#### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017.07.2016112701

刘丹,赵永红,周丹,等,赣南某钨矿区土壤重金属污染生态风险评价[J].环境化学,2017,36(7):1556-1567.

LIU Dan, ZHAO Yonghong, ZHOU Dan, et al. Ecological risk assessment of heavy metals pollution in a tungsten mine soil in south of Jiangxi Province [J].Environmental Chemistry, 2017, 36(7):1556-1567.

# 赣南某钨矿区土壤重金属污染生态风险评价\*

刘 丹1 赵永红1,2 周 丹1,2\*\* 张 静1

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院,赣州,341000; 2. 江西省矿冶环境污染控制重点实验室,赣州,341000)

摘 要 对赣南某钨矿区及周边农田土壤重金属的污染进行调查,分析了 2 个尾矿堆积区及 17 个农田采样 区土壤中重金属 Pb、Cr、Mn、Zn、Cu 和 Cd 的总量和形态,采用潜在生态危害指数法和 RAC 风险评价法对研究 区域土壤重金属的生态风险进行评价.结果表明,尾矿堆积区尾砂中 6 种重金属远远超过江西省土壤背景值 和国家土壤环境质量二级标准,土壤重金属浓度水平分布表现为尾矿堆积区>尾矿附近农田土壤>矿区周边 农田土壤.形态分析结果显示矿区农田土壤中 6 种重金属主要以可还原态、可氧化态和残渣态存在,尾矿附近 农田土壤重金属 Pb、Mn、Zn 和 Cd 酸溶态占比均大于 10%,具有较强的生物有效性.潜在生态危害指数评价表 明研究区域表层(0—20 cm)和中层(20—40 cm)土壤存在极强的重金属生态危害,Cd 是土壤重金属潜在生态 风险主要的贡献因子.RAC 风险评价结果表明,尾矿附近农田 0—40 cm 土壤中 Zn 和 Cd 存在的生态风险较 大,而矿区周边农田 0—40 cm 土壤中 Cd 和 Mn 存在的生态风险相对较大.综合基于重金属总量分析的潜在生 态风险指数和基于重金属有效态的 RAC 评价结果,Cd、Zn 和 Mn 的污染是研究区域土壤污染风险控制需要关 注的重点.

关键词 钨矿区,重金属污染,土壤,风险评价.

# Ecological risk assessment of heavy metals pollution in a tungsten mine soil in south of Jiangxi Province

LIU Dan<sup>1</sup> ZHAO Yonghong<sup>1, 2</sup> ZHOU Dan<sup>1, 2\*\*</sup> ZHANG Jing<sup>1</sup>

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, 341000, China;

2. Key Laboratory of Mining & Metallurgy Environmental Pollution Control, Ganzhou, 341000, China)

Abstract: The ecological risk of 6 heavy metals (Pb, Cr, Mn, Cu, Zn, and Cd) of contaminated soil was evaluated in a tungsten mine area located in Gannan area, Jiangxi province, China. Soil samples were collected from 2 tailings disposal sites and 17 farmland sites in the survey area. Contents and species of 6 heavy metals were analyzed, and ecological risk was assessment with the methods of potential ecological risk index and risk assessment code (RAC). The results indicate the contents of all 6 heavy metals in tailings disposal area were much higher than the background values of Jiangxi province soils and the secondary standard of soil environmental quality. The concentrations of heavy metals in different areas followed tailings sites>farmland sites nearby the tailings>farmland sites surrounding mining areas. According to the results of speciation analysis, the acid-soluble fractions of Pb, Mn, Zn, and Cd were over than 10% in all the farmland sites nearby the tailings,

\* 江西省自然科学基金重点项目(20142BAB204004)和江西省教育厅科学技术重点研究项目(GJJ150614)资助

Corresponding author, Tel: 13763963971, E-mail: zhoudan1122@163.com

<sup>2016</sup>年11月27日收稿(Received: November 27, 2016).

Supported by the state Key Program of Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (20142BAB204004) and the State Key Research Program of Science and Technology of Educational Commission of Jiangxi Province, China(GJJ150614)

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel:13763963971, E-mail: zhoudan1122@163.com

which would lead to high bioavailability. The potential ecological risk assessment showed that there were extremely high ecological risks in the top soils (0—20 cm) and 20—40 cm soils of the study area, and Cd was the main contribution factor. According to the analysis of RAC, the ecological risk of Zn and Cd dominated in 0—40 cm soils of farmland nearby the tailing, while the ecological risks of Cd and Mn were relatively high in 0—40 soils of farmland surrounding the mining area. Combined with the two assessment results, Cd, Zn and Mn pose higher potential biological risk than Pb, Cu and Cr in the study area.

Keywords: tungsten mine area, soil contamination, heavy metal, risk assessment.

频繁的矿业活动使土壤受到了不同程度的污染和影响,对矿区生态系统的功能和结构产生一定的破坏,尤其是重金属污染问题<sup>[1]</sup>.2014 年《全国土壤污染状况调查公报》表明,我国部分区域土壤污染较为严重,耕地土壤和工矿业废弃地土壤环境质量问题突出,其中包括有色金属矿区在内的重污染企业用地超标点位占 36.3%,重金属铅、镉、铜、砷、铬等均为不同程度污染<sup>[2]</sup>.矿业活动导致的区域性土壤重金属污染,以及由此引发的生态环境风险一直是环境领域研究的热点<sup>[34]</sup>.江西赣州某钨矿区是我国发现最早且有一百多年的开采历史的钨矿山<sup>[5]</sup>,钨矿资源的开采、加工导致伴生的重金属迁移到地表,并在环境介质中迁移、转化与富集,最终通过食物链进入到动物和人体内<sup>[6]</sup>,严重威胁着生态系统和人类健康<sup>[7-8]</sup>.另外还会因降雨、酸化等作用由地表径流向矿区周边扩散,以及向下迁移造成地下水污染<sup>[9]</sup>.目前已有的对钨矿区土壤重金属污染的调查结果表明,重金属复合污染为钨矿区土壤污染的主要特征,其中 Cd、Pb、As、Cr 元素在矿区土壤中超标严重<sup>[10-12]</sup>.

污染土壤进行治理及修复的重要前提,是对土壤污染现状进行科学的调查与评价.目前,土壤重金属污染的生态风险评价方法主要有地累积指数法<sup>[10]</sup>、富集系数法<sup>[12]</sup>、潜在生态危害指数法<sup>[13]</sup>、污染负荷指数法<sup>[14]</sup>、RAC风险评价法<sup>[15]</sup>、次生相与原生相分布比值法<sup>[16]</sup>、内梅罗综合指数法<sup>[17]</sup>、健康风险评价法<sup>[18]</sup>等,不同的方法均有一定的局限性,在实际应用中往往采用多种方法综合评价重金属污染.潜在生态危害指数法<sup>[19]</sup>是一种有效的量化计算重金属潜在风险的评价方法,它简单、精确且相对快捷,不仅反映了单一重金属对生态环境的影响,而且考虑到不同的地理环境土壤背景值结合重金属总量与其生态环境效应以及毒理水平来评估重金属污染程度和生态危害<sup>[20-21]</sup>.RAC(Risk Assessment Code)风险评价法是基于形态学研究的评价方法<sup>[22]</sup>,通过分析重金属在环境中的活性形态含量来评价其对环境的风险大小<sup>[23]</sup>,为重金属的风险评价提供了新思路.重金属总量作为土壤污染程度的指标<sup>[24]</sup>,可以揭示研究区域重金属污染状况<sup>[25]</sup>、却无法反映重金属的迁移、转化.而由于自然和人类活动引起的重金属的形态变化使得重金属容易在水相中被吸附和交换从而更迅速被生物利用,造成极大的生态环境危害<sup>[26]</sup>,分析重金属形态变化尤其是可溶态含量的变化,可以揭示研究区域重金属的形式、转化以及其生物毒性.目前,已经有学者将两种评价方法的优势结合起来,互补不足,从而更全面的研究重金属污染<sup>[24,27]</sup>.

本文以大余某钨矿周边土壤中6种重金属(Pb、Cr、Mn、Cu、Zn、Cd)为研究对象,在矿区样品采集分析的基础上,分析不同深度土壤重金属总量与形态含量,并分别采用了潜在生态危害指数法和 RAC 风险评价法从不同的角度对大余某钨矿区土壤重金属污染状况进行了评价,为钨矿区土壤重金属污染程度提供判据,也为矿区污染土壤治理与生态环境保护提供可靠的科学依据.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

#### 1.1 研究区域现状

研究矿区为大余某钨矿区,地点在江西省赣州市大余县,采样点地理位置东经115°1′43″—115°5′43″,北纬24°53′21″—25°56′33″,如图1.该钨矿区于1908年发现钨矿,迄今已有106年的开采历史.钨矿开采后,经浮选后尾矿浆液沉淀离心,选矿废水进入废水处理站,废石和尾砂直接堆放在天然山谷中.尾矿堆积区周边地区的植被主要是野生的茅草和蕨类草本植物,尾矿下游区域分布有大量的农田和菜地,以种植水稻、蔬菜为主.



图 1 采样点位置 Fig.1 Location of the sampling sites

## 1.2 样品的采集和预处理

样品采自大余某钨矿及周边土壤.以尾矿堆积区为起点,采集 2 个尾矿堆积区 0—20 cm 尾砂样品, 沿沟谷向下游,依次采集尾矿附近农田土壤样品 2 个,矿区周边农田土壤样品 15 个,每个采样区 (500 m×500 m)用五点法采集深度为0—20 cm、20—40 cm、40—60 cm 土壤各 100 g,分层混合后保存于 样品袋.由于有 2 个矿区周边农田采样点的土壤 0—20 cm、20—40 cm 呈淤泥状未采集 20—40 cm 土壤 样品.因此,共有样品 0—20 cm 尾砂样品 2 个,0—20 cm 土壤17 个,20—40 cm 土壤 15 个,40—60 cm 土 壤 17 个,样品在实验室自然风干后碾磨,过 100 目筛子,密封 4 ℃保存.

#### 1.3 样品分析

土壤样品进行室内分析,土壤理化性质具体操作步骤参考文献[28],重金属总量提取采用 GB/T17141—1997规定的 HCI-HNO<sub>3</sub>-HCIO<sub>4</sub>-HF 消解体系<sup>[29]</sup>.重金属形态提取采用欧共体标准物质局提 出改进的 BCR 三步连续提取法<sup>[30]</sup>,重金属总量和形态含量测定采用火焰原子吸收分光光度计 (A3AFG,北京普析通用仪器有限责任公司).分析测定过程中用国家标准物质(GBW07406)作为质量控 制,样品加标回收率在 97%—103%之间,所有样品均设置 3 个平行样分析,并做空白样对照,相对偏差 控制在 5%以内.实验所用试剂均为优级纯,水为超纯水.

#### 1.4 数据处理

利用 Microsoft Excel 2010 软件、Origin8.0 和 SPSS19.0 数据统计软件对实验数据进行处理.

#### 1.5 评价方法

1.5.1 潜在生态风险指数法

潜在生态指数(RI)综合反映复合重金属污染土壤的潜在危害,考虑了不同重金属的贡献大小,不同地理空间的差异等因素<sup>[26]</sup>.其值计算可以根据以下公式<sup>[13]</sup>:

$$C_{\rm r}^i = C_{\rm gym}^i / C_0^i \tag{1}$$

$$E_{\rm r}^i = T_{\rm r}^i \times C_{\rm r}^i \tag{2}$$

$$RI = \sum_{i=1}^{n} E_{r}^{i} = \sum_{i=1}^{n} T_{r}^{i} \times C_{r}^{i} = \sum_{i=1}^{n} T_{r}^{i} \times C_{\text{RW}}^{i} / C_{n}^{i}$$
(3)

式中, $C_r^i$ 为某重金属的污染系数; $C_{g_{ijj}}^i$ 为某重金属的实测含量; $C_0^i$ 为某重金属的背景值(以江西省土壤 环境背景值为标准<sup>[31]</sup>; $T_r^i$ 为某重金属毒性响应系数,反映重金属的毒性强度(本评价中毒性响应系数取 值分别为:Cd=30、Mn=Zn=1、Cu=Pb=5、Cr=2)<sup>[20, 32]</sup>; $E_r^i$ 为某单一重金属的潜在生态风险因素,可分 5 个等级;RI 为多种重金属的潜在风险因素,可分 4 个等级,见表 1.

## 1.5.2 RAC 风险评价法

RAC 风险评价法主要对重金属存在于环境中的活性形态进行分析,重金属活性形态占各形态之和 的比例越高,其对环境造成的危害的风险越大<sup>[33]</sup>.在自然条件下,酸溶态重金属活性最大,容易发生转 化和迁移,很容易被微生物、植物吸收和利用,从而对环境有很大的潜在威胁.表2显示了活性形态(重 金属酸溶态)所占比例与风险等级的关系.

#### 刘丹等:赣南某钨矿区土壤重金属污染生态风险评价

表1 潜在生态风险指标与生态危害程度关系

Table 1	Relationship between deg	ree of pollution and	indices of potential	ecological risk asse	ssment
$E^i_{ m r}$	<40	40—80	80—160	160—320	>320
RI	<150	150—300	300—600	>600	
生态危害程度	轻微	中等	强	很强	极强

表2 活性形态所占比例与风险等级的关系

	Table 2	Relatio	Relationship between grade standard and the ratio of active form								
比例 Proportion/%		<1	1—10	10—30	30—50	>50					
风险等级		无	低	中等	青同	极高					

# 2 结果与讨论(Results and discussion)

#### 2.1 土壤重金属的环境质量现状

对尾矿堆积区 0—20 cm 尾砂、尾矿附近农田和矿区周边农田采样点 0—20 cm、20—40 cm、40— 60 cm土壤样品的理化性质以及土壤中重金属 Pb、Cr、Mn、Cu、Zn 和 Cd 总量进行分析测试,3 个土壤层 的 pH、有机质、阳离子交换量以及全氮等理化性质的测试结果如表 3 所示.

	Table 3	The physical and chemical properties of the soil samples							
土壤类型 Soil types	样品个数 Sample numble/n	深度 Depth/cm	рН	有机质 Organic matter/%	阳离子交换量 Cation exchange capacity/ (cmol·kg <sup>-1</sup> )	全氮 Total nitrogen/ (g•kg <sup>-1</sup> )			
尾矿堆积区尾砂	2	0—20 cm	4.99±0.13	$21.55 \pm 10.97$	17.75±0.35	1.54±0.81			
	2	0—20 cm	$5.55 \pm 0.88$	25.28±12.19	$11.5 \pm 0.71$	1.56±0.22			
尾矿附近农田土壤	2	20—40 cm	$5.48 \pm 1.05$	$4.89 \pm 1.22$	$13.75 \pm 3.18$	$1.02 \pm 0.54$			
	2	40—60 cm	$5.3 \pm 0.76$	2.3±0	16±2.12	0.81±0.29			
	15	0—20 cm	5.71±0.58	22.76±9.31	11.92±3.09	2.26±1.0			
矿区周边农田土壤	13	20—40 cm	$5.85 \pm 0.47$	$14.14 \pm 9.21$	18.64±4.47	$1.08 \pm 0.61$			
	15	40—60 cm	$5.77 \pm 0.26$	11.8±7.27	12.12±3.68	$1.03 \pm 0.42$			

表3 土壤的理化性质

本研究区域土壤 pH 值在 4.74—6.88 之间变化,偏弱酸性.尾矿堆积区 0—20 cm 尾砂样品中 Pb、Cr、Mn、Cu、Zn 和 Cd 等 6 种重金属含量分别为 1 号采样点 511.99、363.49、868.49、121.3、272.6、10.9 mg·kg<sup>-1</sup>及 2 号采样点 463.01、371.29、854.7、142.5、288.6、11.1 mg·kg<sup>-1</sup>,均远远超过江西省土壤背景值(Pb、Cr、Mn、Cu、Zn、Cd 分别为 32.1、48、258.82、0.8、69、0.1 mg·kg<sup>-1</sup>)<sup>[31]</sup>及土壤二级标准(Pb、Cr、Cu、Zn、Cd 分别为 50、150、50、200、0.3 mg·kg<sup>-1</sup>).Pb、Cr、Cu、Zn 和 Cd 均值分别为二级标准的 9.75、2.45、2.64、1.4、36.67 倍, Mn 的均值为江西省土壤背景值的 3.33 倍, Pb 和 Cd 超标严重.

尾矿附近农田不同深度土壤各重金属含量见图 2,6 种重金属在 3 个土壤层中含量均高于江西省土 壤背景值,其中 0—20 cm 土壤中含量均高于二级标准值,且随着深度的增加,呈现降低趋势,但 20— 40 cm土壤 Cu 和 Cd 含量高于 0—20 cm 土壤,这可能与人类活动有很大的关系.

矿区周边农田土壤不同深度土壤各重金属含量见图 3,Pb 在 0—20、20—40、40—60 cm 土壤中平 均含量分别为二级标准的 1.84、1.02 倍,40—60 cm 土壤中平均含量未超标,但多于一半采样点超标. 3 个深度采样点 Pb 超标率分别为 66.7%、53.9%、53%;Cr 在 3 个深度土壤中平均含量均低于二级标准, 但 0—20 cm、20—40 cm部分采样点仍超标,超标率分别为 46.7%、30.8%;Mn 在 0—20 cm、20—40 cm 土 壤中平均含量均超过江西土壤背景值,超标率分别为 80%、38.5%,在 40—60 cm 土壤中平均含量略低, 超标率仍达26.7%.Cu 在 0—20 cm 土壤平均含量为二级标准的 1.22 倍,超标率为 60%,在 20—40 cm、 40—60 cm 土壤中平均值分别为 30.96 mg·kg<sup>-1</sup>、38.27 mg·kg<sup>-1</sup>,低于二级标准,个别采样点超标,超标率 分别为 7.7%、13.3%; Zn 在 0—20 cm、20—40 cm、40—60 cm 土壤平均含量均低于二级标准, 污染程度较轻, 除 5 号采样点 0—20 cm 土壤中 Zn 含量为 239.3 mg·kg<sup>-1</sup>, 高于二级标准, 20—40 cm、40—60 cm 土壤中分别 77%、93.3%的采样点含量高于江西省土壤背景值; Cd 在 0—20 cm、20—40 cm 土壤平均含量分别为二级标准的 16.02、11.36 倍, 除 19 号采样点外, 均超过二级标准, 超标率分别达到 93.3% 和 92.3%. 随着深度的增加, 除 Cu、Zn 外, 其他 4 种重金属的平均含量均有所降低.40—60 cm 土壤中重金属 Cu、Zn 平均含量高于 20—40 cm 土壤中的平均含量, 这可能是由于 Cu、Zn 随着地表径流垂直向下迁移累积所引起的.



图 2 尾矿附近农田土壤样品重金属含量(mg·kg<sup>-1</sup>) Fig.2 The average concentrations of heavy metals in farmland soils near the tailing area(mg·kg<sup>-1</sup>)

总的来看,就同一重金属而言,尾矿堆积区>尾矿附近农田土壤>矿区周边农田土壤.不同采样区土 壤6种重金属均存在严重的累积现象,且表层的重金属污染最为严重.研究区域属于多山丘陵地貌,常 年主导风为东北风<sup>[34]</sup>.采样点位于尾矿堆积区西南方向,由于长期直接堆放废石和尾砂于山谷中,堆积 的尾矿粉尘随大气迁移沉降至下风向,重金属在矿区土壤中的累积主要来源于尾矿堆积过程中尾矿砂 中重金属的迁移<sup>[11]</sup>. 该区域存在严重的 Pb、Cd 污染,尤其是 Cd,由于尾矿下游区域分布有大量的农田和菜地,Cd 污染 来源不排除与农田施用了大量农药化肥有关<sup>[12,35]</sup>,另外还与尾矿堆积区重金属沿地表径流向下迁移有 关.Cd 的变异性较大,矿区周边农田 40—60 cm 土壤中超标率为 40%,相对 0—20 cm、20—40 cm 污染明 显更低,耕作对 Cd 生物迁移性产生较重要影响,另外与采样点分布不均也有关.





2.2 土壤重金属形态

重金属进入土壤后,与土壤中各种固体物质表面发生氧化还原、沉淀溶解、吸附解吸、络合电解等物理、化学以及生物反应,并且最终表现为重金属的形态变化<sup>[36]</sup>.基于改进的 BCR 三步连续提取法得到的 尾矿附近农田及矿区周边农田采样点不同深度土壤重金属(Pb、Cr、Mn、Cu、Zn 和 Cd)的4种形态:酸溶态、可还原态、可氧化态及残渣态<sup>[30]</sup>所占总量百分含量分别见图4(a)和(b).由图4(a)可知尾矿附近农田 0—20 cm、20—40 cm、40—60 cm 土壤中 Pb、Cr、Cu、Zn 和 Cd 残渣态所占比例最大,Pb 为 31.12%—33.32%,Cr 为 56.17%—66.96%,Cu 为 51.59%—55.14%,Zn 为 41.3%—49.60%,Cd 为 43.8%—57.58%,Pb、Cr、Cu 酸溶态最低,Zn 可氧化态最低,Cd 可还原态最低.Mn 则以可还原态为主,占比 61.43%—64.26%,可氧化态最低,可能是因为南方红壤含有丰富的铁氧化物<sup>[37]</sup>,易与可氧化态的锰发生络合.除

Cu和Cr外,其它四种重金属酸溶态在3个深度土壤中占比均大于10%,尤其是Zn和Cd,酸溶态占比超过20%.





(a: The farmland soils near tailings stacking area, b: The farmland soils surrounding the mining area)

由图 4(b)可知矿区周边农田土壤 3 个层次 6 种重金属均以残渣态为主, Pb、Cr 和 Cu 酸溶态最低, Zn 和 Cd 可还原态最低, Mn 可氧化态最低.17 个采样点土壤重金属 Pb、Cr、Mn、Cu、Zn、Cd 分别有 100%、 39%、81.6%、36.7%、55.1%和 71.4%的采样点的酸溶态占比大于 10%, 且在 40—60 cm 土壤中的百分含 量高于 0—20 cm 和 20—40 cm,表明元素的迁移性比较强,对生物的毒性较大.重金属形态含量随深度 的分布特征可能与人类活动、自然降雨以及土壤背景有很大关系<sup>[38]</sup>.研究区域重金属形态分布可能与 土壤的 pH 值有关(弱酸性土壤), pH 对重金属的垂向迁移影响很大,研究表明 pH 与重金属有效态含量 成负相关关系,酸性土壤在一定程度上促进了重金属的活化<sup>[39-40]</sup>.

2.3 矿区土壤重金属污染状况评价

2.3.1 潜在生态危害指数法

根据潜在生态危害指数法公式计算,结果如表 4 所示.尾矿附近农田 0—20 cm 土壤中单项潜在生态 风险为 Cd>Pb>Cu>Cr>Zn>Mn,Cd(*E*<sup>i</sup><sub>r</sub>=2640)潜在生态风险最大.通过统计各单项潜在风险指数得 0—20 cm.土壤的综合潜在生态风险指数 RI 为 2727.76,说明 0—20 cm 土壤重金属污染存在极强的生态危害;20—40 cm 土壤单项潜在生态风险 Cd>Cu>Pb>Cr>Mn>Zn,Cd(*E*<sup>i</sup><sub>r</sub>=2985)潜在生态风险最大.通过统计各单项潜在风险指数得 20—40 cm 土壤的综合潜在生态风险指数 RI=3056.2,说明 20—40 cm 土壤重金属污染存在极强的生态危害;40—60 cm 土壤单项潜在生态风险 Cd>Cu>Pb>Cr>Zn>Mn,Cd(*E*<sup>i</sup><sub>r</sub>=97.5)潜在风险最大.通过统计各单项潜在风险指数得 40—60 cm 土壤的综合潜在生态风险指数 RI=154.64,说明 40—60 cm 土壤重金属污染存在中等生态危害.

矿区周边农田 0—20 cm 土壤单项潜在生态风险 Cd>Cu>Pb>Cr>Zn>Mn, Cd( $E_r^i$ =1442)潜在生态风 险最大.通过统计各单项潜在风险指数得 0—20 cm 土壤的综合潜在生态风险指数 RI = 1479.72,说明 0—20 cm 土壤重金属污染存在极强的生态危害;20—40 cm 土壤单项潜在生态风险 Cd>Pb>Cu>Cr>Zn>Mn,Cd( $E_r^i$ =1022.3)潜在生态风险最大.通过统计各单项潜在风险指数得 20—40 cm 土壤的综合潜在生态风险指数 RI = 1044.92,说明 20—40 cm 土壤重金属污染存在极强的生态危害;40—60 cm 土壤单项潜 在生态风险 Cd>Cu>Pb>Cr>Zn>Mn,Cd( $E_r^i$ =68.6)潜在风险最大.通过统计各单项潜在风险指数得 40—60 cm 土壤的综合潜在生态风险指数 RI = 91.49,说明 40—60 cm 土壤重金属污染存在轻微生态危害.

综上,除了 0—20 cm 尾矿附近农田中 Pb 存在中等的生态危害外,Pb、Cr、Mn、Cu 和 Zn 等 5 种重金 属 E<sup>i</sup><sub>r</sub> 在尾矿附近农田及矿区周边农田的 3 个深度土壤采样点的 E<sup>i</sup><sub>r</sub> 数值都很低,即单个污染物的生态 危害都为轻微,而 Cd 在这两个采样区 0—20 cm、20—40 cm 农田土壤中均存在极强的生态危害,在 40— 60 cm 土壤中则分别存在高、中等程度生态危害,水平方向潜在风险为:尾矿附近农田>矿区周边农田.垂 直方向上,0—60 cm 土壤,RI 随深度的增加表现为逐渐下降的趋势,潜在风险 0—20 cm>20—40 cm> 40—60 cm.Cd 是研究区域土壤重金属潜在生态风险主要的贡献因子,在矿区土壤修复过程中,需关注 重金属 Cd 的污染控制和修复措施.

Iable 4         The result of assessment based on potential ecological risk index										
采样区 Sampling	样本量 Sample	采样深度	指数类型	$E^i_{ m r}$						– BI
area	numble/ <i>n</i>	Depth∕ cm	Index type	Pb	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	111
	2	.0—20	几何平均值	42.27	13.02	2.95	25.72	3.81	2640	2727.76
- 尾矿附近农田 -			生态危害程度	中等	轻微	轻微	轻微	轻微	极强	极强
	2	20—40	几何平均值	19.95	9.48	2.77	36.53	2.47	2985	3056.2
			生态危害程度	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	极强	极强
	2	40—60	几何平均值	17.24	5.41	1.63	31.13	1.72	97.5	154.64
			生态危害程度	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	强	中等
	15	0—20	几何平均值	14.35	5.77	1.34	14.63	1.62	1442	1479.72
矿区周边农田 -			生态危害程度	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	极强	极强
	13	20—40	几何平均值	7.96	5.20	1.00	7.44	1.01	1022.3	1044.92
			生态危害程度	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	极强	极强
	15	40—60	几何平均值	7.42	4.18	0.73	9.2	1.36	68.6	91.49
			生态危害程度	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	中等	轻微

表 4 潜在生态风险指数法评价结果

## 2.3.2 RAC 风险评价法

在 RAC 风险评价,以改进 BCR 提取法中的酸溶态占总量的百分比作为风险值计算,尾矿附近农田 和矿区周边农田 0—20 cm、20—40 cm、40—60 cm 土壤重金属的风险等级如表 5 所示.尾矿附近农田 3 个深度土壤中 Pb、Mn、Zn 和 Cd 均处于中等风险等级,Cr 和 Cu 处于低风险等级.0—20 cm 土壤中 6 种

重金属生态风险系数由强到弱为:Zn>Cd>Mn>Pb>Cu>Cr,20—40 cm、40—60 cm 土壤中 6 种重金属生态风险系数由强到弱均为:Zn>Cd>Mn>Pb>Cr>Cu.

Table 5         Risk level of heavy metals in different depths										
		采样深度 Depth 0—20 cm			采样深度 Depth 20—40 cm			采样深度 Depth 40—60 cm		
采样区 Sampling area	里金馮 Heavy metal	比例范围 Proportion/%	平均值 Average value/%	风险等级 Risk level	比例范围 Proportion/%	平均值 Average value/%	风险等级 Risk level	比例范围 Proportion/%	平均值 Average value/%	风险等级 Risk level
	Pb	15.38-15.62	15.50	中等	15.99—16.39	16.19	中等	11.49—16.07	13.78	中等
	Cr	2.5-3.28	2.89	低	7.48—7.94	7.74	低	7.14-10.35	8.74	低
尾矿附近农田	Mn	16.17—17.82	16.99	中等	13.88—19.11	16.49	中等	13.52—14.08	13.80	中等
	Cu	1.83-7.27	4.55	低	2.34-3.26	2.80	低	1.89—6.13	4.01	低
	Zn	20.88-20.99	20.94	中等	23.57—33.6	28.59	中等	25.94-26.46	26.20	中等
	Cd	11.06-29.72	20.39	中等	27.78—28.57	28.17	中等	18.10—18.26	18.18	中等
	Pb	15.39-22.73	18.09	中等	14.29—19.17	16.86	中等	14.81-55.88	27.99	中等
	Cr	1.96—8.45	4.35	低	7.14—17.51	10.24	中等	6.67-25.46	12.87	中等
矿区周边农田	Mn	14.44—34.14	21.09	中等	4.87—37.50	16.13	中等	6.27-74.9	37.42	高
	Cu	0—64.76	12.07	中等	0—29.89	7.59	低	1.16—29.73	17.47	中等
	Zn	0.79—46.03	18.79	中等	3.78-23.07	10.82	中等	3.8-40.42	17.68	中等
	Cd	4.29—33.33	20.66	中等	0—29.63	12.37	中等	0—50	22.35	中等

佥等级
佥等级

矿区周边农田 0—20 cm、20—40 cm、40—60 cm 土壤中 6 种重金属生态风险系数由强到弱分别为  $Mn>Cd>Zn>Pb>Cu>Cr、Pb>Mn>Cd>Zn>Cr、Cu、Mn>Pb>Cd>Zn>Cu>Cr、随着深度的增加,总体风险等 级:40—60 cm>0—20 cm>20—40 cm,可能是酸性条件下,重金属生物有效性增大,迁移性增强导致重金 属向下迁移,且不同重金属溶解度不同,迁移性差异也较大<sup>[41]</sup>.另外尾矿堆积区重金属在降雨、地表径 流等的影响,源源不断地进入农田土壤并积累,从而导致潜在风险增大.Pb、Zn 和 Cd 在 3 个深度均处于 中等风险等级; Cr 在 0—20 cm 土壤处于低风险等级,20—40 cm 和 40—60 cm 土壤中处于中等风险等 级; Mn 在 0—20 cm 和 20—40 cm 土壤处于中等风险等级,在 40—60 cm 土壤中处于中等风险等 级; Mn 在 0—20 cm 和 20—40 cm 土壤处于中等风险等级,在 40—60 cm 土壤中处于高风险等级,其酸 溶态占(6.27%—74.9%)相对较高.<math>Mn^{2+}$ 只有在 pH>8.5 才会被沉淀,而研究区域土壤呈弱酸性,这可能 是 Mn 的酸溶态赋存量较大的原因<sup>[42]</sup>,而且  $Mn^{2+}$ 半径(0.091 nm)与 Ca<sup>2+</sup>(0.108 nm)、 $Mg^{2+}$ (0.08 nm)相 似,在形成碳酸盐矿物过程中  $Mn^{2+}$ 很容易被 Ca<sup>2+</sup>、 $Mg^{2+}$ 交换<sup>[43]</sup>.

根据 RAC 评价可知尾矿附近农田 Zn 存在的生态风险相对较大,而矿区周边农田土壤 Mn 存在的 生态风险较大,另外 Cd、Pb、Mn 也存在一定的生态风险,Cu 和 Cr 生态风险程度相对较低,但仍不容忽 视.因此,应及时采取措施预防和修复土壤重金属污染,否则将会危害动植物及人体健康. 2.3.3 评价结果分析

潜在生态危害评价得到 Cd 潜在生态风险最大,Cd 除在矿区周边农田 40—60 cm 土壤存在中等生态危害外,尾矿附近农田、矿区周边农田 3 个深度土壤中均为强/极强的生态危害,其他 5 种重金属除 Pb 在尾矿附近农田 0—20 cm 土壤存在中等生态危害外,其余均为轻微的生态危害.随着土壤深度的增加,重金属对环境的潜在生态危害有所降低.RAC 评价得到尾矿附近农田 Zn 存在的生态风险相对较大,随着深度的增加,20—40 cm 土壤 6 种重金属的风险等级大于 0—20 cm 土壤大于 40—60 cm 土壤.而矿 区周边农田土壤 Mn 存在的生态风险较大,40—60 cm 土壤 6 种重金属的风险等级大于 0—20 cm 土壤.而矿 区周边农田土壤.两种方法评估所得结果有所差异,可能与潜在生态危害指数法引入毒性系数有关<sup>[44]</sup>.根据两种评价方法的原理,潜在生态危害指数法主要考虑重金属的累积效应,表现为重金属总浓 度对环境的风险,而未考虑重金属的不同赋存形态对环境造成的毒理效应,RAC 则主要考虑重金属的 迁移转化对环境的风险,与总量无关.两种评价所得结果可互补不足,结合总量评价和形态学评价对赣南钨矿区土壤受重金属的毒理危害效应进行评估,才能更全面、客观地反映重金属对环境的污染和潜在风险状况<sup>[45]</sup>,研究结果为矿区农田土壤的治理与修复提供了科学依据.

# 3 结论(Conclusion)

(1)6种重金属在土壤中存在累积现象,尾矿堆积区尾砂中6种重金属均远远超过江西省土壤背景 值和国家土壤环境质量二级标准 GB15618—2008,Pb 和 Cd 超标最严重,分别为二级标准的 9.75 和 36.67 倍.尾矿附近农田和矿区周边农田 3 个深度土壤中6种重金属也均存在超标现象,就同一重金属 而言,尾矿堆积区>尾矿附近农田土壤>矿区周边农田土壤.随着采样土层深度的增加,土壤重金属污染 基本呈下降趋势.但尾矿附近农田 20—40 cm 土壤 Cu 和 Cd 平均含量高于 0—20 cm 土壤,矿区周边农 田 40—60 cm 土壤 Cu,Zn 平均含量高于 20—40 cm 土壤,这与人类活动有很大关系.

(2)尾矿附近农田和矿区周边农田 0—20 cm、20—40 cm、40—60 cm 的土壤重金属形态主要以活性 较低可还原态、可氧化态和残渣态存在,但尾矿附近农田土壤除 Cr 和 Cu 外酸溶态占比均大于 10%,矿 区周边农田土壤 Pb、Cr、Mn、Cu、Zn、Cd 酸溶态比例大于 10%的采样点分别占了 100%、39%、81.6%、 36.7%、55.1%和 71.4%,6 种重金属的酸溶态百分比大于 10%,具有较强的生物有效性和迁移性.

(3)潜在风险评价结果表明尾矿附近农田 0—20 cm、20—40 cm 土壤和矿区周边农田 0—20 cm、20—40 cm 土壤重金属的潜在生态风险指数 RI 分别为 2727.76、3056.2 和 1479.72、1044.92,均属于极强 生态危害.40—60 cm 土壤中生态危害程度有所降低,分别为中等(RI=154.64)和轻微(RI=91.49)的生 态危害.Cd 是研究区域土壤重金属潜在生态风险主要的贡献因子,在矿区土壤污染控制和修复过程中, 需关注重金属 Cd 的污染控制和修复.

(4)RAC风险评价表明尾矿附近农田 0—20 cm 土壤中6 种重金属生态风险系数由强到弱为:Zn>Cd>Mn>Pb>Cu>Cr,20—40 cm、40—60 cm 土壤中 6 种重金属生态风险系数由强到弱均为:Zn>Cd>Mn>Pb>Cr>Cu,该采样区 Zn 存在的生态风险较大;矿区周边农田 0—20 cm、20—40 cm、40—60 cm 土壤中 6 种重金属生态风险系数由强到弱分别为 Mn>Cd>Zn>Pb>Cu>Cr、Pb>Mn>Cd>Zn>Cr>Cu、Mn>Pb>Cd>Zn>Cu>Cr,该采样区 Mn 存在的生态风险较大.结合潜在生态风险指数的评价结果,Cd、Zn 和 Mn 的风险 控制是研究区域土壤污染需要关注的重点.

#### 参考文献(References)

- [1] AOSTA J A, FAZ A, MARTINEZ M, et al. Multivariate statistical and GIS—based approach to evaluate heavy metals behaviour in mine sites for future reclamation[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 109: 8-17.
- [2] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[N].中国环境报,2014-4-17.
   Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. Bulletin of the National Soil Pollution Survey [N]. China Environmental News,2014-4-17(in Chinese).
- [3] WAHSHA M, BINI C, ARGESE E, et al. Heavy metals accumulation in willows growing on Spolic Technosols from the abandoned Imperina Valley mine in Italy [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 123: 19-24.
- [4] YANG Y, LI H, PENG L, et al. Assessment of Pb and Cd in seed oils and meals and methodology of their extraction [J]. Food chemistry, 2015, 197(Pt A): 482-488.
- [5] 佚名.中国钨矿的发展简史[J]. 西部资源,2012 (1):32. ANONYMOUS. A brief history of chinese tungsten ore[J].Western Resources, 2012 (1):32 (in Chinese).
- [6] NOURI M, HADDIOUI A. Human and animal health risk assessment of metal contamination in soil and plants from Ait Ammar abandoned iron mine, Morocco[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(1): 1-12.
- [7] MONTERROSO C, RODRIGUEZ F, CHAVES R, et al. Heavy metal distribution in mine-soils and plants growing in a Pb/Zn-mining area in NW Spain[J]. Applied Geochemistry, 2014, 44: 3-11.
- [8] WANG J, FENG X, ANDERSON C W, et al. Effect of cropping systems on heavy metal distribution and mercury fractionation in the Wanshan mining district, China: Implications for environmental management[J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2014, 33(9): 2147-2155.
- [9] 苏耀明,陈志良,雷国建,等.多金属矿区土壤重金属垂向污染特征及风险评估[J]. 生态环境学报,2016, 25(1): 130-134.
   SU Y M, CHEN Z L, LEI G J, et al. Vertical pollution characteristic and ecological risk assessment of heavy metal of soil profiles in polymetallic ore mine[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(1): 130-134(in Chinese).
- [10] 于靖,张华,蔡永兵,等.金矿污染河流的水体和沉积物中重金属分布特征及生态风险评价[J].环境污染与防治,2015,37(12): 1-9.

YU J, ZHANG H, CAI Y B, et al. Distribution and ecological risk of heavy metals in water and sediments of a river polluted by gold mining [J]. Environmental Pollution and Control, 2015, 37(12): 1-9(in Chinese).

- [11] 赵永红,张静,周丹,等.赣南某钨矿区土壤重金属污染状况研究[J].中国环境科学,2015,35(8):2477-2484.
- ZHAO Y H, ZHANG J, ZHOU D, et al. Mixed heavy metals contamination of tungsten mine area soil in south of Jiangxi Province [J]. China Environmental Science, 2015, 35(8): 2477-2484 (in Chinese).
- [12] 陈明,杨涛,徐慧,等.赣南某钨矿区土壤中 Cd、Pb 的形态特征及生态风险评价[J].环境化学,2015,34(12):2257-2262.
   CHEN M,YANG T,XU H, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals Cd and Pb in soils around a tungsten mine of Gannan[J].Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2257-2262(in Chinese).
- [13] 窦智勇,程建华,周平,等.基于总量及有效态的铜陵矿区农田土壤重金属生态风险评价[J].环境污染与防治,2015,37(11):
   6-10.

DOU Z Y, CHENG J H, ZHOU P, et al. Eologocal risk assessment based on total and available content of heavy metals in farmland soil of Tongling mining area[J]. Environmental Pollution and Control, 2015, 37(11): 6-10(in Chinese).

[14] 王婕,刘桂建,方婷,等.基于污染负荷指数法评价淮河(安徽段)底泥中重金属污染研究[J].中国科学技术大学学报,2013,43
 (2):97-103.

WANG J, LIU G J, FANG T, et al. Assessent of pollution characteristics of heavy metals in the sediments of Huaihe River (Anhui Section) by pollution load index[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(2): 97-103(in Chinese).

[15] 陈岩,季宏兵,朱先芳,等.北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价[J].农业环境科学学报, 2012,31(11):97-103.

CHEN Y, JI H B, ZHU X F, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in soils around the gold mine of Detiangou-Qifengcha, Beijing City, China[J].Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(11): 97-103(in Chinese).

- [16] 王崇臣,刘阳春,王鹏,等.通惠河某段沉积物污染特征研究与评价[J].环境科学与技术,2011,34(7):186-190.
   WANG C C, LIU Y C, WANG P, et al. Characteristics of sediments polluted by heavy metals in a reach of Tonghui River[J].
   Environmental Science & Technology, 2011,34(7): 186-190(in Chinese).
- [17] 陈青林,王惠,杨宝山,等.济南市地表灰尘重金属含量及其污染评价[J]. 济南大学学报(自然科学版),2013,27(4):428-432.
   CHEN Q L, WANG H, YANG B S, et al. Determination and pollution assessment of heavy metal in surface dust from Jinan City[J].
   Journal of University of Jinan (Science and Technology),2013, 27(4): 428-432(in Chinese).
- [18] 范拴喜.宝鸡市长青镇冶炼厂周边居住区土壤重金属污染特征与风险评估[J]. 环境污染与防治,2015,37(9):46-54.
   FAN S X. Pollution and health risk assessment of heavy metals in soil neighborhoods around a smelter in Changqing town of Baoji city[J].
   Environmental Pollution and Control,2015, 37(9): 46-54(in Chinese).
- [19] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Waster Research, 1980, 8(14): 975-1001.
- [20] GUO W. H, LIU X. B, LIU Z G, et al. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin[J]. Procedia Environmental Sciences, 2010, 2: 729-736.
- [21] 胡国成,张丽娟,齐剑英,等,贵州万山汞矿周边土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 生态环境学报,2015, 24(5): 879-885.
   HU G C, ZHANG L J, QI J Y, et al. Contaminant characteristics and risk assessment of heavy metals in soils from Wanshan Mercury Mine Area, Guizhou Province [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(5): 879-885(in Chinese).
- [22] ZHU H. N, YUAN X. Z., ZENG G. M., et al. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1470-1477.
- [23] 黄莹,李永霞,高甫威,等.小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价[J]. 环境科学,2015,36(6):2046-2053.
   HUANG Y, LI Y X, GAO F W, et al.Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments from the heavily polluted area of Xiaoqing River[J].Environmental Science,2015, 36(6):2046-2053(in Chinese).
- [24] INGVERTSEN S T, MARCUSSEN H, HOLM P E. Pollution and potential mobility of Cd, Ni and Pb in the sediments of a wastewaterreceiving river in Hanoi, Vietnam[J]. Environmental monitoring and assessment, 2013, 185(11): 9531-9548.
- [25] 高彦鑫,冯金国,唐磊,等.密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J].环境科学,2012,33(5):1707-1717. GAO Y X, FENG J G, TANG L, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun Reservoir upstream[J]. Chinese Journal of Environmental Science,2012, 33(5):1707-1717(in Chinese).
- [26] SUNDARAY S K, NAYAK B B, LIN S, et al. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 186(2-3): 1837-1846.
- [27] 孔明,董增林,晁建颖,等.巢湖表层沉积物重金属生物有效性与生态风险评价[J]. 中国环境科学,2015,35(4):1223-1229.
   KONG M, DONG Z L, CHAO J Y, et al. Bioavailability and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Lake Chaohu[J]. China Environmental Science, 2015,35(4):1223-1229(in Chinese).
- [28] 杜森,高祥照,土壤分析技术规范第2版[M].北京:中国农业出版社,2006,36-82.
   DU S, GAO X Z. Soil analysis technical specifications (Version 2)[M]. Beijing: China Agriculture Press,2006, 36-82(in Chinese).
- [29] 张芙蕖,蒋晶晶.三种土壤消解方法的对比研究[J].环境科学与管理,2008,33(3):132-134.

ZHANG F Q, JIANG J J. The Comparison study on three methods of soil digestion [J]. Environmental Science and Management, 2008, 33 (3): 132-134(in Chinese).

- [30] TESSIER A, CAMPBLL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [31] 何纪力,徐光炎,朱慧民,等. 江西省土壤环境背景值研究[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2006.
   HE J L, XU G Y, ZHU H M, et al. Research on Jiangxi province soil environmental background value[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2006(in Chinese).
- [32] GUPTA S K, CHABUKDHARA M, KUMAR P, et al. Evaluation of ecological risk of metal contamination in river Gomti, India: A biomonitoring approach[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 110: 49-55.
- [33] 柏建坤,李潮流,康世昌,等.雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价[J].环境科学,2014,35(9):3346-3351.
   BAI J K, LI C L, KANG S C, et al. Chemical speciation and risk assessment of heavy metals in the middle part of Yarlung Zangbo surface sediments[J].Environmental Science,2014, 35(9): 3346-3351(in Chinese).
- [34] 大余县地名办公室, 江西省大余县地名志[Z]. 邵武市: 福建省邵武市印刷厂, 1985.
- [35] 陈志凡,王岩松,段海静,等.开封黑岗口引黄灌区稻麦轮作下农田土壤剖面重金属分布特征[J].中国生态农业学报,2012,20 (4):480-487.
   CHEN Z F, WANG Y S, DUAN H J, et al. Vertical distribution characteristics of heavy metals in agricultural soil profiles under rice-wheat

system in Heigangkou Yellow River Irrigation Region[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2012, 20(4): 480-487(in Chinese).
[36] 谢博文,王艺,赵晟雯,等.土壤重金属污染研究综述[J]. 广州化工, 2016, 44(1): 21-24.

XIE B W, WANG Y, ZHAO S W, et al. Review of soil heavy metal pollution [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016,44(1): 21-24(in Chinese).

- [37] 李芳柏,王旭刚,周顺桂,等.红壤胶体铁氧化物界面有机氯的非生物转化研究进展[J]. 生态环境,2006,15(5):1343-1351.
   LI F B, WANG X G, ZHOU S G, et al. Reviews on abiotic transformation of organchlorines on the interface of iron oxides and water in red soil colloids[J]. Ecology and Environment,2006, 15(5): 1343-1351(in Chinese).
- [38] 阮从海,杨彦.太湖流域某典型农业区不同形态土壤重金属的生物有效性研究[J]. 安徽农业科学,2013,41(3):1079-1084. RUAN C H, YANG Y. Study on bioavailability of different forms of heavy metals in a typical agricultural soil of Taihu Lake basin[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,2013,41(3):1079-1084(in Chinese).
- [39] WANG L, LONG X X, CHONG Y X, et al. Potential risk assessment of heavy metals in sediments during the denitrification process enhanced by calcium nitrate addition: Effect of AVS residual [J]. Ecological Engineering, 2016, 87: 333-339.
- [40] 洪涛,谢运球,赵一,等.林口硫铁矿冶炼区土壤重金属垂向分布及其影响因素[J].贵州农业科学,2015,43(12):90-94.
   HONG T, XIE Y Q, ZHAO Y, et al. Vertical distribution characteristics of soil heavy metals and its influence factors in Linkou pyrite smelting area[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2015, 43(12): 90-94(in Chinese).
- [41] 王森. 矿区下游土壤典型重金属的积累规律研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
   WANG S. Accumulation characteristics of typical heavy metals in soils in mining downstream area[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014(in Chinese).
- [42] 张晨晨,胡恭任,于瑞莲,等,晋江感潮河段沉积物重金属的赋存形态与生物有效性[J]. 环境化学,2015,34(3):505-513.
   ZHANG C C, HU G R, YU R L, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in sediments from tidal reach of the Jinjiang River
   [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3):505-513(in Chinese).
- [43] LIU E F, SHEN J, LIU X Q. Geochemical features of heavy metals in core sediments of northwestern Taihu Lake, China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2005, 24(1): 73-81.
- [44] 陆泗进,王业耀,何立环.会泽某铅锌矿周边农田土壤重金属生态风险评价[J]. 生态环境学报,2014, 23(11): 1832-1838.
   LU S J, WANG Y Y, HE L H. Heavy Metal pollution and ecological risk assessment of the paddysoils around a Pb-Zn mine in Huize Country [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(11): 1832-1838(in Chinese).
- [45] 王鹏.北京某公路两侧土壤重金属污染现状及风险评价研究[D].北京:北京建筑大学, 2014.
   WANG P. Research on pollution situate and evaluation of heavy metal pollution in the soil sampled from a road in Beijing[D]. Beijing: Beijing University of Architecture, 2014(in Chinese).