

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015071601

陈小敏, 朱保虎, 杨文, 等. 密云水库上游金矿区土壤重金属空间分布、来源及污染评价[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2248-2256
CHEN Xiaomin, ZHU Baohu, YANG Wen, et al. Sources, spatial distribution and contamination assessments of heavy metals in gold mine area soils of Miyun Reservoir upstream, Beijing, China[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2248-2256

密云水库上游金矿区土壤重金属空间分布、来源及污染评价*

陈小敏^{1,2} 朱保虎^{1,2} 杨文^{1,2} 季宏兵^{1,2,3**}

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京, 100083; 2. 北京市工业典型污染物资源化处理重点实验室, 北京, 100083; 3. 首都师范大学资源环境与旅游学院首都圈生态环境过程重点实验室, 北京, 100048)

摘 要 对北京市密云水库上游金矿区周边土壤重金属(Hg、Pb、Cu、Cd、Ni、Zn 和 Co)的空间分布、来源及污染现状进行研究与评价.结果表明,土壤中除了 Zn 和 Co 外,重金属(Hg、Pb、Cu、Cd、Ni)的平均含量均超过北京市土壤背景值,其中 Hg 和 Cd 超标倍数较大.空间分布图显示,重金属含量整个分布趋势为从东北向西南递减,主要富集在金矿区尾矿库.多元统计分析(相关性分析、主成分)表明,Hg 和 Pb 为人为源,可能来源于选矿方法及矿石运输过程;Cu、Cd 和 Zn 来自混合源,来源于矿山开采和岩石矿物的自然风化;Co 和 Ni 为自然源,主要来源于地球化学活动或土壤母质.单因子指数和内梅罗综合指数法及潜在生态危害指数法评价结果表明,Hg 和 Cd 的污染比较严重,特别是 Hg;Pb 的污染程度也应当引起充分关注,Cu、Ni、Zn 处于相对安全水平.
关键词 金矿, 土壤, 重金属, 空间分布, 多元统计分析, 污染评价, 密云水库.

Sources, spatial distribution and contamination assessments of heavy metals in gold mine area soils of Miyun Reservoir upstream, Beijing, China

CHEN Xiaomin^{1,2} ZHU Baohu^{1,2} YANG Wen^{1,2} JI Hongbing^{1,2,3**}

(1. Civil & Environment Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing, 100083, China; 2. Beijing Key Laboratory on Resource-Oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing, 100083, China; 3. The Key Laboratory of Metropolitan Eco-Environmental Process, College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100048, China)

Abstract: The objective of this study was to investigate the distribution, sources and contamination degree of heavy metals in gold mine area soils of upstream part of Miyun Reservoir in Beijing. The average concentrations of heavy metals in soils exceeded the background value of Beijing except Zn and Co. The concentrations of heavy metals decreased from northeast to southwest, mainly enriched in tailings. Multivariate statistical analysis (correlation analysis and principle component analysis) showed that Hg and Pb may come from anthropogenic source via beneficiation method and transportation activities, respectively. Cu, Cd and Zn were associated with a mixed sources through mineral exploitation and natural weathering of rock. Co and Ni had natural sources, deriving from geochemical activity and soil parent material. Assessments by single factor index, Nemerow integrated index and potential ecological risk index showed that the soils were seriously polluted by Hg and Cd, especially Hg. The pollution level of Pb needs attention while Cu, Ni and Zn are at

2015 年 7 月 16 日收稿.
* 国家自然科学基金(41173113);中国科学院百人计划项目资助.
* * 通讯联系人, E-mail: jih_0000@126.com

relatively safe level.

Keywords: gold mine, soil, heavy metals, spatial distribution, Multivariate statistical analysis, pollution assessment, Miyun Reservoir.

土壤是人类生存的一种重要自然资源^[1],土壤重金属污染已成为一个全球性的环境问题^[2].土壤重金属污染主要是由于 Zn、Cu、Cr、Cd、Pb、Ni、Hg、As 等重金属元素引起的^[3].长期滞留在土壤中的污染物难以被植物或微生物降解,不仅导致土壤退化、农作物产量和品质的下降,而且可能通过直接接触或食物链危及人类的健康和生命.土壤重金属人为污染源主要有农药、施肥、灌溉(主要为污灌)及固体废弃物处置^[4],矿山开采与冶炼是中国土壤重金属污染重要污染源之一^[5].

近年来,由于矿冶活动造成的土壤重金属污染事件屡见不鲜^[6-8].国内外学者针对不同金属矿区土壤重金属污染进行了大量研究^[9-11].多元统计分析(相关分析、主成分分析)作为辨识土壤中的重金属来源的经典方法已经得到了广泛的应用^[12-14].地统计方法中空间插值法在资源管理、灾害管理和生态环境治理中也逐渐得到广泛应用^[15-16],通过模拟土壤中重金属的空间结构和变异,可以直观地展示重金属含量的空间分布,在此基础上可以进一步追溯造成土壤重金属高值热点区的原因^[17].

密云水库作为北京市目前唯一的地表水水源地,其水质直接影响北京市居民的饮水安全.密云水库上游金矿资源丰富,矿山开采对植被和地表土壤破坏较大,土壤侵蚀严重.近年来,国内一些学者发现密云水库上游土壤及沉积物中 Pb、Hg 和 Cd 超标^[18-20].因此对水库上游金矿区土壤重金属含量分布、来源等污染特征及风险评价研究尤为重要.

本研究对密云水库上游重金属含量进行测定,应用多元统计分析和反距离加权空间插值法分析了土壤重金属来源.利用单因子指数法、内梅罗综合指数法及潜在生态风险法对该区域重金属污染现状进行评价,以期全面了解该区域土壤环境质量状况,旨在为北京市土壤环境重金属的污染防治和水源地的保护提供基础资料和参考信息.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区位于北京市东北部的密云县北部山区,密云水库上游(图 1).密云水库是北京最大的也是唯一的饮用水源供应地,有“燕山明珠”之称.密云水库地理坐标约为北纬 40°23',东经 116°50',水库面积约 180 km²,主要入库河流为潮河、白河,以及季节性河流清水河、白马关河、对家河.密云水库流域属于燕山山脉,西北高,东南低,海拔高度介于 150—1730 m,属于温带半湿润半干旱大陆性季风气候,年平均气温低于 10 ℃,年降水量为 600—700 mm,降水量年内分布不均,80%以上的降雨集中在 6—9 月份.上游矿产资源丰富,尤其是金矿,小型金矿有十几处,大部分已被关闭.

1.2 样品采集与测定

沿密云水库上游牯牛河流域,途径响水裕、东坨古沟门、阳坡地、陈家裕、里仓裕、大桥筒子等金矿进行样品采集.采样时间为 2014 年 6 月,采集土壤深度为 0—20 cm,共采集土壤样品 38 个.采样时,先剔除表层土壤上的枯枝、杂草、石砾,按照对角线法^[21]在每个采样点采集 3 次土样,混合均匀成 1 个样,以中心子样为定点位置,并用全球定位系统(GPS)定位并详细记录周围环境情况.所有的样品保存在塑料封口袋中,依次编号.样品带回实验室后风干,粗磨过 20 目尼龙筛后保存在塑料封口袋中待测.

土壤重金属铅(Pb)、铜(Cu)、镉(Cd)、锌(Zn)、镍(Ni)、钴(Co)总量用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)测定^[22].利用原子荧光光谱法测定土壤总汞(Hg)的含量^[23].土壤 pH 采用电位法(土液比 1:5)^[21].土壤中总有机碳(TOC)利用 Liqui II TOC 仪(Elemetar, Germany)测定^[24].阳离子交换量用氯化钡-硫酸强迫交换法^[25]测定.

分析测试过程中所用酸,均为优级纯,其余试剂为分析纯.实验所用器皿均在 20%的硝酸中浸泡 24 h 以上.实验过程做全程序的空白试验,并采用平行样和样品的平行测定控制样品测试数据的精确度.实验消解过程用国家标准物质(GSS-3)进行质量控制,各元素的分析误差均在 5%以内.ICP-OES 同时测

定多种重金属元素的检出限低,可满足微量元素的检测要求;AFS 测定 Hg 的检出限为 $0.011\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

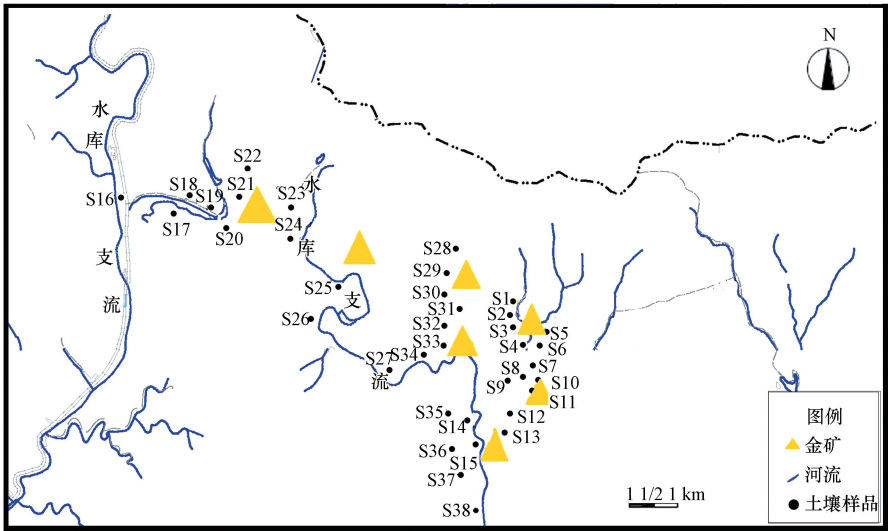


图 1 研究区域及采样点位置

Fig.1 Schematic map of the study area and sampling location

1.3 重金属污染评价方法

1.3.1 单因子指数和内梅罗综合污染指数法

单因子指数法是国内通用的一种方法,一般以土壤元素背景值为评价标准来评价某种重金属元素的累积污染程度.综合指数法是一种通过单因子污染指数得出综合污染指数的方法,它能够较全面地评判污染区受多种重金属的污染程度.内梅罗 (N.L.Nemerow) 指数法是当前国内外进行综合污染指数计算最常用的方法之一^[26],兼顾极值或突出最大值的计权型多因子环境质量指数.计算公式为:

$$P_i = C_i/S_i; P_{\text{综合}} = \sqrt{\frac{[P_{i(\text{ave})}]^2 + [P_{i(\text{max})}]^2}{2}}$$

(1)

式中, C_i 为污染物 i 的实测浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; S_i 为 i 种重金属的土壤环境质量标准值, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; P_i 为土壤中污染物 i 的单项污染指数,若 $P_i \leq 1.0$,则重金属含量在土壤背景值含量之内,土壤没有受到人为污染;若 $P_i > 1.0$,则重金属含量已超过土壤背景值,土壤已受到人为污染,指数越大则表明土壤重金属累积污染程度越高; $P_{i(\text{ave})}$ 为土壤中各污染物的指数平均值; $P_{i(\text{max})}$ 为土壤中单项污染物的最大污染指数; $P_{\text{综合}}$ 为土壤综合污染指数.内梅罗指数土壤污染评价等级见表 1.

但是由于不同重金属对土壤环境和生态环境的影响存在差异,因此采用加权计算的方法计算各污染物综合污染指数的平均值^[27],改进的内梅罗综合污染指数法的公式为:

$$P_{\text{综合}} = \sqrt{\frac{\left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i P_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right]^2 + P_{i(\text{max})}^2}{2}}$$

(2)

式中, w_i 为权重;Swaine^[28]按照重金属对环境的影响程度,将环境研究中人们较为关注的微量元素分成了 I、II、III类,分别赋其权重值为 3、2、1.重金属的类别及权重值如表 2 所示.

表 1 内梅罗指数土壤污染评价分级标准

Table 1 Standard of soil pollution classification

污染等级	1	2	3	4	5
$P_{\text{综合}}$	$P_{\text{综合}} \leq 0.7$	$0.7 < P_{\text{综合}} \leq 1.0$	$1.0 < P_{\text{综合}} \leq 2.0$	$2.0 < P_{\text{综合}} \leq 3.0$	$P_{\text{综合}} > 3.0$
污染程度	清洁	警戒	轻污染	中污染	重污染

表 2 重金属物对环境的重要性分类及其权重值

Table 2 Classification of importance and weights for heavy metals

重金属	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni	Zn
类别	I	I	I	II	II	II
权重	3	3	3	2	2	2

1.3.2 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数法是 1980 年瑞典科学家 Hakanson 根据重金属性质及环境行为特点,从沉积学角度提出的,用于土壤或沉积物中重金属及其潜在生态危害评价的一种方法^[29].计算公式为:

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i ; E_r^i = T_r^i \times C_f^i ; RI = \sum E_r^i \tag{3}$$

式中, C_f^i 是单个重金属的污染系数; C_s^i 是土壤或沉积物重金属 i 的实测含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_n^i 是元素对应的参比值,本研究以北京市土壤背景值作为参比 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); E_r^i 是某单个重金属的潜在生态危害系数; T_r^i 是某种重金属的毒性响应系数,本研究以 Hakanson 制定的标准化重金属毒性系数 (Cd:30,Hg:40,Pb:5,Cu:5,Zn:1,Ni:5,单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为评价依据^[11];RI 是土壤或沉积物中多种重金属潜在生态危害指数.各自分级关系标准见表 3.

表 3 潜在危害生态系数与污染程度之间的关系

Table 3 The relations between potential ecological hazard value and pollution level

风险程度	轻微	中等	强	很强	极强
C_f^i	< 1	$1 \leq C_f^i < 3$	$3 \leq C_f^i < 6$	$C_f^i \geq 6$	
E_r^i	< 40	$40 \leq E_r^i < 80$	$80 \leq E_r^i < 160$	$160 \leq E_r^i < 320$	$E_r^i \geq 320$
RI	< 150	$150 \leq RI < 300$	$300 \leq RI < 600$	$600 \leq RI < 1200$	$RI \geq 1200$

1.4 数据统计

采用 Excel、SPSS 21.0、ArcGIS9.3 等软件对数据进行统计和分析,并用 Origin7.5 作图.变异系数CV = (标准差/平均值)×100%.

2 结果与讨论

2.1 矿区土壤重金属含量分析

研究区土壤 38 个样点中 Hg、Pb、Cu、Cd、Ni、Zn 和 Co 等 7 种重金属含量的描述性统计结果见表 4.由表 4 可以看出,研究区土壤中 Hg、Pb、Cu、Cd、Ni、Zn 和 Co 含量范围分别为 0.06—63.79 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、1.55—379.43 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、8.20—82.98 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、0.19—2.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、13.17—119.80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、43.65—162.57 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 6.19—41.12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.研究区中 Co 的平均含量与北京市土壤背景值相当,Zn 的平均含量没有超过背景值,重金属 Hg、Pb、Cu、Cd 和 Ni 平均含量均超过北京市土壤背景值,超标倍数分别为 136.8、3.5、1.6、12.9 和 1.5 倍.与廖海军^[18]、黄兴星^[30]、李倩^[31]等人对该区的的结果相比较,重金属 Pb、Cu、Ni、Zn、Co 的含量略有降低,而土壤中 Hg 和 Cd 仍富集严重,尤其是 Hg.与国家土壤环境质量的各级标准值比较,结果见表 5.从表 5 可以看出,Cu 和 Zn 含量在二级标准以内,大部分 Hg(47.37%)和小部分 Cd(18.42%)超过国家三级标准.研究区这 7 种重金属变异幅度为 37%—135%,从大到小排列顺序为 Hg>Pb>Cd>Ni>Co>Cu>Zn,其中 Hg 和 Pb 的变异系数大于 100%,属于强变异类型.变异系数反映了元素在土壤中的分布状况,系数值越大,表明该元素含量在空间上分布得越不均匀,受人类活动的干扰越大^[32-33].这 7 种元素的偏度均大于 0,属于正偏斜,表明含量偏高的样点多,偏低的样点少.

2.2 矿区土壤重金属空间分布

根据各样点重金属元素的含量,利用 ArcGIS9.3 空间插值法中的反距离加权插值法,对 7 种重金属含量分布进行空间分析,其结果见图 2 所示.重金属含量整个分布趋势为从东北向西南递减,主要富集在金矿区.其中 Hg、Pb 和 Cd 的分布规律相似,呈局部污染态势,其含量高的区域主要集中在矿区尾矿

库,并以尾矿库为中心向周围扩散.这可能是由于矿山开采、冶炼等活动产生的固体废弃物及尾砂堆积在尾矿库,在雨水的冲刷下渗入土壤并向四周扩散.Zn、Ni 和 Co 空间分布与尾矿库的位置没有直接对应关系,高值区分布在尾矿库周边及牯牛河流入半城子水库口附近,可能是由矿山活动、汽车尾气排放及汽车轮胎磨损产生的大量含重金属的有害气体和粉尘的沉降所致.

表 4 土壤重金属含量描述性统计分析($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 4 Descriptive statistics of heavy metals concentrations ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

重金属	最小值	最大值	平均值	标准偏差	变异 系数/%	偏度	峰度	北京市 背景值	国家土壤质量 三级标准
Hg	0.06	63.79	9.29	12.53	135	2.37	7.76	0.0576	1.5
Pb	1.55	379.43	85.43	89.38	105	1.23	1.47	24.7	500
Cu	8.20	82.98	36.95	15.31	41	0.74	0.89	23.1	400
Cd	0.19	2.05	0.69	0.51	74	1.40	0.98	0.0534	1.0
Ni	13.17	119.80	42.95	20.74	48	2.01	5.74	28.2	200
Zn	43.65	162.57	84.09	30.86	37	0.91	0.14	97.2	500
Co	6.19	41.12	15.97	6.97	44	1.60	3.84	15.0	

表 5 重金属含量在国家土壤质量各级标准下的百分比(%)
Table 5 Percentages of heavy metals at different soil environment quality standards (%)

重金属	一级	二级	三级	三级以上
Hg	5.26	34.21	13.16	47.37
Pb	44.74	52.63	2.63	0
Cu	50	50	0	0
Cd	2.63	55.26	23.68	18.42
Ni	42.11	34.21	23.68	0
Zn	73.68	26.32	0	0

2.3 矿区土壤重金属相关性分析

相关性分析可以显示不同重金属之间的物源性和地球化学性质并推测其可能的来源.表 6 为金矿区土壤重金属之间的相关情况.可以看出 Hg 与 Pb 表现极显著的正相关性($P < 0.01$),相关系数达到 0.85 以上,说明它们的主要来源是一样的,这与之前的研究结果类似^[20,31];Pb 与 Cu、Cd 及 Cu 与 Cd、Zn 在土壤中呈中度的正相关性($P < 0.01$),其中 Pb、Cu 和 Cd 属于亲硫元素,能够与土壤中 S 形成溶解度极小的硫化物沉淀或被铁锰氧化物及氢氧化物所吸附^[34];Co 与 Ni 之间也呈中度的正相关性($P < 0.01$),它们属于亲铁元素,同类元素在表生地球化学上具有一定的共性;而 Pb 与 Co 呈现负相关性($P < 0.01$),表明 Pb 和 Co 来源不同;各重金属与 pH、TOC 和 CEC 的相关性不是很显著,仅 Hg 与 TOC 和 CEC 表现一定的负相关性,表明 Hg 的富集可能与土壤中的有机质含量有关.

表 6 土壤重金属含量与 pH、TOC 和 CEC 之间的相关系数
Table 6 Correlation coefficients of heavy metals, pH, TOC and CEC in soils

	Hg	Pb	Cu	Cd	Ni	Zn	Co	pH	TOC
Pb	0.852**								
Cu	0.387*	0.552**							
Cd	0.333*	0.542**	0.528**						
Ni	0.144	0.094	0.281	0.245					
Zn	-0.072	0.334*	0.441**	0.665**	0.281				
Co	-0.388*	-0.487**	0.195	-0.111	0.527**	0.088			
pH	-0.044	-0.055	-0.106	0.383*	-0.335*	-0.115	-0.313		
TOC	-0.332*	-0.305	-0.159	-0.011	-0.129	0.158	0.089	0.041	
CEC	-0.403*	-0.386*	-0.239	-0.185	-0.294	-0.116	-0.044	0.437**	0.318

注: ** $P < 0.01$, * $P < 0.05$ (双尾检验).

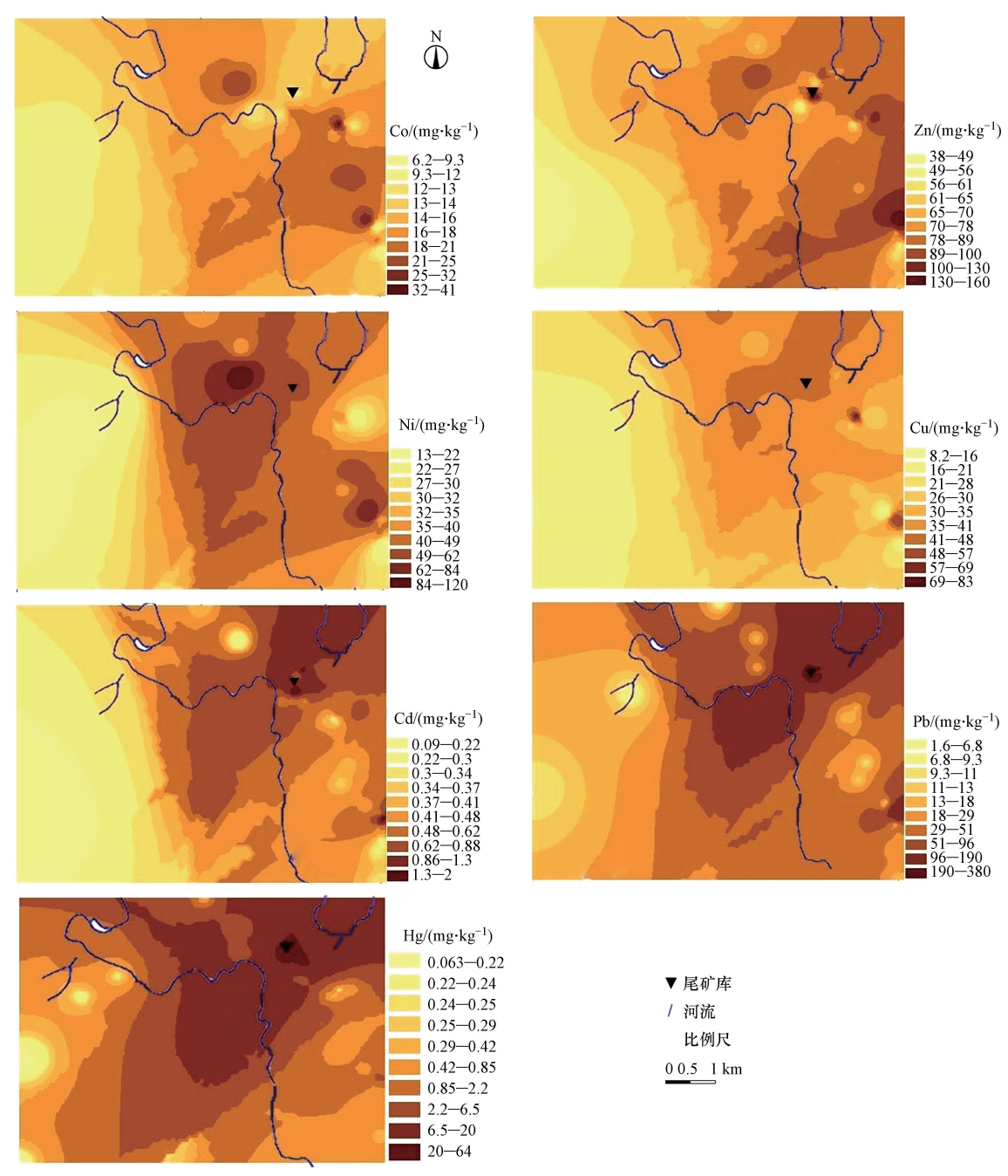


图 2 研究区土壤空间分布图

Fig.2 Spatial distribution of heavy metals in study area

2.4 矿区土壤重金属主成分分析

表 7 是对金矿区土壤中 7 种重金属运用最大方差旋转法进行的主成分分析的结果,土壤中这 7 种重金属元素被提取出 3 个主成分,累积贡献率达到了 85.043%,反映全部数据的大部分信息.第一主成分(PC1)反映了 Hg 和 Pb 的组成信息,贡献率为 32.419%,与前面的相关性分析结果类似;第二主成分(PC2)由 Cu、Cd、Zn 构成,贡献率为 29.306%;第三主成分由 Ni 和 Co 构成,贡献率为 23.318%.

结合相关性分析、主成分分析和北京市土壤重金属背景值的对比分析,这 7 种元素大致可分为 3 个来源:(1) Hg 和 Pb 为人为源;(2) Cu、Cd 和 Zn 为混合来源;(3) Co 和 Ni 为自然源.Hg 和 Pb 在相关性分析中呈显著的正相关性,且在第一主成分上有较高的正荷载值,并且分别与北京市土壤中 Hg 和 Pb 背景值比较,都显著高于背景值,尤其是 Hg,表明它们主要受到人为活动的影响.黄兴星等^[30]指出该地区曾广泛地采用混汞及氰化物法进行金矿的采选,因而造成了矿区周边土壤中 Hg 的严重富集,而 Pb 可

能主要来源于矿石运输过程中汽车尾气的排放.第二组混合源中 Cu、Cd 和 Zn 之间呈显著的相关性,在第二主成分上也有较高的正荷载值,可被聚为一类.金矿区 Cu 和 Cd 的平均含量高于背景值,而 Zn 的平均含量比背景值略低,说明它们受到人为和自然的双重影响,一部分可能来源于矿山开采及矿石转运过程,另一部分可能来源于岩石矿物的自然风化和侵蚀.相关性分析结果表明 Co 和 Pb 呈显著的负相关性,说明二者的来源不同,而 Pb 主要为人为源,说明 Co 主要为自然源.Ni 只与 Co 呈显著的正相关性,在第三主成分上有较高的荷载值,二者的平均含量基本上与背景值相当,说明它们可能主要为自然源,来源于地球化学活动或土壤母质.

表 7 土壤重金属含量的主成分分析
Table 7 PCA results of heavy metals in soils

成分	初始特征值			旋转平方和载入			旋转成分矩阵			
	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	重金属	PC1	PC2	PC3
1	2.999	42.840	42.840	2.269	32.419	32.419	Hg	0.979	-0.017	-0.013
2	1.913	27.335	70.175	2.051	29.306	61.725	Pb	0.884	0.388	-0.144
3	1.041	14.869	85.043	1.632	23.318	85.043	Cu	0.469	0.542	0.383
4	0.573	8.180	93.223				Cd	0.326	0.835	0.030
5	0.292	4.179	97.402				Ni	0.165	0.163	0.853
6	0.152	2.176	99.578				Zn	-0.072	0.940	0.102
7	0.030	0.422	100.00				Co	-0.412	-0.009	0.852

2.5 土壤重金属单因子和内梅罗综合指数法污染评价

该研究区属于金矿区,因此 S_i 参照国家土壤环境质量三级标准取值.由于国家土壤环境质量标准未规定 Co 的三级标准取值,而且结合前面的分析 Co 含量基本处于安全范围内,因此本评价未考虑 Co 的污染.图 3 为单因子指数和内梅罗综合污染指数评价结果.

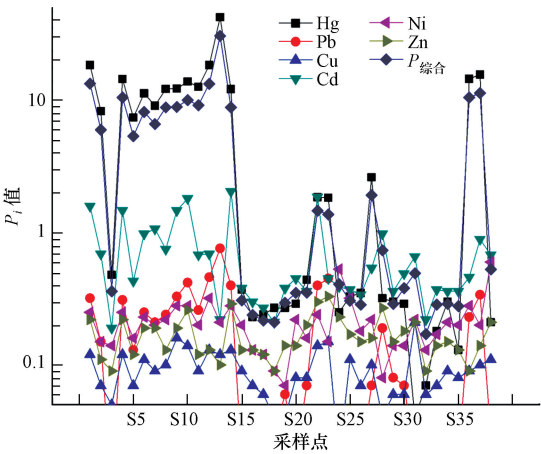


图 3 单因子指数和内梅罗综合指数评价结果
Fig.3 The results of single factor index and Nemerow integrated index

从图 3 可以看出,所有土壤样品中 Cu、Zn、Ni 和 Pb 的单因子指数值 P_i 均小于 1,表明土壤中重金属 Cu、Zn、Ni 和 Pb 含量在评价标准之内,土壤环境中这些元素没有受到人为污染.土壤样品中有少部分样品 Cd 的 P_i 值超过了 1,说明土壤中 Cd 已受到人为污染.土壤样品中几乎有一半的样品 Hg 的 P_i 值超过 1,而且超标倍数很大,最高达 30 倍,高值区位于尾矿库周边.38 个样品中,有一半样品的 $P_{综合}$ 大于 1,处于污染状态.而且在这些污染样点内,除了 S22、S23、S27、S28 等 4 个样点处于轻度污染外,其余样点 $P_{综合}$ 均大于 3,为重污染.内梅罗综合指数 $P_{综合}$ 的变化趋势和 Hg 的单因子指数 P_i 值类似,说明该金矿区重金属污染主要是 Hg 污染,而且 Hg 的含量比较高.

2.6 土壤重金属潜在生态风险评估

由表 8 可以看出,所有土壤样品中的 Cu、Ni、Zn 含量均处于轻微生态危害水平;样品中处于中等生

态危害水平的 Pb 占 15.79%,剩下 84.21%样品中 Pb 的含量处于轻微生态危害水平;土壤样品中 Cd 的生态危害风险程度处于 3 种水平,分别是强生态危害、很强生态危害和极强生态危害,所占比例分别为 10.53%、57.89%和 31.58%,样品主要处于很强生态危害水平;对于样品中汞含量来说,处于很强和极强生态危害水平土壤样品占到 92%以上,其中有 63.16%土壤样品处于极强生态危害水平,可见样品中汞的生态危害程度极高.图 4 中 RI 值小于 300 表示重金属的综合生态危害等级为中等生态危害,除了 32 号样点土壤的生态危害等级为中等危害,其余土壤样点均处于强生态危害及以上危害等级.

表 8 不同生态风险级别样点数占总数的百分数(%)
Table 8 Percentages of sites at different risk levels in the total sample sites (%)

污染程度	轻微风险	中等风险	强风险	很强风险	极强风险
Hg	0	5.26	2.63	28.95	63.16
Pb	84.21	15.79	0	0	0
Cu	100	0	0	0	0
Cd	0	0	10.53	57.89	31.58
Ni	100	0	0	0	0
Zn	100	0	0	0	0

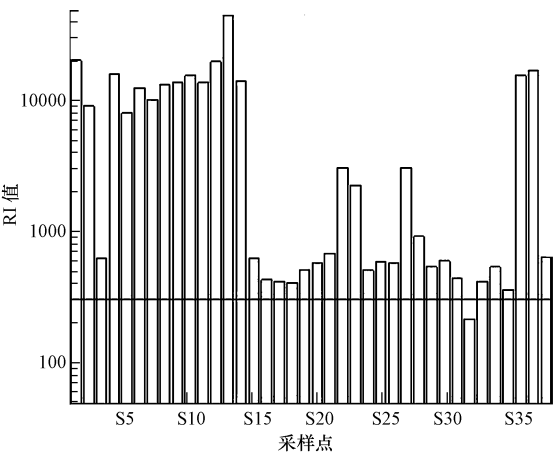


图 4 重金属潜在生态危害污染结果
Fig.4 The results of potential ecological risk index with hevay metals

3 结论

- (1)与北京市土壤背景值相比,密云水库上游金矿区周边土壤中 7 种重金属除了 Zn 和 Co 外,其余重金属(Hg、Pb、Cu、Cd、Ni)的平均含量均超过北京市土壤背景值;土壤样品中 Hg 的平均含量和部分样品中 Cd 的含量高于我国土壤环境质量三级标准.
- (2)根据相关性分析和主成分分析结果,Hg 和 Pb 表现为人为源,主要可能来源为选矿方法及矿石运输过程;Cu、Cd 和 Zn 来自混合源,可能来源于矿山开采和岩石矿物的自然风化和侵蚀;Co 和 Ni 为自然源,可能来源于地球化学活动或土壤母质.空间分布结果显示,重金属主要富集在金矿区尾矿库.
- (3)单因子指数和内梅罗综合指数法、潜在生态风险评价结果表明,大部分土壤样品受 Hg 和 Cd 的污染比较严重,其中 Hg 的污染最为严重,Pb 的污染程度也应当引起充分关注,Cu、Ni、Zn 污染程度处于相对安全水平.
- (4)综合上述多种分析结果可知,选矿方法、矿山开采及运输、堆砌尾矿库等对矿区土壤重金属造成了严重污染,应加强对水库上游相关矿区土壤质量监测及重金属修复治理,尤其是尾矿库,避免对下游密云水库水体造成污染.

参 考 文 献

- [1] ABRAHAMS P W. Soils: Their implications to human health[J]. Science of the Total Environment, 2002, 292: 1-32
- [2] OLAWOYIN R, OYEWOLE S A, GRAYSON R L. Potential risk effect from elevated of soil heavy metals on human health in the Niger delta [J]. Ecotoxicology and Environment Safety, 2012, 85: 120-130
- [3] 郭笑笑, 刘丛强, 朱兆洲, 等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 889-896
- [4] 李静, 常勇, 潘淑颖. 土壤重金属污染评价方法的研究[J]. 农业灾害研究, 2012, 2(4): 50-52
- [5] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417
- [6] WANG J X, FENG X B, ANDERSON C W N, et al. Effect off cropping system on heavy metal distribution and mercury fractionation in the Wanshan minging district, China: Implications for environmental management[J]. Environment Toxicol Chem, 2014, 33: 2147-2155
- [7] 杨净, 王宁. 夹皮沟金矿开采区土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 595-600
- [8] DAI Z H, FENG X B, ZHANG C, et al. Assessing anthropogenic sources of mercury in soil in Wanshan Hg mining area, Guizhou, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20: 7560-7569
- [9] NANNONI F, PROTANO G, RICCOBONO F. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo[J]. Geoderma, 2011, 161(1/2): 63-73
- [10] 胡清菁, 张超兰, 靳振江, 等. 铅锌矿尾砂重金属污染物对不同土地利用类型土壤性质影响的典范对应分析[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 714-722
- [11] 王斐, 黄益宗, 王小玲, 等. 江西钨矿周边土壤重金属生态风险评价: 不同评价方法的比较[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 225-233
- [12] HAN Y M, DU P X, CAO J J, et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China[J]. Science of the Total Environment, 2006, 355: 176-186
- [13] 何翔, 李勇. 评述统计学方法在环境地球化学研究中的应用[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2009, 30(2): 47-54
- [14] BORUVKA L, VACEK O, JEHLICKA J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potential toxic elements in soils[J]. Geoderma, 2005, 128(3/4): 289-300
- [15] LV J S, LIU Y, ZHANG Z L, et al. Factorial Kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 387-397
- [16] 阳文锐, 王如松, 黄锦楼, 等. 反距离加权插值法在污染场地评价中的应用[J]. 应用生态学报, 2007, 18(9): 2013-2018
- [17] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(2): 507-515
- [18] 廖海军. 北京市密云水库上游土壤重金属污染调查评价[J]. 城市地质, 2007, 2(3): 31-34
- [19] 李祥玉, 季宏兵, 朱先芳, 等. 北京北部水源地沉积物中重金属元素分布及形态研究[J]. 现代农业科技, 2010, (9): 273-277
- [20] HUANG X X, ZHU Y, LI C, et al. Distribution, speciation, and risk assessment of selected metals in the gold and iron mine soils of the catchment area of Miyun Reservoir, Beijing, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185: 8525-8545
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [22] 孙友宝, 李剑, 马晓玲, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定锌精矿中的多种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1): 5-6
- [23] 董大鹏. 氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中的汞[J]. 广州化工, 2009, 37(8): 176-178
- [24] 何海龙, 君珊, 张学宽. 总有机碳(TOC)分析仪测定土壤中 TOC 的研究[J]. 分析仪器, 2014, (5): 59-61
- [25] 张彦雄, 李丹, 张佐玉, 等. 两种土壤阳离子交换量测定方法的比较[J]. 贵州林业科技, 2010, 38(2): 45-49
- [26] 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
- [27] 孙鑫, 宁平, 唐晓龙, 等. 河南陕县赤泥库周边土壤重金属污染评价[J]. 西北农林科技大学报, 2015, 43(5): 1-7
- [28] SWAINE D J. Why trace elements are important[J]. Fuel Processing Technology, 2000, (65-66): 21-33
- [29] 李一蒙, 马建华, 刘德新, 等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 1037-1044
- [30] 黄兴星, 朱先芳, 唐磊, 等. 北京市密云水库上游金铁矿区土壤重金属污染特征及对比研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1520-1528
- [31] 李倩, 秦飞, 季宏兵, 等. 北京市密云水库上游金矿区土壤重金属含量、来源及污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(12): 2384-2394
- [32] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 等. 北京顺义区土壤重金属分布与环境质量评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 106-112
- [33] 宁晓波, 项文化, 方晰, 等. 贵阳花溪区石灰土地土壤重金属含量特征及其污染评价[J]. 生态学报, 2009, 29(4): 2169-2177
- [34] 方涛, 刘剑彤, 张晓华, 等. 河湖沉积物中酸挥发性硫化物对重金属吸附及释放的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 324-329