

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021071304

毛盼, 王明娅, 孙昂, 等. 某典型废弃硫酸场地土壤重金属污染特征与评价[J]. 环境化学, 2022, 41(2): 511-525.

MAO Pan, WANG Mingya, SUN Ang, et al. Heavy metal pollution characteristics and assessment in soil of a typical abandoned sulfuric acid site[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (2): 511-525.

某典型废弃硫酸场地土壤重金属污染特征与评价^{*}

毛 盼¹ 王明娅¹ 孙 昂¹ 陈 纯² 冯茜茜¹ 韩 桥¹ 王明仕¹ **

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作, 454003; 2. 河南省环境监测技术重点实验室, 郑州, 450004)

摘 要 硫酸生产场地可能存在严重的土壤重金属污染, 调查并分析硫酸场地土壤重金属污染及迁移规律是其安全利用的基础. 本研究以某废弃硫酸场地为例, 采集 0—3 m 深度范围的土壤样品, 测定其中的 Pb、Cd、Cu、Ni、As、Hg 含量, 分析重金属的空间分布特征、来源及迁移行为, 并对其进行内梅罗综合污染指数和潜在生态风险指数评价. 结果表明, Cd、Cu、Ni、Hg 的含量均在 GB36600—2018 中的第二类用地筛选值以下, 而 Pb、As 的超标率分别是 8.33%、43.3%. 表层重金属主要分布于原料和废渣的堆积区. 除 Ni 外, 重金属整体呈表面聚集, 同时表现出明显的垂向迁移. Pb 仅在硫酸原料区和过磷酸钙原料区超标; As 在所有功能区均超标, 在土壤层最底部 3 m 处依然有超标点位, 其中最大值出现在硫酸原料区, 超标倍数达 20.3 倍. 不同功能区土壤的污染程度和潜在生态风险依次为: 过磷酸钙原料区>硫酸原料区>硫酸废渣区>硫酸生产区>成品库区>过磷酸钙生产区>餐厅及仓库区. 各功能区均属于重度污染, 除过磷酸钙生产区和餐厅及仓库区属于强生态风险外, 其它功能区均处于极强生态风险. 场地土壤中 Pb、Cd 主要来自过磷酸钙原料, Cu、As 主要受硫酸原料堆积的影响, Hg 主要来源于硫酸生产, Ni 则同时受到生产活动和地质背景的影响.

关键词 硫酸场地, 土壤重金属, 空间分布, 迁移规律, 污染评价.

Heavy metal pollution characteristics and assessment in soil of a typical abandoned sulfuric acid site

MAO Pan¹ WANG Mingya¹ SUN Ang¹ CHEN Chun² FENG Xixi¹
HAN Qiao¹ WANG Mingshi¹ **

(1. School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454003, China; 2. Henan Key Laboratory for Environmental Monitoring Technology, Zhengzhou, 450004, China)

Abstract There may be serious pollution of soil with heavy metals in the sulfuric acid production sites, therefore the safe utilization of such sites should be based on the investigation and analysis of soil heavy metals pollution and migration law. This study takes an abandoned sulfuric acid site as an example, the contents of Pb, Cd, Cu, Ni, As and Hg were determined in soil with depth of 0—3 m. The spatial distribution characteristics, the sources and migration behaviors of heavy metals were analyzed. The heavy metals pollution was assessed by the Nemerow comprehensive pollution index and potential ecological risk index. The results showed that the contents of Cd, Cu, Ni and Hg were lower than the filter values of the second type of land in GB36600—2018, while the over-standard rates of Pb and As were 8.33% and 43.3%, respectively. The surface heavy metals were mainly

2021 年 7 月 13 日收稿(Received: July 13, 2021).

* 国家自然科学基金(41502241)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41502241).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0391-3987998, E-mail: mingshiwang@hpu.edu.cn

distributed in the accumulation areas of raw materials and waste residues. The heavy metals were aggregated on the surface as a whole except for Ni and showed obvious vertical migration. Pb exceeded the standard only in sulfuric acid and superphosphate raw material area, while As exceeded the standard in all functional areas. There were still sampling points exceeding the standards at the bottom of the soil layer (the depths of 3 m), and the maximum exceeding multiple was 20.3 times in the sulfuric acid raw material area. The pollution levels and potential ecological risks of soil in different functional areas were as follows: superphosphate raw material area > sulfuric acid raw material area > sulfuric acid waste residue area > sulfuric acid production area > finished products warehouse area > superphosphate production area > restaurant and warehouse area. All the functional areas are at the serious pollution level. Except for the superphosphate production area and the restaurant and warehouse area belong to the strong ecological risk, other functional areas are in the extremely strong ecological risk. Pb and Cd in the site soil are mainly derived from the superphosphate materials, Cu and As are mainly affected by the sulfuric acid materials, Hg mainly comes from the production of sulfuric acid, and Ni is both controlled by production activities and geological background.

Keywords sulfuric acid site, heavy metal in soil, spatial distribution, migration, pollution assessment.

随着我国经济的快速发展,工业活动产生的废弃地土壤污染问题日益突出,其中以重金属污染最为严重^[1]. 重金属污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性,危害人体健康^[2]. 为此,国家生态环境部于2016年发布《污染地块土壤环境管理办法(试行)》^[3],规定工业污染场地在开发利用前需明确再开发利用废弃场地土壤重金属污染特征及风险状况,为场地治理与修复提供依据. 与此同时国内关于废弃场地土壤重金属污染的研究越来越多,如矿区、电镀厂、冶炼厂、焦化厂、钢铁厂、氨基酸厂、化工厂等^[4-12],特别是矿区和电镀场地^[13],然而仍有一些可能产生重金属污染的工业废弃场地未能引起人们的关注.

硫酸被称为“工业之母”^[14],是基础的化工原料. 我国硫酸产量居世界首位^[15],但近几年在环保、市场、资源等因素的影响下,众多老旧的中小企业相继停产^[16-21],遗留了大量的废弃场地. 生产硫酸的传统原料为硫铁矿^[22],As、Cu、Hg、Pb、Cd、Ni等均是硫铁矿的伴生元素,其中As、Pb是硫铁矿的常见伴生元素^[23-24],硫酸的生产涉及硫铁矿原料、废渣和硫酸成品的存放,以及硫铁矿的焙烧等环节,因此利用硫铁矿生产硫酸可能会引起重金属的释放. 相关研究显示,硫酸的生产活动造成了严重的土壤重金属污染,如刘晓双等^[25]发现硫酸废水污染区中Cd、Pb含量分别为11.83、1052.63 mg·kg⁻¹,远高于标准值,但其研究范围仅是废水污染区;周海燕等^[23]发现某待迁硫酸厂土壤中As的含量范围为2.2—1640 mg·kg⁻¹,健康风险远超出可接受水平. 以往的研究为硫酸生产引起的土壤重金属污染提供了参考,但关于硫酸场地土壤重金属污染程度及空间分布的研究较少,对场地重金属产生和迁移的主要驱动因素仍不清楚,因此,开展硫酸场地土壤重金属空间污染特征与场地功能区的相关性研究迫在眉睫,其对于揭示硫酸场地土壤重金属的来源及化学迁移机制具有重要的科学意义.

因此,本文以某废弃硫酸厂为例,对该场地不同功能区及不同深度土壤样品中的Pb、Cd、Cu、Ni、As、Hg含量进行分析测试,探讨重金属的来源及迁移行为,并利用内梅罗综合污染指数法和生态风险指数法对重金属污染进行评价,以期该类废弃硫酸场地土壤污染治理和修复提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况

本文研究的废弃硫酸厂位于河南省主要的硫铁矿产区—焦作市,硫铁矿保有储量3475.5万t,占全省储量的41%^[26],区内的冯封硫铁矿是河南省最大的硫铁矿产区^[22],本硫酸厂属于区内另一原省管

国有硫铁矿矿山. 该厂处于焦作北部的剥蚀丘陵地带, 地势有起伏, 主导风向为东北偏东, 场地内土壤质地主要为砂土, 部分为黏土.

该厂于 1957 年开始生产, 受所属矿山资源枯竭及市场竞争的影响, 至 2010 年停产, 主要产品为硫酸、过磷酸钙, 硫酸的生产工艺主要包括硫铁矿的焙烧、含 SO_2 烟气的酸洗净化及转化与吸收. 厂区占地面积约 73260 m^2 , 分为硫酸原料区、硫酸废渣区、硫酸生产区、过磷酸钙原料区、过磷酸钙生产区和其它配套设施区(图 1). 建厂前, 该场地为农用地和荒地, 根据该地区的城市规划, 地块未来规划仍为工业用地. 由于原工厂在环境管理方面措施不当, 造成了原料、废渣乱堆乱放, 废水乱排等现象, 形成了潜在的重金属污染源.

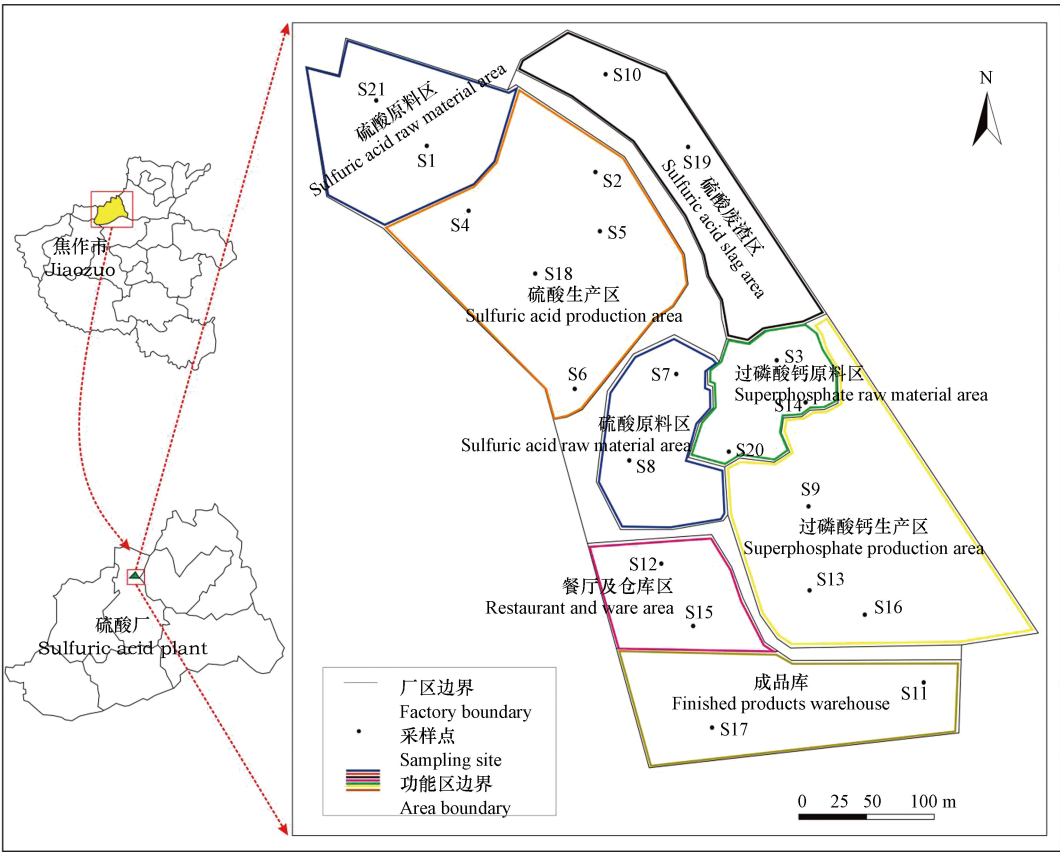


图 1 硫酸厂区位及采样方案

Fig.1 The location of the sulfuric acid plant and the sampling scheme

1.2 样品采集与分析

考虑硫酸厂各项生产活动的范围比较明确, 将硫酸场地划分为不同功能区, 同时参照《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ25.1—2019), 采用判断布点法, 确定 21 个采样点(图 1). 先用 GPS 对采样点定位, 然后用柱状土壤采样机采集土壤样品, 并用能量色散荧光光谱仪对重金属含量进行现场初判和筛选. 根据地层状况, 地面以下 0.1—0.5 m 有填土层, 部分地区 1.5 m 以下部分为基岩, 土壤层最深到达 3 m 深度, 每个采样点均采集到基岩层上部土壤层, 最终 0—1.5 m 土壤深度采集 60 个样品, 1.5—3 m 深度采集 26 个样品, 共采集样品 86 个. 将带回的土壤样品在自然条件下风干, 适时地翻动土壤并将植物根系、碎石等杂物取出, 充分研磨后过 100 目尼龙筛, 装入自封袋备用.

每个样品称取 0.1 g 放入消解罐中, 依次加入 4 mL 的 HNO_3 、1.5 mL 的 HF 和 1.5 mL 的 H_2O_2 , 在 Multiwave Pro 24 型微波消解器质谱仪做前处理, 最终利用 820—MS 型 ICP—MS 质谱仪对 Pb、As、Cd、Cu、Ni 含量进行测定. 通过王水消解法对土壤前处理, 然后利用 Model—Ⅲ 型冷原子荧光测汞仪对 Hg 含量进行测定. 每批实验样品中设置 20% 的空白和 10% 的平行, 并采用国家标准土样 (GBW07401) 用于质量控制(表 1).

表 1 标准样品含量及测定结果(mg·kg⁻¹)
Table 1 Content and determination results of standard samples (mg·kg⁻¹)

标准物质Standard substance		As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb
GBW07401	标准值	34±4	3.4±0.4	21±2	0.032±0.004	20.4±1.8	98±6
	测量值	32.37—34.88	3.32—3.50	18.5—21.7	0.031—0.033	19.5—20.7	97—102

1.3 重金属污染评价方法

1.3.1 内梅罗综合污染指数法

内梅罗综合污染指数法是一种评价土壤重金属污染的传统方法,该方法同时考虑了平均值和最大值的影响,能反应多种重金属的联合污染水平^[27]. 计算公式为:

$$P_i = C_i/S_i \tag{1}$$

$$P_{综合} = \sqrt{\frac{(P_{max})^2 + (\overline{P})^2}{2}} \tag{2}$$

式中, C_i 、 S_i 、 P_i 为重金属元素 i 的实测值、对应的河南省土壤元素背景值及单因子污染指数; $\overline{P}$ 、 P_{max} 是单因子污染指数的平均值、最大值; $P_{综合}$ 是内梅罗综合污染指数. 评价分级标准, 见表 2.

表 2 土壤污染分级标准
Table 2 Soil pollution classification standard

单因子污染指数 Single pollution index	污染水平 Pollution grade	内梅罗综合污染指数 Nemerow comprehensive pollution index	污染水平 Pollution grade
$P_i \leq 1$	清洁	$P_{综合} \leq 0.7$	清洁
$1 < P_i \leq 2$	轻度污染	$0.7 < P_{综合} \leq 1.0$	尚清洁
$2 < P_i \leq 3$	中度污染	$1.0 < P_{综合} \leq 2.0$	轻度污染
$P_i > 3$	重度污染	$2.0 < P_{综合} \leq 3.0$	中度污染
		$P_{综合} > 3.0$	重度污染

1.3.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法^[28]兼顾了重金属的毒性效应、含量等因素, 不仅能表明多种重金属的联合影响, 还可以指出应该引起关注的元素, 有利于污染控制. 其计算公式为:

$$E_i = \frac{T_i C_i}{S_i} \tag{3}$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i \tag{4}$$

式中, C_i 、 S_i 同上, E_i 、 T_i 分别为重金属 i 的潜在生态风险指数和毒性系数, Pb、As、Hg、Cd、Cu、Ni 的毒性系数分别是: 5、10、40、30、5、5^[29-30]; RI 为综合潜在生态风险指数. 风险分级标准, 见表 3.

表 3 重金属元素潜在生态风险标准
Table 3 Classification of potential ecological risk

潜在生态风险 Potential ecological risk	轻度风险 Mild	中度风险 Moderate	较强风险 Relatively strong	很强风险 Strong	极强风险 Extremely strong
E_i	<40	40—80	80—160	160—320	≥320
RI	<108	108—216	216—432	432—864	≥864

1.4 数据分析

地统计学中的克里金插值法已被广泛应用于土壤重金属的空间分布特征分析. 克里金插值的前提是数据要符合正态分布^[31], 若数据不符合正态分布, 采用对数转换使其符合正态分布或近似正态分布. 利用 ArcMap 10.6 中的地统计向导功能, 对各重金属含量进行半变异函数最优拟合, 依据平均误差接近 0, 均方根误差小于 1 的原则确定最佳模型和参数^[32]. 最终得出, 所有数据的最佳插值方法均是普通

克里金插值, 其中表层土壤中的 Pb、Cu 及综合潜在生态风险指数适应用于指数模型, As、Hg 符合球面模型, 而 Cd、Ni 则与高斯模型更贴合. 采用 Excel 2016 和 SPSS 21.0 进行数据统计、对数转换、正态分布检验及相关性分析, 使用 Origin 2018 制作条形图和箱式图, 并用 ArcMap 10.6 和 CoreDRAW X8 绘制区位采样图和空间分布图.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤重金属含量特征

场地中 0—1.5 m 土壤样品中各重金属含量结果如表 4. 与河南省土壤元素背景值^[33](下文称背景值)相比, 96.67%、80%、100%、76.67%、48.33%、98.33% 的土壤样品中 Pb、As、Cd、Cu、Ni、Hg 含量高于背景值, 最高含量分别是背景值的 135.71、107.02、40.27、153.3、5.32、56.18 倍. Pb、As、Cd、Cu、Ni、Hg 在表层土壤的平均含量分别为 398.45、294.64、0.88、180.87、37.7、0.78 mg·kg⁻¹, 分别是背景值的 20.33、25.85、11.82、9.18、1.41、22.95 倍. 与《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600—2018)中的第二类用地筛选值^[34](下文称筛选值)相比, Cd、Cu、Ni、Hg 的含量均在标准限值范围内, 而 Pb、As 的超标率分别是 8.33%、43.3%, 表层土壤超标率分别是 20.0%、65.0%, 最大超标倍数分别是 3.33、20.33.

表 4 硫酸场地土壤重金属含量分析(mg·kg⁻¹)
Table 4 Heavy metal concentration in soil of sulfuric acid site (mg·kg⁻¹)

土层 Soil layer	重金属 Elements	含量范围 Content range	平均值 Average value	变异系数 Coefficient of variation	峰度 Kurtosis	偏度 Skewness	背景值 Background value	筛选值 Filter value
表层 (0—0.5 m)	Pb	28—2660	398.45	1.70	6.01	2.41	19.6	800
	As	8.36—871	294.64	1.08	-1.05	0.80	11.4	60
	Cd	0.08—2.89	0.88	1.06	0.12	1.26	0.074	65
	Cu	2.48—1280	180.87	1.70	8.72	2.88	19.7	18000
	Ni	8—120	37.7	0.88	1.07	1.49	26.7	900
	Hg	0.03—1.89	0.78	0.63	-0.09	0.72	0.034	38
中层 (0.5—1.0 m)	Pb	18—435	87.6	1.15	8.02	2.84	19.6	800
	As	4.31—1220	213.04	1.68	2.56	1.88	11.4	60
	Cd	0.08—1.93	0.65	1.07	-0.92	0.95	0.074	65
	Cu	12—3020	221.4	3.00	19.35	4.48	19.7	18000
	Ni	12—115	40.65	0.71	0.85	1.26	26.7	900
	Hg	0.13—1.91	0.58	0.82	1.74	1.43	0.034	38
下层 (1.0—1.5 m)	Pb	13—1430	156.25	2.03	15.17	3.77	19.6	800
	As	2.1—844	85.49	2.21	15.39	3.80	11.4	60
	Cd	0.09—2.98	0.68	1.33	2.31	1.90	0.074	65
	Cu	5—463	110.75	1.27	1.38	1.63	19.7	18000
	Ni	16—142	47.45	0.78	2.72	1.73	26.7	900
	Hg	0.05—1.83	0.48	1.07	1.76	1.64	0.034	38

重金属变异系数的大小代表其受外界因素影响的程度^[35], 表层、中层、下层土壤中各元素的变异系数排序分别为: Pb=Cu>As>Cd>Ni>Hg、Cu>As>Pb>Cd>Hg>Ni、As>Pb>Cd>Cu>Hg>Ni, 各土层重金属的变异系数均大于 0.36^[36], 均属于高度变异, 表明场地重金属含量受硫酸生产活动影响很大. 表层和中层土壤中 Pb、Cu 的峰度和偏度较大, 下层土壤中 Pb、As 的峰度和偏度较大, 表明 Pb 在各土层均存在局部相对高积累, Cu 在表层和中层土壤存在局部相对高积累, As 在下层土壤存在局部相对高积累. 另外, 研究区 0—1.5 m 深度土壤 pH 值的范围在 3.08—10.25 之间, 平均值为 7.56, 场地土壤大部分呈碱性. 0—0.5 m、0.5—1.0 m、1.0—1.5 m 深度的平均 pH 值分别为 7.27、7.55、7.79, 其中强酸性 (pH≤

5.5)、弱酸性($5.5 < \text{pH} \leq 6.5$)、中性($6.5 < \text{pH} \leq 7.5$)、碱性($7.5 < \text{pH} \leq 8.5$)和强碱性($\text{pH} > 8.5$)土壤样品分别占样品总数的 6.7%、5.0%、15.0%、60.0%、13.3%。

类似地,我国也有很多针对场地土壤重金属的研究.其中,关于矿区、电镀场地重金属污染的研究较多,如云南某典型矿区场地^[4]0—1.0 m 土壤 Pb、As、Cd、Cu、Hg 的平均值分别为 982、26.7、14.6、214、 $1.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,该矿区是典型的金属矿,富含铅锌铜镉元素,与此场地相比,硫酸场地的 As 含量明显富集.江苏某电镀场地^[6]0—1.5 m 土壤深度 Pb、As、Cd、Cu、Ni、Hg 的平均值分别为 155.37、9.88、0.20、614.68、324.38、 $0.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与此场地相比,硫酸场地的 Pb、As、Cd 含量明显富集.而以煤炭为原料的焦化厂也可能会有重金属污染,研究发现山西某焦化遗留场地^[9]表层土壤 As、Cu、Hg 的平均值分别为 11.29、24.51、 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与此场地相比,硫酸场地的 As、Cu、Hg 含量明显富集.因此,与相关场地相比,硫酸场地的土壤重金属含量不容忽视,应该引起重视。

2.2 土壤重金属空间分布特征

掌握重金属污染的空间分布特征是鉴别土壤高污染区域以及污染来源的有效手段^[37],运用普通克里金插值分析,得到各重金属在表层土壤的空间分布(图 2).受生产活动的影响,除 Hg 外,重金属在场地南部的餐厅及仓库区、过磷酸钙生产区和成品库区浓度较低,在北部的过磷酸钙原料区、硫酸原料区、硫酸废渣区及硫酸生产区的浓度较高.表层土壤中, Pb、Cd、Hg 的含量均超过背景值, As 和 Cu 含量大部分超过土壤背景值, Ni 的含量部分超过土壤背景值, Pb 仅在过磷酸钙区和硫酸生产区的部分点位超标, As 在场地的大部分区域均超标。

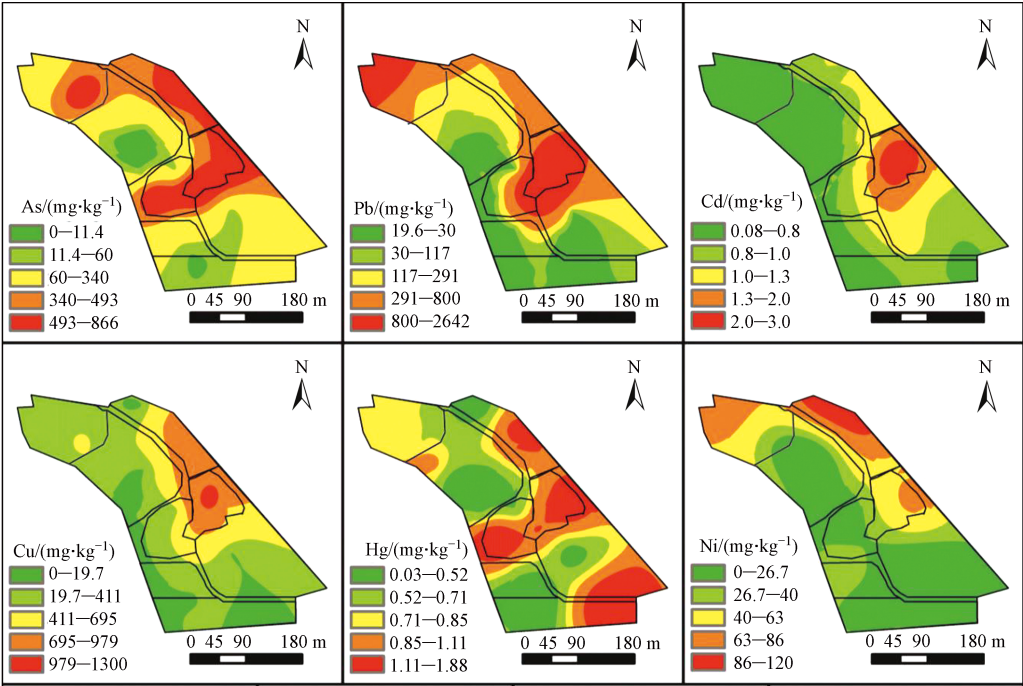


图 2 表层土壤重金属空间分布
Fig.2 Spatial distribution of heavy metals in topsoil

表层土壤中,各重金属的高含量值主要出现在过磷酸钙原料区的 S3、S14、S20 号点,硫酸原料区的 S8、S21、S1 号点,硫酸废渣区的 S10、S19 号点,因此该场地表层土壤重金属的产生主要是由过磷酸钙原料、硫酸原料及硫酸废渣堆积造成的.各重金属的高含量值均在过磷酸钙原料场出现,表明过磷酸钙原料的堆积会引起 Pb、As、Cd、Cu、Ni、Hg 的释放.除过磷酸钙原料区外, Cu 的最高含量在 S19 号点, Ni、Cd 的最高含量在 S10 号点,它们的高含量受硫酸废渣的堆积影响最大. Pb 的最高含量在 S21 号点,该点的 Pb 含量受到硫酸原料的堆积影响严重. As 的最高含量在 S8 号点,同时 S19 及 S1 的含量也很高,所以硫酸原料、废渣的堆积都会引起 As 的大量释放. Hg 的最高含量在 S11 号点,此点位早期利用了硫铁矿渣进行土壤填埋平整,取样时可能采集到了富含 Hg 的矿渣,导致 Hg 浓度的异

常,具体原因仍待进一步探究.除此点外,Hg 浓度在 S8 号点、S19 号点也较高,可能是由硫酸原料、废渣堆积所造成的.另外,由于场地南部的餐厅及仓库区和成品库区距硫酸原料区和过磷酸钙原料区较近,且地势低于硫酸原料区,并在硫酸原料区及过磷酸钙原料区的下风向位置,在地表径流的冲刷和风力的作用下,硫酸原料区和过磷酸钙原料区的重金属迁移至餐厅及仓库区和成品库区,导致表层土壤异常.

各重金属平均含量在 0—1.5 m 土壤深度的变化如图 3 所示,所有重金属的平均含量均超过背景值,与筛选值相比,As 的平均含量均超标,其它重金属均未超标.除 Ni 的含量随深度的增加而增加外,其它重金属均呈表面聚集,表现出明显地外源输入,这与李晓晓等^[38]统计分析土壤重金属的垂向迁移时得到的重金属主要在表层土壤中积累的结论一致.下层土壤中 Pb、As、Cd、Cu、Hg 的含量,较表层土壤分别减少 61%、71%、22%、39%、38%,相较于某土壤质地为粉质黏土的电镀场地^[7],重金属的表面聚集现象较弱,这可能与土壤质地有关,本场地土壤主要为砂土,土壤粒径大,渗透性好,有利于表层土壤中重金属向下迁移.同时,当中层土壤渗透性好,而深层土壤黏性大、保水性好时,重金属的含量会随深度的增加先降低后升高^[39],这与本研究的 Pb、Cd 的垂直分布一致.土壤 pH 也会影响重金属的迁移,土壤酸性越强,重金属更易溶于水,更易随水向下迁移^[40].吴燕玉等^[41]发现,随着土壤酸性的增强 Cd、Pb、Cu 的淋失率越大.程睿^[42]研究发现,Pb、As 含量与 pH 呈显著负相关.本研究中 As、Cu 在表层比在中层更易迁移,且场地的平均 pH 随深度的增加而增加,与前人研究得出的土壤酸性越强重金属越容易迁移的规律一致.除土壤的理化性质外,金属元素自身的性质也会影响其在土壤中的迁移^[43],例如史锐等^[39]发现,Cu 的下移活跃于 Pb 是由 Pb 的水溶性低于 Cu 而导致的.除上述外,当多种重金属共存时,会发生竞争或者促进吸附作用.刘继芳^[44]研究发现,竞争性强的 Cu 可以把 Cd 从吸附位上交换下来.赵兴敏^[45]研究发现,Cr(VI)和 As(V)共存时具有相互促进吸附的作用.因此重金属在土壤中的纵向迁移是一个复杂的过程,它不仅受土壤理化性质的影响,还与元素自身的性质有关,同时当多种重金属共存时情况会更加复杂.

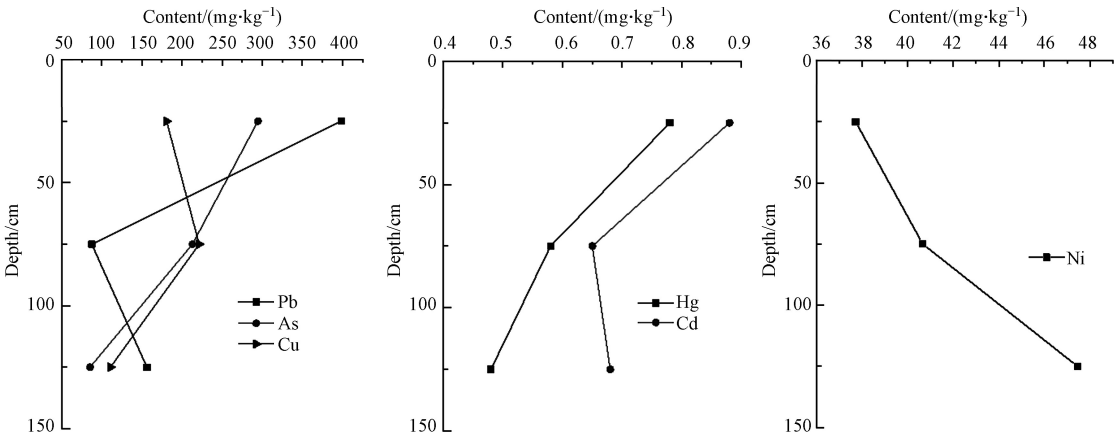


图 3 场地土壤重金属垂直分布

Fig.3 Vertical distribution of heavy metal concentrations along plant soil

由硫酸场地土壤重金属的空间分布特征可知,重金属的分布与场地功能分区有较强的相关性,选取超标元素 As、Pb 在各个功能区 0—3 m 深度土壤的含量,以进一步分析重金属的迁移,如图 4 所示.受硫酸原料及过磷酸钙原料堆积的影响,Pb 仅在过磷酸钙原料区和硫酸原料区超标,表现出明显的垂向迁移,浓度最高点在过磷酸钙原料区的 S20 号点的 1—1.5 m 处,浓度是 2660 mg·kg⁻¹,超标倍数为 3.3 倍.As 在所有功能区均有超标,浓度最高值在硫酸原料区的 S1 号点的 0.5—1 m 深度处,浓度为 1220 mg·kg⁻¹,受硫酸原料、废渣及过磷酸钙原料堆积的影响,硫酸原料区、过磷酸钙原料区以及硫酸废渣区超标严重,最大超标倍数分别为 20.3、14.5、12.4 倍.硫酸生产区内 As 超标也较严重,最大超标倍数达 8.3 倍,其中 5 号点位于焙烧与净化车间之间,净化车间产生的废酸可导致 As 含量异常,由于该点位的土壤呈碱性,因此 As 超标可能是由硫铁矿焙烧时产生的矿尘沉降导致的.以上功能区中 As 均发生了明显的垂向迁移,其中,硫酸原料区和硫酸生产区的浓度最大值均不在土壤表层,且各功

能区土壤层最底部均有 As 超标. 另外, 餐厅及仓库区、成品库区及过磷酸钙生产区超标相对较轻, 仅表层土壤超标, 餐厅及仓库区、成品库区可能是硫酸原料区和过磷酸钙原料区的重金属, 在地表径流的冲刷和风的影响下迁移造成的; 过磷酸钙生产区的超标点位 13 号点位于熟化车间, 可能是对原料进行熟化翻堆时, 导致了重金属的释放.

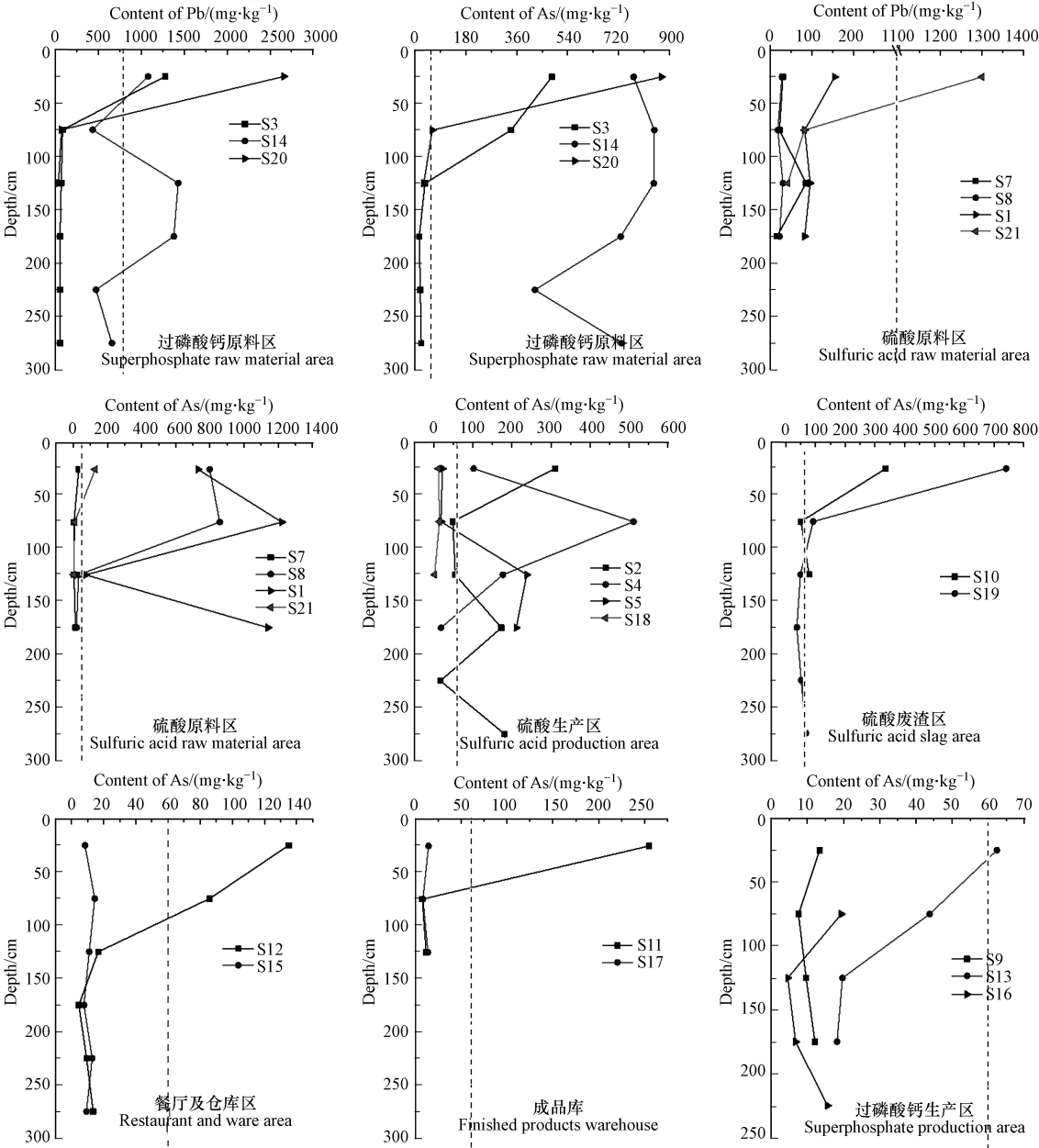


图 4 Pb、As 含量随土壤深度变化曲线

Fig.4 Pb、As content in the soil in relation to the sampling depth

2.3 土壤重金属污染来源解析

2.3.1 相关性分析

重金属的来源是否一致可以通过相关性判断^[46]. 对重金属含量及 pH 做相关性分析(表 5), 重金属 Cd 与 Pb 极显著相关, As 与 Cu、Hg 极显著相关、与 Pb、Cd 显著相关, 说明这些重金属来源可能一致. 除硫铁矿外, 过磷酸钙的生产原料磷矿石中也含有重金属元素^[47-49], 因此硫酸和过磷酸钙的生产均会引起 As、Cu、Hg、Pb、Cd、Ni 等重金属的释放. pH 值与所有重金属含量都呈负相关, 其中 pH 与 Cu、As 显著负相关, 硫酸的生产活动或者硫铁矿的氧化导致土壤 pH 值的降低, 促进了 Cu、As 的释放, 在本次研究中所有酸性土样中 As 超标率为 85.7%, 表层酸性土样中 As 超标率为 100%.

表 5 土壤重金属及 pH 的相关性
Table 5 Correlation of heavy metals and pH in soil

元素Element	铅Pb	砷As	镉Cd	铜Cu	镍Ni	汞Hg	酸碱度pH
Pb	1						
As	0.534*	1					
Cd	0.740**	0.535*	1				
Cu	0.257	0.690**	0.427	1			
Ni	0.290	0.201	0.160	0.144	1		
Hg	0.375	0.642**	0.285	0.109	0.157	1	
pH	-0.039	-0.475*	-0202	-0.780**	-0.065	-0.035	1

**、P<0.01; *、P<0.05.

为进一步探究重金属的垂向迁移行为,对 0—1.5 m 场地土壤间各重金属的含量进行相关性分析,表层和 中层土壤间,As、Cd、Hg 含量有显著相关性,分别是 As(0.624, $P<0.01$)、Cd(0.623, $P<0.01$)、Hg(0.572, $P<0.05$),并且 As、Cd、Hg 在中层土壤的变异系数高于表层土壤,说明表层土壤中的 As、Cd、Hg 向中层土壤发生了迁移;中层和下层土壤间,仅 Hg、Pb、Ni 含量有显著相关性,分别是 Hg(0.849, $P<0.01$)、Pb(0.778, $P<0.01$)、Ni(0.601, $P<0.01$),并且 Hg、Pb、Ni 在底层土壤的变异系数高于中层土壤,表明中层土壤中的 Hg、Pb、Ni 向下层土壤发生了迁移,这与前述的重金属的垂向分布情况一致.

2.3.2 主成分分析

主成分分析可以作为判别重金属来源的有效手段^[50].采用 KMO 和 Bartlett 法对土壤中重金属含量数据进行检验,得到 KMO 为 0.534(>0.5),Bartlett 球度检验的相伴概率为 0.000(<0.05),表明可进行主成分分析^[51].提取 4 个特征值较大的成分,为使得到的数据更加真实,使用最大方差法,计算出旋转后的成分矩阵,累计方差贡献率为 90.724%(表 6).主成分 1 和 2 中,分别是 Pb-Cd 和 Cu-As 的因子载荷较大,且 Pb-Cd、Cu-As 显著相关,两组元素含量最高值分布在过磷酸钙原料区和硫酸原料区,并且 Cu 的含量最高值在 0.5—1.0 m 处,结合重金属的含量特征和空间分布可知,Pb-Cd、Cu-As 的主要来源为过磷酸钙原料和硫酸原料堆积.主成分 3 中,Hg、As 为主要因子,且 Hg-As 显著相关,Hg 含量最高值在硫酸生产区(0.5—1.0 m 深度),由上文可知 As 在硫酸生产区的含量也较高,因此该成分主要来源为硫酸生产.主成分 4 中,Ni 是主要因子,相关研究表明 Ni 更多来自成土母质^[52],结合前文对含量特征、空间分布的分析,Ni 的变异系数相对较小,且与其它重金属均不具有相关性,污染程度及生态风险均较低,但 Ni 中也有存在部分污染,所以 Ni 可能是自然与人为的混合源.

表 6 重金属主成分分析成分矩阵
Table 6 Component matrix of principal component analysis of heavy metal concentrations

元素 Element	初始因子载荷Initial factor load				旋转后因子载荷Factor load after rotation			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
Pb	0.787	-0.234	-0.175	-0.509	0.893	0.077	0.242	0.185
Cd	0.800	-0.337	-0.247	0.162	0.893	0.292	0.094	0.010
Cu	0.814	-0.199	-0.239	0.345	0.170	0.971	0.016	0.061
As	0.812	0.383	0.147	-0.154	0.343	0.670	0.607	0.077
Hg	0.639	0.703	-0.020	0.118	0.168	0.045	0.969	0.064
Ni	0.536	-0.271	0.790	0.074	0.118	0.068	0.069	0.987
特征值	3.279	0.923	0.795	0.447	1.702	1.596	1.073	1.072
累积方差贡献率	54.652	70.030	83.282	90.724	54.652	70.030	83.282	90.724

2.4 土壤重金属污染评价

2.4.1 内梅罗综合污染指数评价

考虑到 0.5 m 深度以下的土壤仍受硫酸厂生产活动的影响很大,所以对 0—1.5 m 深度的土壤重金

属污染进行评价. 由公式(1)、(2), 并结合表 2, 可得重金属污染评价结果(图 5、表 6). 由图 5 可明显看出, Hg、As、Cd、Pb 是重度污染, Cu、Ni 分别是中度和轻度污染, 并且重金属 Ni 的大多数点位 P_i 值小于 1, Cu 的 P_i 值大部分小于 2, Hg、As、Cd、Pb 的 P_i 值大部分大于 3. 以上结果说明 Hg、As、Cd、Pb 污染严重, 以土壤背景值为标准, Hg、As 是该硫酸场地最主要的污染因子.

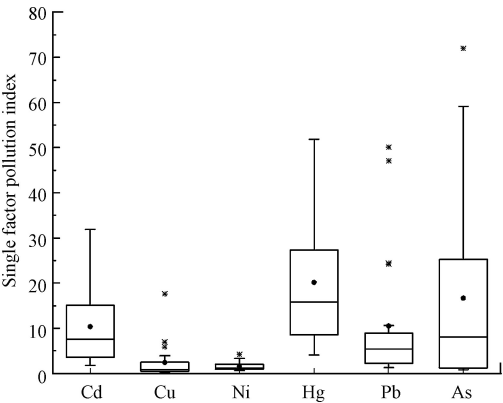


图 5 场地土壤重金属单因子污染指数分布

Fig.5 Distribution of the single factor pollution index of heavy metal in plant soil

由表 6 可知, 场地土壤中 $P_{综合}$ 范围为 1.73—102.05, 平均值为 16.29, 无清洁和尚清洁级别, 轻度污染、中度污染和重度污染分别占 1.67%、3.33%、95%, 研究区各深度的土壤均受到重金属污染, 且大部分为重度污染. 各功能区的内梅罗综合污染指数平均值排序为: 过磷酸钙原料区>硫酸原料区>硫酸废渣区>硫酸生产区>成品库区>过磷酸钙生产区>仓库及餐厅区, 均为重度污染, 场地重金属污染受过磷酸钙原料、硫酸原料及硫酸废渣堆积的影响很大.

2.4.2 重金属潜在生态风险评价

由公式(3)、(4), 并结合表 2, 可得硫酸场地土壤重金属潜在生态风险评价结果(图 6、表 7). 由图 6(a) 可以看出, 重金属 Hg 处于极强风险范围, Cd、As 处于强风险范围, Pb 处于中度风险范围, Cu、Ni 元素处于轻度风险范围, 各元素的潜在生态风险指数变化范围大, 这与场地中存在元素高值点有关, 并与前文所述的强空间变异的结果相符. Hg 是影响最大的风险因子, 既因为其含量高于背景值很多, 又因为其毒性系数大. 由 6(b) 可得, 场地土壤(0—0.5 m) 中重金属 RI 的范围是 206—4084, 平均值是 1796, 场地土壤整体上处于极强潜在生态风险. 各区域的潜在生态风险指数排序为: 过磷酸钙原料区>硫酸原料区>硫酸废渣区>硫酸生产区>成品库区>过磷酸钙生产区>餐厅及仓库区, 硫酸原料区、硫酸生产区及成品库区都是极强生态风险级别, 过磷酸钙生产区、餐厅及仓库区是强生态风险级别, 由此可见硫酸厂的生产活动对场地各个区域造成的生态风险都较大.

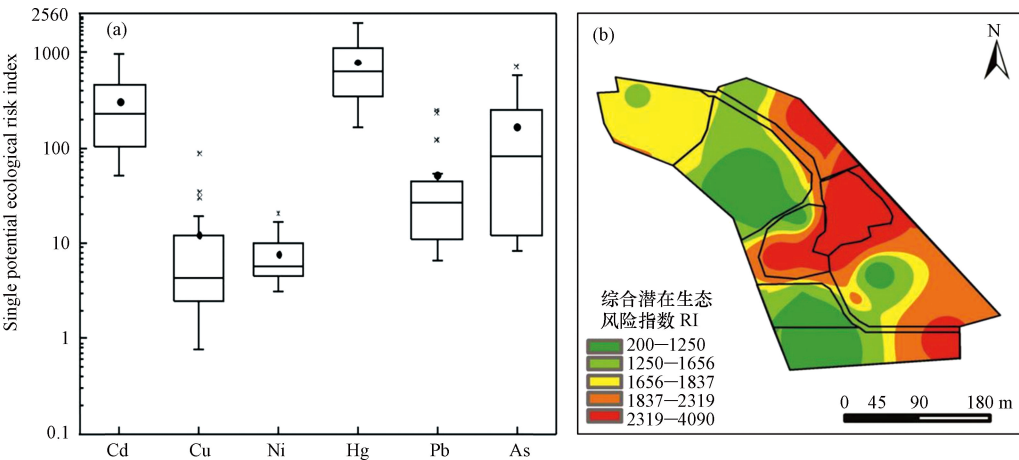


图 6 研究区单项潜在生态风险指数分布(a)及综合潜在生态风险空间分布(b)

Fig.6 Distribution of the single potential ecological risk index (a) and the comprehensive potential ecological risks (b) in study area

表 7 研究区各功能区土壤中重金属污染的内梅罗综合污染评价结果

Table 7 Results of Nemerow comprehensive pollution evaluation of heavy metal pollution in different functional zone in the study area

区域(样品数量) Area (Sample quantity)	综合污染指数范围(平均值) Comprehensive pollution index range (Mean value)	各等级土壤样品数占总土壤样品数的比例/% The proportion of soil samples of each grade to total soil samples		
		轻度污染	中度污染	重度污染
		Mild pollution	Medium pollution	Heavy pollution
过磷酸钙原料区(n=9)	7.84—102.05(38.64)	0.00	0.00	100.00
硫酸原料区(n=12)	3.37—78.92(30.69)	0.00	0.00	100.00
硫酸废渣区(n=6)	9.88—49.22(22.44)	0.00	0.00	100.00
硫酸生产区(n=13)	4.69—47.49(18.71)	0.00	0.00	100.00
仓库及餐厅区(n=6)	1.73—16.28(6.82)	16.67	16.67	66.67
过磷酸钙生产区(n=8)	2.50—26.87(8.73)	0.00	12.50	87.50
成品库区(n=6)	6.05—45.84(18.32)	0.00	0.00	100.00
总计(n=60)	1.73—102.05(23.78)	1.67	3.33	95.00

对土壤重金属污染进行评价时,选用的标准不同,得出的结果也会不同^[53],本研究是以土壤背景值为参比标准进行的污染评价.对比以土壤背景值为参比值的相关场地土壤重金属研究,上海市再开发利用工业场地中重金属 RI 值范围为 87.58—398.59^[54];某废弃钨冶炼场地的 RI 值范围为 225.74—669.84^[55];某锌厂遗留场地的 RI 值范围为 9.91—1705.19,平均值为 465^[56];某电石渣堆放场重金属 RI 值范围为 90.5—1273.2^[57];某焦化厂土壤重金属 RI 值范围 17.3—5061.6,平均值为 1318.4^[9];本场地 RI 平均值均大于以上场地,可以发现废弃硫酸场地土壤的重金属潜在生态风险处于较高水平,因此该类废弃硫酸场地的重金属污染应该引起重视.

3 结论(Conclusion)

- (1) 0—1.5 m 土壤中, Pb、As、Cd、Cu、Ni、Hg 高于背景值的样品占比分别为 96.67%、80%、100%、76.67%、48.33%、98.33%, 表层土壤中各重金属的平均含量是背景值的 1.41—25.85 倍. 与筛选值相比, Cd、Cu、Ni、Hg 的含量均在标准限值范围内, 而 Pb、As 的超标率分别是 8.33%、43.3%.
- (2) 表层土壤中, 重金属在场地南部的餐厅及仓库区、过磷酸钙生产区和成品库区浓度较低, 在北部的过磷酸钙原料区、硫酸原料区、硫酸废渣区及硫酸生产区的浓度较高; 垂直方向上, 重金属整体上呈表面聚集的同时, 表现出明显的垂向迁移, 另外重金属含量表现出了不同的纵向变化, Ni 的含量一直增加, Cu 的含量先增加后降低, Cd、Pb 的含量先降低后升高, As、Hg 的含量一直降低.
- (3) Pb 仅在硫酸原料区和过磷酸钙原料区超标, 最大浓度和超标倍数分别是 2660 mg·kg⁻¹ 和 3.3 倍. As 在所有功能区均超标, 硫酸原料区、过磷酸钙原料区、硫酸废渣区超标严重, 在土壤层最底部依然超标, 最大超标倍数达 12.4—20.3 倍. 另外受硫酸生产工艺的影响, 硫酸生产区的 As 也超标严重, 最大超标倍数达 8.3 倍.
- (4) 与其它类型场地土壤重金属污染相比, 硫酸场地重金属污染严重. 以土壤重金属背景值为标准, 0—1.5 m 深度的场地土壤均被重金属污染, 其中 95% 的土壤处于重度污染水平, 主要的污染因子是 Hg 和 As; 场地土壤整体上处于极强生态风险, 主要的风险因子是 Hg. 不同功能区的污染程度和潜在生态风险依次为, 过磷酸钙原料区>硫酸原料区>硫酸废渣区>硫酸生产区>成品库区>过磷酸钙生产区>餐厅及仓库区.
- (5) 硫酸及过磷酸钙的生产均会产生 Pb、Cd、Cu、Ni、As、Hg 污染, 场地土壤中 Pb、Cd 主要来自过磷酸钙原料的堆积, Cu、As 主要受硫酸原料堆积的影响, Hg 主要受到硫酸生产的影响, 而 Ni 则同时受到生产活动和地质背景的影响.

参考文献 (References)

- [1] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 中华人民共和国国土资源部, 2014.
State Environmental Protection Administration of China, State Environmental Land and Resources Administration of China. Bulletin of national soil pollution survey[R]. Beijing: State Environmental Land and Resources Administration of China, 2014 (in Chinese).
- [2] 滑小赞, 程滨, 赵瑞芬, 等. 太原市农田土壤重金属污染评价与空间分布特征 [J]. 灌溉排水学报, 2021, 40(3): 101-109.
HUA X Z, CHENG B, ZHAO R F, et al. Pollution assessment and spatial distribution of heavy metals in the farmland soils of Taiyuan city [J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2021, 40(3): 101-109(in Chinese).
- [3] 郭登魁, 朱岗辉, 陈坚, 等. 某废弃硫酸厂场地土壤重金属污染特征及健康风险评估 [J]. 环境污染与防治, 2020, 42(9): 1152-1157.
GUO D K, ZHU G H, CHEN J, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metal in soil of abandoned sulfuric acid plant site [J]. Environmental Pollution & Control, 2020, 42(9): 1152-1157(in Chinese).
- [4] 叶金利, 田路萍, 吴文卫, 等. 云南会泽者海镇典型矿区场地重金属污染特征及健康风险评价 [J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(3): 36-40.
YE J L, TIAN L P, WU W W, et al. Characteristics and health risk assessment of heavy metal pollution in typical mining area in zhejiang, Huize County, Yunnan Province [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, 31(3): 36-40(in Chinese).
- [5] 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 等. 钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征 [J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1166-1176.
SUN H Y, WEI X F, SUN X M, et al. Bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil-maize system in reclaimed land and surrounding areas of typical vanadium-titanium magnetite tailings [J]. Environmental Science, 2021, 42(3): 1166-1176(in Chinese).
- [6] 陈洁, 施维林, 张一梅, 等. 电镀厂遗留场地污染分析及健康风险空间分布评价 [J]. 环境工程, 2018, 36(4): 153-159.
CHEN J, SHI W L, ZHANG Y M, et al. Pollution analysis and spatial distribution of health risk in electroplating abandoned site [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(4): 153-159(in Chinese).
- [7] 侯文隽, 龚星, 詹泽波, 等. 粤港澳大湾区丘陵地带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析 [J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5604-5614.
HOU W J, GONG X, ZHAN Z B, et al. Heavy metal contamination and migration in correspondence of an electroplating site on the hilly lands of the Guangdong-Hong Kong-Macao greater bay area, China [J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5604-5614(in Chinese).
- [8] 孟磊, 王琼, 祝怡斌, 等. 赣州某稀土冶炼场地重金属污染特征 [J]. 有色金属(矿山部分), 2020, 72(4): 115-119.
MENG L, WANG Q, ZHU Y B, et al. Pollution characteristics of heavy metals in a rare earth smelt plant in Ganzhou [J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2020, 72(4): 115-119(in Chinese).
- [9] 王星星, 王海芳. 山西省某焦化厂土壤重金属污染状况分析与评价 [J]. 应用化工, 2020, 49(4): 850-853.
WANG X X, WANG H F. Analysis and evaluation of soil heavy metal pollution in a coking plant in Shanxi Province [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(4): 850-853(in Chinese).
- [10] 闫卫军. 钢铁企业污染场地土壤环境评价与修复的探讨 [J]. 节能与环保, 2020(10): 35-36.
YAN W J. Discussion on environmental assessment and remediation of contaminated soil in iron and steel enterprises [J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2020(10): 35-36(in Chinese).
- [11] 邢彤, 郑志侠, 赵纯真, 等. 某氨基酸厂搬迁场地土壤重金属污染特征及健康风险评价 [J]. 绿色科技, 2020(18): 51-55.
XING T, ZHENG Z X, ZHAO C Z, et al. Characteristics and health risk assessment of heavy metal pollution in soil of relocation sites of an amino acid factory [J]. Journal of Green Science and Technology, 2020(18): 51-55(in Chinese).
- [12] 李金林, 罗泽娇. 退役化工场地土壤镉污染特征的研究 [J]. 现代农业科技, 2020(24): 130-132.
LI J L, LUO Z J. Study on antimony pollution characteristics in soil of a decommissioned chemical site [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2020(24): 130-132(in Chinese).
- [13] WANG S Y, KALKHAJEH Y K, QIN Z R, et al. Spatial distribution and assessment of the human health risks of heavy metals in a retired petrochemical industrial area, South China [J]. Environmental Research, 2020, 188: 109661.
- [14] 满瑞林, 贺凤, 李波, 等. 我国硫酸行业现状及新技术的发展 [J]. 现代化工, 2015, 35(9): 6-9.
MAN R L, HE F, LI B, et al. Current status and new technology development of sulfuric acid industry in China [J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(9): 6-9(in Chinese).
- [15] 纪罗军. “十一五”我国硫酸工业回顾及“十二五”展望(一): 有色金属冶炼与烟气制酸 [J]. 硫酸工业, 2011(2): 1-11.
JI L J. Review of Eleventh Five-Year Plan and outlook of Twelfth Five-Year Plan in China's sulphuric acid industry(Part one)-Nonferrous metal smelting and metallurgical acid production [J]. Sulphuric Acid Industry, 2011(2): 1-11(in Chinese).

- [16] 李崇, 廖康程. 2017年中国硫酸行业生产运行状况及2018年展望 [J]. 硫酸工业, 2018(4): 1-5.
LI C, LIAO K C. Production and operation of China's sulphuric acid industry in 2017 and outlook for 2018 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2018(4): 1-5(in Chinese).
- [17] 袁俊宏. 我国硫与硫铁矿产业现状及市场分析 [J]. 硫酸工业, 2016(5): 10-17.
YUAN J H. Current situation and market analysis of China's sulphur and pyrite industry [J]. Sulphuric Acid Industry, 2016(5): 10-17(in Chinese).
- [18] 李崇, 廖康程. 2015年中国硫酸行业运行态势分析 [J]. 硫酸工业, 2016(2): 1-4.
LI C, LIAO K C. Analysis on production situation of China's sulphuric acid industry in 2015 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2016(2): 1-4(in Chinese).
- [19] 李崇. 2019年我国硫酸行业运行情况及2020年发展趋势 [J]. 硫酸工业, 2020(12): 1-6,10.
LI C. Operation of China's sulphuric acid industry in 2019 and development trend in 2020 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2020(12): 1-6,10(in Chinese).
- [20] 李崇. 2018年中国硫酸行业生产运行情况 [J]. 硫酸工业, 2019(5): 11-14,23.
LI C. Production and operation of China's sulphuric acid industry in 2018 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(5): 11-14,23(in Chinese).
- [21] 廖康程, 李崇. 2018年硫酸行业运行情况及2019年展望 [J]. 硫酸工业, 2019(9): 1-12.
LIAO K C, LI C. Production and operation of China's sulphuric acid industry in 2018 and outlook for 2019 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(9): 1-12(in Chinese).
- [22] 杨东潮, 宫程, 梅秀杰, 等. 焦作市硫铁矿地质特征及开发利用对策 [J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2007, 26(4): 377-381.
YANG D C, GONG C, MEI X J, et al. Developing and utilizing countermeasure of Jiaozuo pyritegeological characteristic [J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2007, 26(4): 377-381(in Chinese).
- [23] 周海燕, 曹梦华, 王琳玲, 等. 某待搬迁硫酸厂重金属污染土壤健康风险评估 [J]. 环境工程, 2014, 32(8): 127-130.
ZHOU H Y, CAO M H, WANG L L, et al. Health risk assessment of a potential heavy metal contaminated site from a sulphuric acid plant [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(8): 127-130(in Chinese).
- [24] 孙祖眉, 满瑞林, 李波, 等. 硫酸生产中砷的污染治理 [J]. 硫酸工业, 2016(4): 62-67.
SUN Z M, MAN R L, LI B, et al. Arsenic pollution treatment in sulphuric acid production [J]. Sulphuric Acid Industry, 2016(4): 62-67(in Chinese).
- [25] 刘晓双, 亦如瀚, 吴锦标, 等. 硫酸厂废水污染区土壤和植物中重金属分布特征的研究: 以云浮市某硫酸厂为例 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(29): 14319-14320.
LIU X S, YI R H, WU J B, et al. Study on the heavy metals distribution of soil and plant in waste water pollution area of a sulphuric plant [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(29): 14319-14320(in Chinese).
- [26] 焦作市人民政府, 矿产资源 [EB/OL]. [2021-8-10]. http://www.jiaozuo.gov.cn/sitesources/jiaozuo/page_pc/zjjz/zrzy/article6dd9f4e04b6841e0af2e0b433570739c.html.
Jiaozuo municipal people's government, Mineral resources [EB/OL]. [2021-8-10]. http://www.jiaozuo.gov.cn/sitesources/jiaozuo/page_pc/zjjz/zrzy/article6dd9f4e04b6841e0af2e0b433570739c.html (in Chinese).
- [27] 吕占禄, 张金良, 张晗, 等. 生物质能电厂周边土壤中重金属元素污染特征及评价 [J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3480-3494.
LV Z L, ZHANG J L, ZHANG H, et al. Pollution characteristics and evaluation of heavy metal pollution in surface soil around the Biomass Power Plant [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3480-3494(in Chinese).
- [28] 穷达卓玛, 汪晶, 周文武, 等. 拉萨垃圾填埋场渗滤液处理站周边土壤重金属含量分析及评价 [J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1404-1409.
QIONG D, WANG J, ZHOU W W, et al. Analysis and evaluation of heavy metal content in soil around leachate treatment station of Lhasa landfill site [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1404-1409(in Chinese).
- [29] 王泽亚, 张家泉, 柳山, 等. 鄂东某白茶园土壤特征分析和安全性评价 [J]. 化学试剂, 2021, 43(2): 204-209.
WANG Z Y, ZHANG J Q, LIU S, et al. Analysis of soil characteristics and safety evaluation of a white tea garden in east Hubei [J]. Chemical Reagents, 2021, 43(2): 204-209(in Chinese).
- [30] 丁婷婷, 杜士林, 王宏亮, 等. 嘉兴市河网重金属污染特征及生态风险评价 [J]. 环境化学, 2020, 39(2): 500-511.
DING T T, DU S L, WANG H L, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in Jiaxing River Network, Zhejiang Province, China [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(2): 500-511(in Chinese).
- [31] 王伟全, 王雪, 高珊, 等. 基于田块尺度土壤重金属空间分布及其生态风险评价 [J/OL]. [2021-08-10]. 农业资源与环境学报: 1-14.
WANG W Q, WANG X, GAO S, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in soil at the field scale [J/OL]. [2021-08-10]. Journal of Agricultural Resources and Environment: 1-14.(in Chinese).

- [32] 董燕, 孙璐, 李海涛, 等. 雄安新区土壤重金属和砷元素空间分布特征及源解析 [J]. 水文地质工程地质, 2021, 48(3): 172-181.
DONG Y, SUN L, LI H T, et al. Sources and spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils from Xiongan New Area, China [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2021, 48(3): 172-181 (in Chinese).
- [33] 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 330-366.
State Environmental Protection Administration of China, Total Station of China Environment Monitoring. The Background Concentrations of Soil Elements in China[M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990: 330-366(in Chinese).
- [34] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 中华人民共和国国家标准: 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 GB 36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Ministry of Ecological Environment, State Administration for Market Regulation. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: Soil environmental quality: Risk control standard for soil contamination of development land. GB 36600—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018(in Chinese).
- [35] 马佳燕, 马嘉伟, 柳丹, 等. 杭嘉湖平原水稻主产区土壤重金属状况调查及风险评价 [J]. 浙江农林大学学报, 2021, 38(2): 336-345.
MA J Y, MA J W, LIU D, et al. Survey and risk assessment of soil heavy metals in the main rice producing areas in Hangjiah Plain [J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2021, 38(2): 336-345 (in Chinese).
- [36] 段友春, 梁兴光, 臧浩, 等. 日照市典型农用地土壤重金属来源分析及环境质量评价 [J]. 环境污染与防治, 2020, 42(11): 1410-1414, 1429.
DUAN Y C, LIANG X G, ZANG H, et al. Source analysis and environmental quality assessment of heavy metals in farmland soil in a typical area of Rizhao city [J]. Environmental Pollution & Control, 2020, 42(11): 1410-1414, 1429 (in Chinese).
- [37] 孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 等. 河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价 [J]. 环境科学, 2021, 42(2): 900-908.
MENG X F, GUO J M, YANG J X, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soils surrounding a typical industrial area of Henan Province [J]. Environmental Science, 2021, 42(2): 900-908 (in Chinese).
- [38] 李晓晓, 韩瑞芳, 陈倩倩, 等. 土壤重金属迁移转化领域研究的文献计量分析 [J]. 土壤通报, 2020, 51(3): 733-740.
LI X X, HAN R F, CHEN Q Q, et al. Bibliometric analysis for migration and transformation of heavy metals in soils [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2020, 51(3): 733-740 (in Chinese).
- [39] 史锐, 岳荣, 张红. 有色金属采选冶基地周边土壤中重金属纵向分层研究 [J]. 土壤通报, 2016, 47(1): 186-191.
SHI R, YUE R, ZHANG H. Research on vertical distribution of heavy metal in soil around non-ferrous metal industry area [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2016, 47(1): 186-191 (in Chinese).
- [40] 韩张雄, 万的军, 胡建平, 等. 土壤中重金属元素的迁移转化规律及其影响因素 [J]. 矿产综合利用, 2017(6): 5-9.
HAN Z X, WAN D J, HU J P, et al. Migration and transformation of heavy metals in soil and its influencing factors [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 5-9 (in Chinese).
- [41] 吴燕玉, 王新, 梁仁禄, 等. Cd、Pb、Cu、Zn、As复合污染在农田生态系统的迁移动态研究 [J]. 环境科学学报, 1998, 18(4): 407-414.
WU Y Y, WANG X, LIANG R L, et al. Dynamic migration of Cd, Pb, Cu, Zn and As in agricultural ecosystem [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1998, 18(4): 407-414 (in Chinese).
- [42] 程睿. 江西某铜矿弃渣场下游农田土壤重金属分布特征研究 [J]. 江西农业学报, 2019, 31(11): 52-57.
CHENG R. Distribution characteristics of heavy metals in downstream farmland soil of copper mine spoil yard in Jiangxi Province [J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2019, 31(11): 52-57 (in Chinese).
- [43] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 农田土壤重金属垂直分布迁移特征及生态风险评价 [J]. 环境工程, 2021, 39(2): 166-172.
DOU W Q, AN Y, QIN L, et al. Characteristics of vertical distribution and migration of heavy metals in farmland soils and ecological risk assessment [J]. Environmental Engineering, 2021, 39(2): 166-172 (in Chinese).
- [44] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 II. 铜与镉在褐土中竞争吸附动力学 [J]. 土壤肥料, 2000(3): 10-15.
LIU J F, CAO C H, JIANG Y C, et al. Preliminary study on competitive adsorption kinetics of heavy metal ions in soil II. Competitive adsorption kinetics of Copper and Cadmium in cinnamon soil [J]. Soils and Fertilizers, 2000(3): 10-15 (in Chinese).
- [45] 赵兴敏, 董德明, 陈瑜, 等. 溶液化学环境对Cr(VI)和As(V)在农田土壤中吸附和垂向迁移的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2233-2239.
ZHAO X M, DONG D M, CHEN Y, et al. Effects of chemical environment in solution on the adsorption and vertical transport of Cr(VI) and as(V) in farmland soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(6): 2233-2239 (in Chinese).
- [46] 郑影怡, 刘杰, 蒋萍萍, 等. 河池市某废弃冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征及风险评价 [J]. 环境工程, 2021, 39(5): 238-245.

- ZHENG Y Y, LIU J, JIANG P P, et al. Pollution assessment of heavy metals in farmland soils around an abandoned smelter in Hechi, China [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(5): 238-245(in Chinese).
- [47] 杨威彬, 於方, 赵丹, 等. 滇池周边磷矿复垦区土壤重金属污染特征研究 [J]. *生态环境学报*, 2018, 27(6): 1145-1152.
YANG W S, YU F, ZHAO D, et al. Characteristics of heavy metals in reclaimed soils of a phosphorite-mining area around Dianchi lake [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(6): 1145-1152(in Chinese).
- [48] 安堃达, 贺小敏, 程继雄. 某磷矿城镇土壤重金属污染及空间变异特征 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(Sup1): 104-109.
AN K D, HE X M, CHENG J X. The pollution and spatial variability of soil heavy metal in phosphate mining town [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(Sup1): 104-109(in Chinese).
- [49] 石振情, 毕陈权, 谭伟, 等. 典型磷矿区表层土壤重金属空间分布特征研究 [J]. *化工环保*, 2020, 40(4): 442-448.
SHI Z Q, BI C Q, TAN W, et al. Spatial distribution characteristics of heavy metals in surface soil of typical phosphate mine area [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020, 40(4): 442-448(in Chinese).
- [50] 张伟华, 于瑞莲, 杨玉杰, 等. 厦门某旱地土壤垂直剖面中重金属迁移规律及来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(8): 3764-3773.
ZHANG W H, YU R L, YANG Y J, et al. Migration and source analysis of heavy metals in vertical soil profiles of the drylands of Xiamen City [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(8): 3764-3773(in Chinese).
- [51] 王昌宇, 张素荣, 刘继红, 等. 雄安新区某金属冶炼区土壤重金属污染程度及风险评价[J/OL]. *中国地质*, 1-16[2021-06-22].
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210301.1753.015.html>.
WANG C Y, ZHANG S R, LIU J H, et al. Pollution level and risk assessment of heavy metals in a metal smelting area of Xiong'an New Area[J/OL]. *Geology in China*, 1-16[2021-06-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210301.1753.015.html>(in Chinese).
- [52] 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 等. 南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评价[J/OL]. *环境科学*, 1-13[2021-07-12].
<https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202103019>.
LAI S Y, DONG Q Y, SONG C, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of soil heavy metals in the eastern mountainous area of Nanyang Basin[J/OL]. *Environmental Science*, 1-13[2021-07-12]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202103019>(in Chinese).
- [53] 樊文华, 白中科, 李慧峰, 等. 复垦土壤重金属污染潜在生态风险评价 [J]. *农业工程学报*, 2011, 27(1): 348-354.
FAN W H, BAI Z K, LI H F, et al. Potential ecological risk assessment of heavy metals in reclaimed soils [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(1): 348-354(in Chinese).
- [54] 沈城, 刘馥雯, 吴健, 等. 再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险 [J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 5125-5132.
SHEN C, LIU F W, WU J, et al. Distribution and ecological risk of heavy metals in the soil of redevelopment industrial sites [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(11): 5125-5132(in Chinese).
- [55] 董志询, 陈素华, 李中滋. 江西某废弃钨冶炼厂场地土壤重金属污染特征与风险评价 [J]. *南昌航空大学学报(自然科学版)*, 2019, 33(3): 105-110.
DONG Z X, CHEN S H, LI Z H. *In-situ* soil pollution by heavy metal in an abandoned tungsten smelting plant [J]. *Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences)*, 2019, 33(3): 105-110(in Chinese).
- [56] 董法秀. 某锌厂遗留场地土壤重金属污染特征及风险评价[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2019.
DONG F X. Heavy metal pollution characteristics and risk assessment of soil in a zinc plant[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2019(in Chinese).
- [57] 曹阳, 杨耀栋, 应耀明. 电石渣堆放场重金属生态风险评价与成因分析 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(3): 1293-1299.
CAO Y, YANG Y D, YING Y M. Ecological risk assessment and cause analysis of heavy metals in carbide slag dump [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(3): 1293-1299(in Chinese).