布特征进行分析,结合相关性分析对研究区的生态环境损害因果关系进行探讨分析,同时采用地累积指数法和潜在生态危险指数法对研究的生态风险进行评价。本研究以期找出需要优先防治的重金属元素与污染源,为研究区农用地土壤污染防治及风险评估提供理论支撑,为秦巴山区金

属矿山生态环境损害赔偿因果关系鉴定探索一套可推广的鉴定评估方法累积经验,同时也为该区域开展生态风险评估研究工作提供数据参考与理论支持,为秦岭山区金属矿区土壤污染治理工作提供基础支持。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于秦岭中段南麓,属剥蚀低中山区的一部分,开采矿种为金矿。矿区地理坐标为:33°01'15"~33°03'00"N,108°36'30"~108°37'00"E,矿区地层区划属秦岭区的徽县-旬阳分区,地处亚热带湿润气候区,气候温和湿润,春季较短,雨水充足,春秋两季天气多变,夏季高温炎热,多雷暴雨天气,冬季寒冷、干燥,四季分明。根据当地气象站统计资料,年均气温15.1℃,日照1876h,平均无霜期258d^[5]。气温由汉江、月河逐渐向两侧递减。矿区内土壤类型主要为黄棕壤土类,所呈立体垂直带谱分布,以黄棕壤土类为基带土,基带以上为棕壤土,并随高程等的变化,出现相应的土亚种、土属、土种。通过实地踏勘发现,矿区在前期探矿和采矿过程中形成了4处弃渣堆和5处采空区,由于经营者缺乏相应的环保意识和处理措施,导致矿渣、废石被长期风化产生矿山酸性废水,对周边的水体、土壤乃至居民的生命安全均造成了严重的安全隐患。

矿区内地层总体为一变形复杂的单斜层,南老北新,倾向北西-北东,局部南倾,倾角40°~60°。出露地层主要为下志留统梅子垭组,其次出露寒武-奥陶系洞河群及中泥盆统石家沟组。含金层位为下志留统梅子垭组,岩性以黑云母变斑晶绢云石英片岩、含炭绢云石英片岩、绢云石英片岩、炭质片岩及变砂岩为主^[6-7]。

1.2 样品采集与处理

农田土壤样品点位布设根据《生态环境损害鉴定

评估技术指南 土壤和地下水》(GB/T 39792.1—2020)和《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)进行,土壤采样点位布设时,根据实地考察,首先识别出疑似受损害区域,并作为重点调查区域,接近污染发生点的位置点位密集,远离污染发生点的位置点位相对稀疏。在地表水的径流方向适当增加了采样点,采集耕作层土样,种植一般农作物采0~20 cm深度,为了保证样品代表性,进行混合样采集。

根据前期资料收集与初步踏勘结果,尾矿库、矿洞涌水、沉淀池为疑似重点污染源,因此将区域周围农田和靠近地表水下游农田作为重点调查区,将每个自然分隔的独立农田作为单个采样区。共采集土壤样品37件。由于主工业广场北侧以及矿区西侧采样点未受采矿工程的影响,作为本项目的对照区,在主工业广场北侧300 m处采样点1个,矿区西侧采样点1个,分别采集表层样品与深层样品计4件;尾矿库内采样点计6个,分别采集表层样品与深层样品,计采集样品12件;沉淀池旁农用地采样点1个,采集表层样品;工业广场采样点1个,采集表层样品1件,主工业广场旁耕地采样点1个,分别采集表层样品与深层样品,计采集样品2件;沿沟河自沉淀池下游至中河汇水处,在研究区涉及沟水灌溉农用地土壤采样点计5个,汇水口上游采样点1个,分别采集表层样品与深层样品,计采集12件;两处矿洞处采样点2处,仅采集表层样品;在其中一处矿洞下游农用地采样2处,废渣堆处采集矿渣1件,只采表层样。土壤样品采集点位相对位置详见图1。采集土样时,尽量减少扰动,每件样品为1 kg,装入聚乙烯塑料袋中,同时采样现场用GPS记录采样点位置信息,填写采样记录。采集样品需在室温自然风干,去除石块、砂砾、植物组织等杂质,用玛瑙研钵将样品研碎后,过100目尼龙筛,封装备用。

地表水点位布设依据《生态环境损害鉴定评估技术指南 地表水和沉积物》(GB/T 39792.2—2020)、《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)和《水质采样方案设计技术规定》(HJ 495—2009)进行。在流入评估区上游设置背景断面,在入矿时设计控制断面,由于研究区内水沟小于10 km,设置削减断面,断面位置均位于水流平缓河道处。由于河流的宽度均小于50 m,深度均小于5 m,故河流均设置一条采样垂线,并在水深0~30 cm处设置一个采样点位。根据研究区矿洞位置、尾矿库位置、沉淀池位置、矿区地形和现场实际地表水流向,采用带状布点法共设置17

个采样点(图1),共采集水样17件,其中,主工业广场北侧、沉淀池北侧支沟采样点各1个,共采集样品2件,其测试结果可作为基线参考值;自矿洞口1沿其流向至流入沟河,布置采样点位4个,采集样品4件;自尾矿库下游沿沟河至中河汇水处,布设采样点6个,采集样品6件;在入水口上游及下游处共布设采样点2个,共采集样品2件;矿洞2处采集矿洞涌水1件,同时在该处采集泉水1件;爆材库北侧采集泉水1件。将不少于500 mL水样的上清液用筒形测量容器移入500 mL的聚乙烯采样瓶并加入5 mL硝酸保存剂,随后将水样避光并带回实验室保存于4℃冰箱中。采样过程中,对采样点进行定位,记录采样深度、编号、经纬度坐标、日期、感官描述等信息,并在现场贴好标签。

1.3 样品测试与质量控制

水样pH选用pH计(PHS-3C),参照《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》(GB/T 5750.4—2006)测定。Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn选用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP RQ),参照《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6—2006)进行测定。Hg、As分别选用原子荧光分光光度计(XGY-1011A)和四通道半自动原子荧光光度计(AFS-9920),参照《水质汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)测定。土壤pH参照《土壤pH值的测定 电位法》(HJ 962—2018)测定。Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn选用电感耦合等离子体质谱仪(7700X),参照《硅酸盐岩石化学分析方法》(GB/T 14506.30—2010)测定。Hg、As选用原子荧光分光光谱仪(AFS2202E),参照《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)测定。测试分析过程中同时设置了10%的试剂空白、10%的样品平行和国家标准物质(GSD-2、GSD-9、GSS-2、GSS-16)进行质量控制,8种元素的回收率均为(100%±20%),满足质量控制要求。

1.4 重金属污染评价方法

1.4.1 地累积指数法

地累积指数法是由德国科学家Muller提出用于研究重金属污染程度的定量指标,是目前国内外广泛应用于评价土壤重金属污染程度的一种方法。该方法相对于其他方法的优势在于,在考虑人为活动对重金属污染影响的同时也考虑了自然成土过程地质背景的影响。由于本研究区为金属矿区,地质背景不同于其他土壤地质背景,选择该方法进行评价,计算公式为^[8-10]:

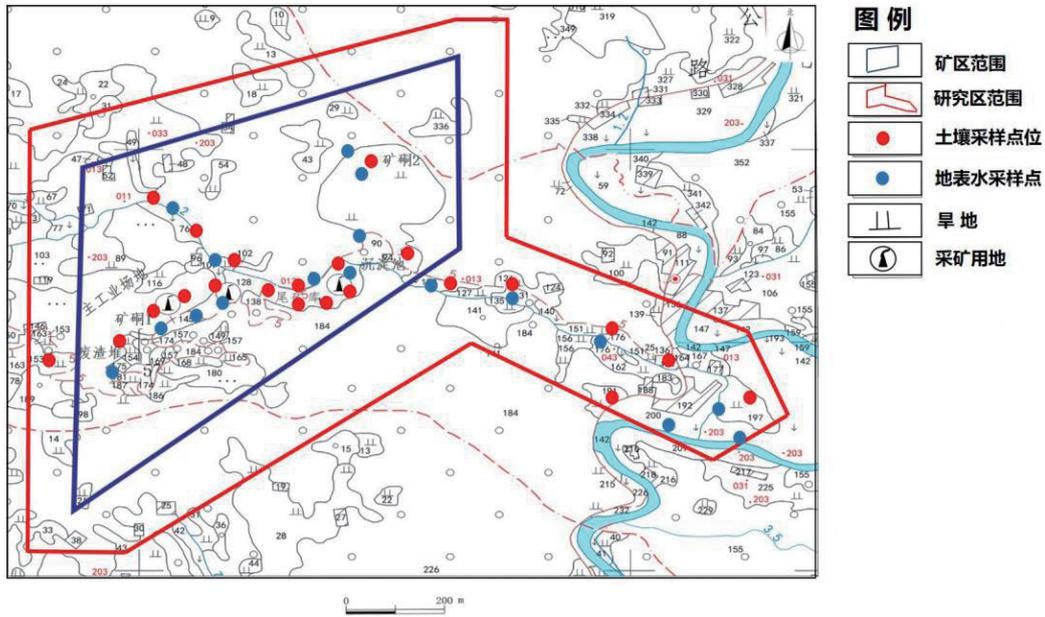


图1 研究区域及采样点位布置图
Figure 1 Study area and sampling point layout

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{KB_n}$$

式中： I_{geo} 为地累积指数； C_n 为土壤重金属 n 实测值； B_n 为土壤重金属 n 背景参比值； K 为成岩作用可能对背景值的影响，修正值 K 取1.5。地累积指数分为7个等级，分别为无污染($I_{geo} < 0$)、轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$)、偏中污染($1 \leq I_{geo} < 2$)、中度污染($2 \leq I_{geo} < 3$)、偏重污染($3 \leq I_{geo} < 4$)、重污染($4 \leq I_{geo} < 5$)和严重污染($I_{geo} \geq 5$)。

1.4.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法^[11]在考虑重金属含量的基础上兼顾了重金属的生物毒性，将毒性响应系数引入该方法，且将重金属污染物的环境效应、生态效应与毒理学有效联系起来，反映了多种重金属污染物对生态环境的影响潜力，在重金属风险评价研究中的应用较为广泛^[12-14]。研究区重金属污染物组分较多且较为复杂，选择该方法对研究区土壤重金属潜在生态风险进行评价，其计算公式为：

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n T_i \cdot C_j = \sum_{i=1}^n T_i \cdot \frac{C_p^i}{C_n^i}$$

式中： RI 表示潜在生态风险指数； E_i 表示重金属污染物 i 的单项潜在生态风险指数； T_i 为重金属污染物 i 的毒性响应系数^[15]； C_j 为重金属污染物 i 的污染系数； C_p^i 、 C_n^i 分别为重金属污染物 i 的实测含量和环境背景值，单位为 $mg \cdot kg^{-1}$ 。本研究中涉及到的重金属Cd、

Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn的毒性系数分别为30、40、10、5、2、5、5、1；重金属污染物潜在生态风险分级标准见表1。

表1 重金属潜在生态风险评价标准

Table 1 Grading standards of potential ecological risk of heavy metals

单项 Single item		综合 Synthesis	
E_i	生态危害等级 Ecological risk level	RI	生态危害等级 Ecological risk level
<40	低生态风险	<150	低生态风险
40~80	中等生态风险	150~300	中等生态风险
80~160	较高生态风险	300~600	高生态风险
160~320	高生态风险	≥ 600	极高生态风险
≥ 320	极高生态风险		

1.4.3 Pearson相关性分析

Pearson相关系数本质上是统计学方法中的一种线性相关系数，对它的分析通常是用来衡量定距变量间的线性关系^[16-17]，是指对两个或多个具备相关性的变量进行分析，对不同重金属污染物进行相关性分析可用于判别重金属污染物是否具有共同来源^[18-19]。若重金属之间具有显著的正相关，则表明污染物之间具有相似的来源或者有共同富集迁移等地球化学行为^[20]；若具有显著的负相关，则说明不同重金属污染物的来源有差异性^[21]。

2 结果与讨论

2.1 矿区污染物分布特征

2.1.1 地表水重金属含量

依据《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第2部分:地表水和沉积物》(GB/T 39792.2—2020),本研究地表水生态环境基线的确定以研究区未受到采矿工程影响的地段作为对照区域,以对照区域地表水的现状数据作为基线,同时以《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅱ类水质标准作为参考。

由表2可知,对照区地表水呈弱碱性,pH值介于7.50~7.80之间,其他重金属元素均以测试值的平均值作为基线值,未检出项目,以检出限作为基线值。

研究区的金属矿物主要为黄铁矿、少量磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等。As、Cd等易以类质同象替代的形式进入硫化物矿物中,且是金矿的主要污染元素,硫化物矿物与氧气接触后可形成硫酸盐,并形成酸性废水($\text{pH}<4$)^[22-23],排放污染矿区周边土壤。如表2所示,研究区内地表水的pH在2.66~8.18之间,62.5%的点位低于Ⅱ类地表水标准,尤其以工业场地与沟河内地表水呈明显酸性。

2.1.2 土壤重金属含量分布特征

依据《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第1部分:土壤和地下水》(GB/T 39792.1—2020),根据野外现场踏勘以及访谈资料,矿区范围内以及矿区周围存在未受采矿作用影响地块,且地理位置、气候条件、地形地貌、生态环境特征、土地利用类型等与研究区金矿相似。因此选择该地段作为对照区,作为土壤生态环境基线的确定方式。对研究区域中的尾矿库、农用地、工业场地三种不同区域的土壤分区进行了采样测试,检测结果分析如表3所示。

由表3数据可知,研究区三个不同区域土壤样品的pH均值在4.46~5.84之间,均低于背景值5.90,尾矿库土壤中As元素含量明显高于基线值,平均值超基线值10.8倍,最高值为背景值的18.67倍,此外,Cd、Pb、Cr元素含量的平均值也不同程度地高于基线值。Cu、Fe、Zn元素部分样品低于基线值,少数样品高于基线值,平均值低于基线值。农用地样品中除Cr之外,其他6种重金属指标均不同程度高于基线值,其中,Cd元素超基线值2.94倍,Hg、As、Pb、Cu、Zn的含量分别为基线值的1.2、1.84、1.04、1.34、1.24倍。工业场地Cd与As元素明显超基线值,平均值分别超基线值11.39、5.65倍,最高值分别可达72.9、11.12倍。Pb、Cu、Zn分

表2 研究区地表水中重金属含量

Table 2 Heavy metals content in surface water of the study area

采样位置与样品编号 Sampling location and sample number	pH	Cd/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Hg/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	As/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Pb/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cu/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Zn/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
对照区域-1	7.50	0.007	ND	0.58	0.050	0.73	1.33	0.52
对照区域-2	7.80	0.065	ND	0.18	0.048	0.80	1.28	1.92
工业场地-1	2.97	31.9	ND	ND	0.87	1.48	33.1	1 770
工业场地-2	2.82	651	ND	ND	2.75	15.2	1 820	3 250
工业场地-3	2.66	37.1	ND	0.1	0.45	1.89	58.2	2 390
工业场地-4	2.54	51.6	ND	ND	0.53	1.64	44.3	1 947
工业场地-5	7.85	0.12	ND	ND	ND	2.05	ND	ND
工业场地-6	8.09	ND	ND	ND	ND	1.09	ND	ND
研究区沟河-1	4.15	3.52	ND	ND	0.11	0.27	20.1	182
研究区沟河-2	3.51	3.69	ND	ND	ND	0.24	16.2	204
研究区沟河-3	3.54	3.62	ND	ND	ND	0.22	11.9	197
研究区沟河-4	3.65	3.55	ND	ND	ND	0.19	10.4	198
研究区沟河-5	3.68	3.14	ND	ND	ND	0.14	7.88	176
研究区沟河-6	3.85	2.97	ND	ND	ND	0.10	4.66	162
研究区沟河-7	4.05	2.76	ND	ND	ND	0.11	3.65	148
汇水口上游	8.17	0.019	ND	0.40	0.069	0.74	1.42	0.31
汇水口下游	8.18	0.064	ND	0.29	0.060	0.74	1.73	3.99
研究区基线值	7.65	0.036	0.04	0.38	0.004 9	0.76	1.30	1.22
Ⅱ类地表水标准	6~9	5	0.05	50	10	50	1 000	1 000

表3 矿区土壤重金属含量统计特征分析

Table 3 Heavy metals content in the soil of study area

测试项目 Test item	采样区域 Sampling area	最大值 Maximum value	最小值 Minimum value	算数平均值 Arithmetic mean	标准差 Standard deviation	变异系数 Coefficient of variation	基线值 Background value
pH	尾矿库	6.34	3.83	4.46	0.86	0.19	5.90
	农用地	6.46	5.09	5.84	0.51	0.09	
	工业场地	8.62	3.68	5.69	1.91	0.34	
Cd/(mg·kg ⁻¹)	尾矿库	2.02	0.03	0.44	0.72	1.64	0.31
	农用地	2.47	0.47	0.91	0.61	0.67	
	工业场地	22.60	0.14	3.53	7.24	2.05	
Hg/(mg·kg ⁻¹)	尾矿库	0.01	0.002	0.004	0.004	1.12	0.085
	农用地	0.14	0.02	0.07	0.03	0.47	
	工业场地	0.05	0.01	0.03	0.01	0.42	
As/(mg·kg ⁻¹)	尾矿库	151.00	4.22	87.55	44.78	0.51	8.09
	农用地	24.90	6.80	14.88	6.78	0.46	
	工业场地	90.60	10.30	45.74	24.69	0.54	
Pb/(mg·kg ⁻¹)	尾矿库	28.70	18.30	20.82	3.59	0.17	22.7
	农用地	25.20	21.20	23.51	1.20	0.05	
	工业场地	32.00	21.10	24.70	3.71	0.15	
Cr/(mg·kg ⁻¹)	尾矿库	118.00	53.20	88.27	22.12	0.25	87.1
	农用地	90.30	80.10	85.21	3.24	0.04	
	工业场地	102.00	66.00	83.05	11.97	0.14	
Cu/(mg·kg ⁻¹)	尾矿库	90.90	8.86	28.31	29.56	1.04	38.1
	农用地	66.00	40.20	51.20	9.18	0.18	
	工业场地	177.00	32.40	63.71	43.29	0.68	
Zn/(mg·kg ⁻¹)	尾矿库	259.00	45.40	105.55	71.72	0.68	114
	农用地	182.00	109.00	141.63	21.89	0.15	
	工业场地	1 190.00	90.60	271.58	348.89	1.28	

别超基线值 1.1、1.67、2.38 倍。Hg 与 Cr 除个别样品外,均低于基线值。整体上看,整个研究区域的土壤主要表现为酸性,受 Cd 与 As 污染较为显著。

从衡量样品之间离散程度的变异系数^[17]来看,尾矿库样品中,变异程度大小依次为 Cd>Hg>Cu>Zn>As>Cr>Pb,其中 Cd、Hg、Cu 变异系数均大于 1,属于强变异性^[24],表明其受人为活动影响较大,空间差异性较为显著。Zn、As 均属于高度变异性(变异系数>0.36)。农用地中 7 种重金属的变异系数由大至小依次为: Cd>Hg>As>Cu>Zn>Pb>Cr, As、Cd、Hg 属于高度变异性, Cu、Zn 属于中等变异(0.15<变异系数<0.36), Pb、Cr 属于轻度变异(变异系数<0.15)。工业场地中不同重金属的变异系数排序为: Cd>Zn>Cu>As>Hg>Cr>Pb,其中 Cd、Zn 属于强变异性, Cu、As、Hg、Pb 属于中等变异, Cr 属于轻度变异。

2.2 研究区土壤重金属生态风险评价

地累积指数法评价结果如表 4 所示,尾矿库中的

Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu 和 Zn 的平均地累积指数均<1,总体污染程度较低,除 Cd 的重度污染等级占总样点数的 16.67% 之外,其余指标污染状况均在无污染和轻度污染等级, Hg、As、Pb、Cr 的无污染等级均达到 100%。农用地土壤样品中, Cd 与 As 两项的平均地累积指数介于 0~1 之间,污染程度较为明显, 87.5% 的 Cd 点位达到了轻度污染, 12.5% 的点位达到了重度污染, 37.5% 的 As 点位达到了轻度污染等级, 12.5% 达到了中度污染等级,除 Pb 与 Cr 无污染点位为 100% 之外,其余也均有不同程度的轻度污染点位。工业场地中, Cd、As 与 Zn 三项指标的平均地累积指数均>0,尤其以 As 的污染更为显著,地累积指数可达 1.65,与农用地相同,其中 37.5% 的点位达到了轻度污染等级, 12.5% 达到了中度污染等级。25% 的 Cd 点位达到了轻度污染等级,各有 12.5% 的点位达到了中度污染、重度污染、严重污染等级。Hg、Cu、Zn 指标中轻度污染等级分别占了 12.5%、37.5%、12.5%。总体来看,

表4 矿区土壤中重金属的地累积污染指数

Table 4 Geo-accumulation pollution index of soil heavy metals from mining

研究区域 Study area	元素 Element	最大值 Maximum value	最小值 Minimum value	平均值 Mean value	不同污染等级样点比例 Proportion of sample points of different pollution levels/%				
					无污染 Pollution-free	轻度污染 Light pollution	中度污染 Moderate pollution	重度污染 Heavy pollution	严重污染 Serious pollution
尾矿库	Cd	2.12	-3.95	-2.08	66.67	16.67	0	16.67	0
	Hg	-3.19	-5.99	-5.19	100	0	0	0	0
	As	-0.15	-1.30	-0.71	100	0	0	0	0
	Pb	-0.25	-0.90	-0.68	100	0	0	0	0
	Cr	-0.15	-1.30	-0.71	100	0	0	0	0
	Cu	0.67	-2.69	-1.59	83.33	16.67	0	0	0
	Zn	0.60	-1.91	-0.92	83.33	16.67	0	0	0
农用地	Cd	2.41	0.02	0.76	0	87.5	0	12.5	0
	Hg	0.13	-2.47	-1.00	87.5	12.5	0	0	0
	As	1.04	-0.84	0.14	50	37.5	12.5	0	0
	Pb	-0.43	-0.68	-0.54	100	0	0	0	0
	Cr	-0.53	-0.71	-0.62	100	0	0	0	0
	Cu	0.21	-0.51	-0.18	62.5	37.5	0	0	0
	Zn	0.09	-0.65	-0.29	87.5	12.5	0	0	0
工业场地	Cd	5.60	-1.73	0.93	37.5	25	12.5	12.5	12.5
	Hg	-1.35	-3.67	-2.28	87.5	12.5	0	0	0
	As	2.90	-0.24	1.65	50	37.5	12.5	0	0
	Pb	-0.09	-0.69	-0.48	100	0	0	0	0
	Cr	-0.36	-0.99	-0.67	100	0	0	0	0
	Cu	1.63	-0.82	-0.04	62.5	37.5	0	0	0
	Zn	2.80	-0.92	0.06	87.5	12.5	0	0	0

矿区土壤中污染较为明显的重金属元素为Cd与As,尤其是在农用地与工业场地中较为显著。Pb与Cr元素的污染行为最弱,在三个不同区域中的无污染点位数均达到了100%。

由表5可见,尾矿库土壤中7项重金属的单项潜在生态风险平均值由大到小依次为:As>Cd>Pb>Cu>Cr>Hg>Zn,其中As为较高风险等级,其次为Cd,达到中等生态风险等级,其余5项整体均处于低生态风险。农用地土壤中7项重金属的单项潜在生态风险平均值排序为: Cd>Hg>As>Cu>Pb>Cr>Zn,其中Cd处于较高生态风险等级,其余6项均处于低生态风险等级。工业场地土壤中7项指标的单项潜在生态风险平均值排序为: Cd>As>Hg>Cu>Pb>Zn>Cr,其中Cd的单项潜在生态风险指数平均值可达341.1,处于极高生态风险等级。从综合潜在生态风险程度来看,三个区域均处于中等生态风险等级及以上,工业场地为高生态风险等级,综合风险指数为429.5,尾矿库和农用地为中等生态风险等级,综合风险指数分别为164.1和155.3。整体来看,Cd和As为造成研究区重金属污

染的显著因素,这与前文中地累积指数法分析的结果一致。

2.3 矿区重金属污染因果关系解析

对照区水样的pH值为7.50~7.80,工业场地是矿山开采重要的工程之一,实地踏勘发现,工业场地中硐口涌水呈明显黄色,测试结果表明,流经工业场地后,地表水的pH值介于2.66~2.97之间,呈明显酸性,且Cd、Pb、Cr、Cu和Zn元素在工业场地区域内的含量明显高出基线值,尤其以Zn、Cu、Cr为显著。硐口涌水沿地面径流入研究区沟河内,沿沟河流向继续取样分析可知,沟河内的水样pH值略有回升,但仍处于3.51~4.15之间,结合矿区沟河与中河汇水口上下游的样品pH值分别为8.17、8.18,可以推测矿硐涌水是引起研究区沟水污染的原因。

由前文可知,对照区土壤样品的pH为5.90。尾矿库为堆放矿渣的场所,其中的污染物受到水的淋滤作用、氧化作用、重力下渗作用等影响,存在污染物发生迁移的可能性。对其取样分析可知,pH均值为4.46,呈明显酸性,且Cd、As、Cr等重金属含量均不同

程度地高于基线值。尤其以Cd与As更为显著。因此可以推测尾矿库也是引起研究区沟水以及尾矿库内土壤重要的污染源之一,具有较为明确的迁移路径。通过对工业场地土壤及研究区沟河沿岸的农用地土壤取样分析,Cd、As、Pb、Cu与Zn均不同程度地高于基线值,研究区周边的农用地土壤的灌溉涌水均取自研究区沟水,因此可推测受污染的沟水是引起农用地污染的重要原因,硐口涌水与工业场地土壤及沿岸农用地之间的污染具有明显的迁移路径。

元素含量的相关性分析可以衡量各元素间密切程度,从而可以判定不同元素是否来自相同的污染源^[25]。通过Pearson相关分析,如图2所示,在地表水中,Cd、Pb、Cr、Cu和Zn元素两两之间相关系数较高,均呈显著正相关,表明这些元素存在密切的伴生关系,地表水具备矿山酸性废水pH较低,污染物组分多,且呈现重金属-重金属多元复合污染形式的特点,表明地表水受到了采矿活动产生的酸性废水的污

染。土壤样品中,Cd-Cu,Cd-Zn,Cu-Zn,相关系数分别为0.87,0.99和0.90,呈显著正相关,表明它们有相似的来源或者富集与迁移等地球化学行为^[20]。观察地表水与土壤中重金属的相关关系,可见地表水中Cd、Pb、Cu和Zn元素分别与土壤中Cd、Pb、Cu和Zn均有较高的相关系数,且均为正相关关系,表明土壤中Cd等重金属与地表水中Cd等重金属具有同源性,由此可以推断,采矿活动产生的酸性废水对研究区地表水造成了污染,而受污染的地表水又是造成周围农用地污染的重要原因。综合分析可得,采矿活动造成了矿区地表水和周围农用地污染。分析图2可知,本研究中土壤中Hg和As元素和对应地表水重金属并无显著相关性,甚至相关系数呈负数,表明土壤中的Hg和As与其他重金属之间具有不同的来源,这一结果与地表水中Hg、As两种元素均未检出是相对应的。

综上分析,采矿行为是引起研究区地表水污染的重要原因,其中,尾矿库渗水、硐口涌水尤为显著,而

表5 重金属潜在生态风险评价

Table 5 Potential ecological risk assessment of soil heavy metals

采样区域 Sampling area	单项潜在生态风险指数/单项风险程度 Individual potential ecological risk index/Individual risk degree							综合风险指数/综合风险程度 Composite risk index/ Composite risk degree
	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Zn	
尾矿库	42.8/中等生态风险	1.9/低生态风险	108.2/较高生态风险	4.6/低生态风险	2.0/低生态风险	3.7/低生态风险	0.9/低生态风险	164.1/中等生态风险
农用地	87.8/较高生态风险	34/低生态风险	18.4/低生态风险	5.2/低生态风险	2.0/低生态风险	6.7/低生态风险	1.2/低生态风险	155.3/中等生态风险
工业场地	341.1/极高生态风险	13.7/低生态风险	56.5/中等生态风险	5.4/低生态风险	1.9/低生态风险	8.4/低生态风险	2.4/低生态风险	429.5/高生态风险

A	1											
B	0.97**	1										
C	0.99**	0.97**	1									
D	0.99**	0.96**	0.99**	1								
E	0.77**	0.84*	0.80**	0.74**	1							
F	0.50	0.84*	0.44	0.51	0.17	1						
G	-0.25	-0.40	-0.28	-0.28	-0.57	0.03	1					
H	-0.20	-0.23	-0.10	-0.22	0.43	-0.14	-0.59**	1				
I	0.59*	0.58	0.51	0.63*	0.07	-0.05	0.34	-0.42*	1			
J	-0.06	-0.13	-0.14	-0.16	-0.06	-0.23	-0.10	0.01	0.09	1		
K	0.57*	0.83*	0.48	0.60*	0.16	0.87**	0.19	-0.47*	0.22	-0.20	1	
L	0.69**	0.84*	0.60*	0.75**	0.30	0.99**	0.04	-0.20	0.03	-0.20	0.90**	1
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L

**表示在0.01级别(双尾),相关性显著;*表示在0.05级别(双尾)相关性显著。A为Cd(地表水),B为Pb(地表水),C为Cr(地表水),D为Cd(地表水),E为Zn(地表水),F为Cd(土壤),G为Hg(土壤),H为As(土壤),I为Pb(土壤),J为Cr(土壤),K为Cu(土壤),L为Zn(土壤)

图2 地表水和土壤中重金属的相关性分析

Figure 2 Pearson's correlation analysis of heavy metals in surface water and soil

矿区地表水则是引起研究区工业场地土壤及周边农用地土壤污染的重要原因。

3 结论

本研究以陕西某金矿为研究对象,调查其区域内及周边地表水与土壤中pH与重金属的污染程度及分布特征,采用地累积指数法与潜在生态风险指数法对其污染状况进行评价,同时通过相关性分析对污染物的同源性及迁移路径进行解析。结论如下:

(1)研究区内地表水的pH在2.66~8.18之间,62.5%的点位低于Ⅱ类地表水标准,尤其以工业场地与沟河内地表水呈明显酸性。整体上看,整个研究区域的土壤主要表现为酸性,受Cd与As污染较为显著。

(2)通过地累积指数分析可知,矿区土壤中污染较为明显的重金属元素为Cd与As,尤其是在农用地与工业场地中较为显著,Pb与Cr元素的污染行为最弱。农用地土壤样品中,Cd与As两项指标的平均地累积指数介于0~1之间,污染程度较为明显,87.5%的Cd点位达到了轻度污染,12.5%的点位达到了重度污染。37.5%的As点位达到了轻度污染等级,12.5%达到了中度污染等级。

(3)从综合潜在生态风险程度来看,尾矿库、工业场地和农用地三个区域均处于中等生态风险等级及以上,工业场地为高生态风险等级,综合风险指数为429.5,尾矿库和农用地为中等生态风险等级,综合风险指数分别为164.1和155.3。

(4)对研究区重金属污染因果关系分析可知,采矿行为是引起研究区地表水污染的重要原因,矿区地表水则是引起研究区工业场地土壤及周边农用地土壤污染的重要原因。

参考文献:

- [1] 国务院. 土壤污染防治行动计划[R]. 北京:国务院, 2016年. State Council. Action plan for soil pollution control[R]. Beijing: State Council, 2016.
- [2] 于恩逸, 崔宁, 吴迪, 等. 草原生态环境损害因果关系判定路径[J]. 生态学报, 2021, 41(3): 943-948. YU E Y, CUI N, WU D, et al. A path of causality judgement of grassland eco-environmental damage[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(3): 943-948.
- [3] 於方, 张衍桑, 齐霁, 等. 环境损害鉴定评估关键技术问题探讨[J]. 中国司法鉴定, 2016, 84(1): 18-25. YU F, ZHANG Y S, QI Q, et al. Key technical issues in environmental damage appraisal and assessment[J]. *Chinese Journal of Forensic Sciences*, 2016, 84(1): 18-25.
- [4] 赵丹, 徐伟攀, 朱文英, 等. 土壤地下水环境损害因果关系判定方法及应用[J]. 环境科学研究, 2016, 29(7): 1059-1066. ZHAO D, XU W P, ZHU W Y, et al. Determining causality of soil and groundwater damage[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(7): 1059-1066.
- [5] 方睿红. 秦巴山区土壤肥力特征及质量综合评价研究: 以汉阴县为例[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012. FANG R H. Soil fertility characteristics and comprehensive evaluation in Qinling-Bashan mountainous area: a case study of Hanyin County[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012.
- [6] 赵进江, 刘洪祺, 李华南. 陕西省汉阴县北部金矿田地地质特征[J]. 科技信息, 2013(19): 432-433. ZHAO J J, LIU H Q, LI H N. Gold ore field geological feature in the north of Hanyin County, Shaanxi Province[J]. *Science & Technology Information*, 2013(19): 432-433.
- [7] 杨本昭, 吴邦朝, 王新社, 等. 陕西省汉阴县铁佛—汉滨区流芳金矿地质特征及找矿标志[J]. 陕西地质, 2010, 28(1): 12-17. YANG B Z, WU B C, WANG X S, et al. Geological features and prospecting indicators of gold ore in Liufang area of Tiefo-Hanbin district in Hanyin County Shanxi Province[J]. *Geology of Shaanxi*, 2010, 28(1): 12-17.
- [8] 乔爽, 王婷, 张倩, 等. 长江源区重金属分布特征及生态风险评价[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2022, 58(2): 297-307. QIAO S, WANG T, ZHANG Q, et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in the source region of Yangtze River[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2022, 58(2): 297-307.
- [9] FORSTNER U. Lecture notes in earth sciences (contaminated sediments)[M]. Berlin: Springer Verlag, 1989: 107-109.
- [10] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geo Journal*, 1969, 2: 108-118.
- [11] 孙荣基, 陈志莉, 盛利伟. 铅蓄电池厂遗留场地污染分析与风险评估[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2017, 39(8): 146-152. SUN R J, CHEN Z L, SHENG L W. Pollution analysis and risk assessment of the remaining site of a relocated lead acid battery factory[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2017, 39(8): 146-152.
- [12] 常文静, 李枝坚, 周妍姿, 等. 深圳市不同功能区土壤表层重金属污染及其综合生态风险评估[J]. 应用生态学报, 2020, 31(3): 999-1007. CHANG W J, LI Z J, ZHOU Y Z, et al. Heavy metal pollution and comprehensive ecological risk assessment of surface soil in different functional areas of Shenzhen, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2020, 31(3): 999-1007.
- [13] 刘勇, 岳玲玲, 李晋昌. 太原市土壤重金属污染及其潜在生态风险评估[J]. 环境科学学报, 2011, 31(6): 1285-1293. LIU Y, YUE L L, LI J C. Evaluation of heavy metal contamination and its potential ecological risk to the soil in Taiyuan, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(6): 1285-1293.
- [14] PAN L B, WANG Y, MA J, et al. A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(2): 1055-1069.
- [15] 石兰英, 田新民, 王永林, 等. 兴凯湖地区天然沼泽和森林土壤重金属分布特征及潜在生态风险[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(22): 4299-4303. SHI L Y, TIAN X M, WANG Y L, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals under

- natural marsh and forest soil in Xingkai Lake, China[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2017, 56(22):4299-4303.
- [16] 杨杰,董静,宋洲,等.鄂西铜铅锌尾矿库周边农田土壤-水稻重金属污染状况及风险评价[J].*岩矿测试*, 2022, 41(5):867-879. YANG J, DONG J, SONG Z, et al. Heavy metal pollution characteristics and risk assessment of soil and rice in farmland around the copper-lead-zinc tailing, Western Hubei Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5):867-879.
- [17] 孙慧,毕如田,郭颖,等.广东省土壤重金属溯源及污染源解析[J].*环境科学学报*, 2018, 38(2):704-714. SUN H, BI R T, GUO Y, et al. Source apportionment analysis of trace metal contamination in soils of Guangdong Province, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(2):704-714.
- [18] 陈航,王颖,王澍.铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价[J].*环境科学*, 2022, 43(5):2719-2730. CHEN H, WANG Y, WANG S. Source analysis and pollution assessment of heavy metals in farmland soil around Tongshan Mining area[J]. *Environment Science*, 2022, 43(5):2719-2730.
- [19] 王玉,辛存林,于爽,等.南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价[J].*环境科学*, 2022, 43(9):4756-4766. WANG Y, XIN C L, YU S, et al. Evaluation of heavy metal content, sources, and potential ecological risks in soils of southern hilly areas[J]. *Environment Science*, 2022, 43(9):4756-4766.
- [20] 柴磊,王新,马良,等.基于PMF模型的兰州耕地土壤重金属来源解析[J].*中国环境科学*, 2020, 40(9):3919-3929. CHAI L, WANG X, MA L, et al. Sources appointment of heavy metals in cultivated soils of Lanzhou based on PMF models[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(9):3919-3929.
- [21] 张婉军,辛存林,于爽,等.柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价[J].*环境科学*, 2021, 42(9):4234-4245. ZHANG W J, XIN C L, YU S, et al. Spatial and temporal distribution and pollution evaluation of soluble heavy metals in Liujiang River basin[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9):4234-4245.
- [22] SUN R, ZHANG L, ZHANG Z, et al. Realizing high-rate sulfur reduction under sulfate-rich conditions in a biological sulfide production system to treat metal-laden wastewater deficient in organic matter[J]. *Water Research*, 2018, 131:239-245.
- [23] 孙建伟,贾煦,刘向东,等.豫西金矿集区矿业活动对周边农田土壤重金属影响研究[J].*岩矿测试*, 2023, 42(1):192-202. SUN J W, JIA X, LIU X D, et al. Influence of mining activities in the gold ore concentration area in western Henan on the heavy metals in surrounding farmland soil[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1):192-202.
- [24] 朱晓丽,薛博倩,李雪,等.基于PMF模型的宝鸡铅锌尾矿库周边农田土壤重金属源解析[J].*西北大学学报(自然科学版)*, 2021, 51(1):43-53. ZHU X L, XUE B Q, LI X, et al. Sources apportionment of heavy metals in farmland soil around lead-zinc tailings reservoir based on PMF model[J]. *Journal of Northwest University(Natural Science Edition)*, 2021, 51(1):43-53.
- [25] 张力浩,王国昌,游来勇,等.长江中游某矿区水体和沉积物重金属来源解析及分布特征和生态风险评估[J].*农业环境科学学报*, 2023, 42(9):2059-2068. ZHANG L H, WANG G C, YOU L Y, et al. Source apportionment, distribution, and risk assessment of heavy metals in water and sediment near a mining area in the middle reaches of the Yangtze River basin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9):2059-2068.