

# 贵州毛石钼矿区土壤及表层沉积物中 重金属形态分析及生态风险评价

程俊伟, 蔡深文, 黄明琴

(遵义师范学院, 贵州 遵义 563006)

**摘要:**为探究稀有金属钼矿区重金属赋存形态及生态风险机制,研究了贵州毛石钼矿区土壤和沉积物中重金属的含量、形态分布及相关性,并利用单因子指数法和内梅罗综合污染指数法进行了污染评价和分析。结果表明:钼矿区周边土壤和沉积物中主要累积污染元素为 Mo, Hg 和 Cu, 土壤中含量分别为 64.11, 1.14, 412.76 mg/kg, 沉积物中含量分别为 281.08, 19.55, 693.83 mg/kg, 远超当地土壤和沉积物背景值。Pb, Cr, Mn, Zn 累积水平相对较低, Cd 在沉积物中存在局部累积。土壤中, 重金属 Mo 与 Cd, Zn 呈极显著正相关( $p < 0.01$ ), 其污染可能具有同源性; Mo 和 Hg 主要以残渣态形式存在, 生物有效性较低。沉积物中, Mo 以可氧化态形式为主, 在氧化和碱性条件下容易转化释放, 潜在风险提升; Cd 和 Mn 以酸可提取态为主。研究区土壤和沉积物的内梅罗综合污染指数分别高达 20.29, 167.32, 均属于重度污染水平。钼矿区土壤和沉积物中重金属富集特征显著, 已经呈现受多种重金属综合污染的严重形势, 生态风险极高。

**关键词:**钼矿区; 重金属; 分布特征; 形态; 污染评价

中图分类号: X833

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2021)01-0353-07

## Analysis on Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Surface Sediments of Maoshi Molybdenum mining Area in Guizhou

CHENG Junwei, CAI Shenwen, HUANG Mingqin

(Zunyi Normal University, Zunyi, Guizhou 563006, China)

**Abstract:** The contents, speciation distributions and correlations of heavy metals in the soils and sediments of Maoshi molybdenum mining area in Guizhou were performed in present study to investigate the occurrence characteristic and ecological risk of heavy metals in molybdenum mining areas. The methods of single factor index and Nemerow index were used for evaluation and analysis of metal pollution. The results showed that the main accumulated pollution elements in the soils and sediments around the molybdenum mining area were Mo, Hg, and Cu. The average concentrations of Mo, Hg, and Cu in soils were 64.11 mg/kg, 1.14 mg/kg, and 412.76 mg/kg, and in sediments were 281.08 mg/kg, 19.55 mg/kg, and 693.83 mg/kg, respectively, which were far beyond the local background values. The accumulation levels of Pb, Cr, Mn, and Zn were relatively low and the Cd accumulated in several sediment samples. Mo was significantly positively correlated with Cd, and Zn in soils ( $p < 0.01$ ), indicating that these metals might come from the same source of pollution. Mo and Hg in soils were mainly in form of residue and had low bioavailability. Mo mainly existed in oxidizable fraction in sediments and easily transformed and released under oxidizing and alkaline conditions. Cd and Mn were mainly in form of acid-soluble extraction. The Nemerow comprehensive indexes of soil and sediment were as high as 20.29 and 167.32, respectively, and both belonged to severe pollution level. The research area was characterized by significant enrichment of heavy metals and have shown a serious situation of comprehensive pollution and extremely high ecological risks.

**Keywords:** molybdenum mining area; heavy metal; distribution characteristic; speciation; pollution assessment

收稿日期: 2020-02-27

修回日期: 2020-04-03

资助项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2019]116, 黔教合 KY 字[2019]110); 贵州省黔北土壤资源与环境特色重点实验室开放基金(黔教合 KY 字[2017]010 号, KLSREQ2018005)

第一作者: 程俊伟(1989—), 男, 贵州贵阳人, 硕士, 讲师, 研究方向为固废资源化与环境监测。E-mail: junweicheng@126.com

通信作者: 蔡深文(1984—), 男, 重庆人, 博士, 教授, 主要从事环境污染物的生态效应及其机制研究。E-mail: caishenwen@163.com

矿产资源的开发推动了经济的发展,与此同时,矿山的长期开采和尾渣随意堆弃也引发了一系列的环境问题<sup>[1-2]</sup>,尤其以通过径流迁移、沉降过程形成的富含重金属的酸性废水(acid-mine drainage, AMD),对周边土壤和水域、沉积物造成的污染,严重威胁生态平衡和人类安全<sup>[3-5]</sup>。近年来,随着新型工业的发展和需求,稀有金属钼的开采力度不断加大,其作为重要的工业原料和动植物必需的微量元素作用显著<sup>[6-7]</sup>。由于钼不是普遍性的土壤污染物,国内外对土壤和沉积物中重金属钼的形态累积及毒性研究较少,但钼矿与多种重金属具有伴生性,易形成更为严重的重金属综合性污染,因此,研究钼矿区周边土壤、水体沉积物的重金属累积形态和分布特征,对了解和治理监测区环境生态体系具有重要意义。

贵州中北部是钼镍矿的主要分布区域<sup>[8]</sup>,储量巨大,而遵义毛石镇又是典型的钼镍硫化物金属矿层区,以王见山脉为主线区形成钼矿的富集开采区。经实地勘查、走访,发现多数钼矿洞虽已处于禁采状态,但矿区未经修复,大面积矿层露天裸露,且尾渣堆无序堆积,部分垮塌,存在巨大的环境污染风险。本研究采用 BCR 连续提取法<sup>[9]</sup>对毛石钼矿区土壤和表层沉积物中重金属的赋存形态和含量分布特征进行分析,而且就重金属伴生释放相关性和生物有效性特征做汇总描述,并以单因子指数法和内梅罗综合污染指数法对土壤和沉积物污染特征进行评价,探讨潜在风险,为该区域环境保护与修复提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

研究区域位于贵州省遵义市毛石钼矿区,地处东经 106.761 0°、北纬 27.809 9°,整个矿区为连体山脉矿藏,属于钼镍硫化物金属层,伴生多种重金属元素。本研究中的土壤和沉积物采样区域和布点设置以矿区王见山脉为主线,选取 3 个典型矿区,其中,1 号矿区位于王见山顶部东北向,海拔高度 1 453 m,靠近沙子坎林区,矿洞开采区向南延伸,渣堆以坡面堆积为主,存在滑坡垮塌风险,洼地以矿洞渗水径流冲刷形成,汇入山水支流;2 号矿区海拔高度 1 208 m,位于王见山村落集中区,周边环境中岗村、李家沟和岩山沟,地势平坦,为该山脉最大开采区域,渣堆呈点状随机堆砌,在雨水集中区形成自然渗流洼地;3 号矿区位于王见山东南角背阴面,紧邻团子湾,海拔高度 1 024 m,开采区域向南延伸,矿堆经简易围栏已破损,区域植被以草本为主,耕地面广,且为山脉沟渠引流主向。采样方式以网格法进行布点,采集点以矿洞区为中心半径不小于 500 m。土壤采集深度为 0—20 cm,沉积物根据不同矿区洼地与浅池程度,采集深度为 0—5 cm。

### 1.2 样品的处理与测定

样品采集后去除枯枝落叶、根、虫体和砾石等杂质,室内自然阴干,研磨,过 200 目筛,自封袋保存备用。采用 BCR 连续提取法对样品中重金属的酸可提取态、可氧化态、可还原态和残渣态进行分类提取,总量取各形态之和。利用 HNO<sub>3</sub>-HCl-HClO<sub>4</sub>-HF 全自动微波消解炉进行消解前处理,Mo 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定(Thermo ICAP6300-duo, USA),Pb, Cd, Cu, Cr, Mn 和 Zn 采用原子吸收分光光度法测定(岛津 AA-6880),Hg 采用原子荧光分光光度法测定(海光 AFS-9530)。全氮采用全自动凯氏定氮仪测定(海伦 K1100),全磷采用高氯酸硫酸法测定。分析过程加入国家标准样品(GSS-5 和 GSD-7)进行质量控制,样品重复测定 3 次。

### 1.3 数据处理

采用 Microsoft Office Excel 2007 进行数据统计,计算均值、标准差和变异系数;采用 SPSS Statistics 22.0 软件进行土壤、沉积物重金属元素 Pearson 相关性分析;采用 Origin 8.0 软件作图。

### 1.4 风险评价及标准

采用的单因子指数法和内梅罗综合污染指数法<sup>[10]</sup>来评价毛石钼镍尾矿区土壤和沉积物中的 Mo, Pb, Cd, Cu, Hg, Cr, Mn 和 Zn 的污染情况。计算公式及标准如下:

$$\text{单因子指数法: } P_i = \frac{X_i}{S_i}$$

式中: $P_i$ 表示*i*污染物单项污染指数; $X_i$ 表示*i*污染物的实测值(mg/kg); $S_i$ 表示*i*污染物的标准背景值(mg/kg),本文采用贵州土壤和表层沉积物背景值<sup>[11-12]</sup>。分级标准: $P_i \leq 1$  无污染; $1 < P_i \leq 2$  为轻微污染; $2 < P_i \leq 3$  为轻度污染; $3 < P_i \leq 5$  为中度污染; $P_i > 5$  为重度污染。

$$\text{内梅罗综合污染指数法: } P_c = \sqrt{\frac{P_{j\max}^2 + P_{j\text{Ave}}^2}{2}}$$

式中: $P_c$ 为监测点内梅罗综合污染指数; $P_{j\max}$ 表示*j*监测点所有污染物单项污染指数中最大值; $P_{j\text{Ave}}$ 表示*j*监测点所有污染物单项污染指数平均值。内梅罗综合污染指数分级标准: $P_c \leq 0.7$  为安全; $0.7 < P_c \leq 1.0$  为警戒级; $1.0 < P_c \leq 2.0$  为轻度污染; $2.0 < P_c \leq 3.0$  为中度污染; $P_c > 3.0$  为重度污染。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重金属含量与空间分布特征

2.1.1 土壤重金属含量与空间分布特征 研究区土壤重金属含量统计及特征分布见表 1,3 个矿区分布

随地域海拔高度和径流方向不同, 样点之间重金属含量差异较大。1 号矿区海拔较高, 土壤中 Mo, Pb, Cd, Hg, Cu, Cr, Mn 和 Zn 的平均值分别为 46.73, 21.46, 0.36, 1.6, 63.53, 35.80, 314.19, 177.84 mg/kg, 以贵州省土壤元素背景值为标准, 分别达背景值的 19.5, 0.61, 0.55, 14.55, 11.36, 0.37, 0.4, 1.79 倍, 其中 Mo, Hg 和 Cu 污染较为严重。变异系数可以表征重金属元素在空间上的离散和变异程度, 其值越大表明该污染特征受外界因素影响越大<sup>[13]</sup>。1 号矿区内 Mo, Cd, Mn 变异系数高达 48.79%, 88.89% 和 63.36%, 矿洞区为整个山脉较大洞区之一, 受采矿活动干扰影响明显; 其余元素变异系数均低于 35%, 属变异性中等偏弱, 受干扰影响较小, 空间变异性弱。

表 1 毛石钼矿区土壤重金属含量分布特征

项目	Mo	Pb	Cd	Hg	Cu	Cr	Mn	Zn	mg/kg
1 号矿区土壤	范围	23.35~70.38	14.54~30.35	0.04~0.84	0.09~2.32	333.70~401.34	15.00~59.80	97.48~566.70	149.05~206.05
	均值	46.73	21.46	0.36	1.6	363.53	35.80	314.19	177.84
	标准差	22.8	5.79	0.32	0.5	26.37	15.92	199.08	27.53
	变异系数/%	48.79	26.98	88.89	31.25	7.25	44.47	63.36	15.48
2 号矿区土壤	范围	24.86~27.32	21.26~59.81	0.03~0.44	0.01~1.61	415.96~464.39	34.20~72.65	260.83~1509.38	97.15~305.35
	均值	25.29	44.39	0.17	0.59	438.03	48.61	861.9	231.38
	标准差	1.29	14.9	0.16	0.67	20.00	14.60	577.84	81.12
	变异系数/%	5.10	33.57	94.12	113.56	4.57	30.03	67.04	35.06
3 号矿区土壤	范围	39.78~206.23	30.86~36.23	0.55~7.27	0.66~2.31	402.47~483.86	34.20~79.05	545.05~737.78	222.25~716.30
	均值	120.3	34.32	4.15	1.24	436.73	58.23	637.23	446.29
	标准差	77.43	2.06	2.40	0.64	29.73	18.34	7.26	182.27
	变异系数/%	64.36	6.00	57.83	51.61	6.81	31.50	12.12	40.84
贵州省土壤背景值	2.4	35.2	0.66	0.11	32.0	95.9	794	99.5	

2.1.2 表层沉积物重金属含量与空间分布特征 研究区表层沉积物重金属含量统计及特征分布见表 2, 结果表明, 在矿区主线路径分布点上存在不同程度的污染。1, 2, 3 号矿区均以 Mo, Cd, Hg 和 Cu 污染累积最为严重, 含量分别高达背景值的 59.43~278.59, 9.87~66.87, 136.1~271.0, 12.39~50.41 倍, 呈重度累积形态。由于矿区地表径流洼地水源来自矿洞及雨水引流, 冲刷效应与黏粒土质吸附导致重金属在低洼沉积富集<sup>[16-17]</sup>, 另外, 1, 2 号矿区尾渣堆场均建于矿洞口下游 50~100 m 范围, 呈立面崖坡式堆积, 滑坡和内渗均会使尾渣进入矿区地表水体, 使水体沉积物重金属含量偏高。3 号矿区为缓解矿洞积水修建有引流渠, 但年久失修, 渠底沉积物堆积浮升, 减缓水势流动, 也可能增加重金属的富集。受高浓度重金属影响, 整个矿区水生植被量和类别稀少, 进一步降低了沉积物的生物迁移效果。

从空间变异系数上看, 1 号矿区 Cd 和 Hg 的变异系数值较高, 分别为 86.27% 和 47.13%, 受人为因素干扰显著; 2 号矿区以 Cd 的变异系数(40.18%) 较高, 但仅为中等偏弱; 3 号矿区海拔较低, 重金属元素

与 1 号矿区相比, 2 号矿区内除 Cd 和 Cr 外, 其余元素均超过背景值, 但污染超标较为严重的仍为 Mo, Hg 和 Cu, 含量高达背景值的 10.54, 5.36, 13.69 倍。此区域开采密集, 作业区域相对集中, 同时存在部分村落, 以 Cd 和 Hg 的变异系数值高达 94.12% 和 113.56, 存在点源污染现象, 采矿、伐木、滑坡及农业耕地等人为因素对该类污染元素的空间迁移影响突出。

3 号矿区位于王见山主线山脚, 土质以黏粒为主, 支流山水和径流汇集区域, 重金属吸附和累积现象明显<sup>[14-15]</sup>, Mo, Cd, Hg 和 Cu 元素含量分别达到背景值的 50.13, 6.29, 11.27, 13.65 倍, 且存在放射污染潜在风险。空间变异系数中仅有 Mo, Cd, Hg 的值超过 50%, 人为干扰因素弱化, 自然径流迁移成为主要影响因子。

的变异系数值均未超过 25%, 受人为干扰程度低, 与前述土壤研究结果较为一致。

## 2.2 重金属元素 Pearson 相关性分析

2.2.1 土壤重金属元素 Pearson 相关性分析 研究区土壤重金属元素、pH、全氮与全磷的 Pearson 相关性分析见表 3, Mo 与 Cd, Mo 与 Zn 呈显著正相关关系 ( $p < 0.01$ ), 表明该研究区的重金属累积分布上, Mo 与 Cd, Zn 具有较高的同源性或者存在伴生性和复合污染<sup>[18-19]</sup>。pH 值与 Mo, Cd, Cu, Zn 呈显著正相关关系 ( $p < 0.01$ ), 说明 pH 值越大, 这 4 种重金属的释放量越大, 说明碱性环境可提高其溶出率, 增加潜在污染风险。全氮与 Cd、全磷与 Cu, Mn, Zn 显著相关 ( $p < 0.05$ ), 表明土壤氮磷肥力的水平与 Cd, Cu, Mn, Zn 的累积量存在一定的相似相关影响。Hg 与其他几类金属元素不相关 ( $p > 0.05$ ), 说明该研究区 Hg 与其他重金属污染来源不同, 虽然贵州地区 Hg 的平均背景值较高, 但区域分布特征仍存在较大差异。

2.2.2 沉积物重金属元素 Pearson 相关性分析 沉积物重金属元素、pH、全氮与全磷的 Pearson 相关

性分析结果见表 4, Mn 与 Cu, Zn 呈显著正相关关系 ( $p < 0.01$ ), 根据前述研究该区域 Cu 的污染水平较为突出, 在贵州富锰背景值条件下<sup>[20]</sup>, Mn, Cu 在沉积物中存在同源或复合伴生污染释放可能<sup>[21]</sup>。Pb 与 Cd, Cu, Zn 呈显著负相关关系 ( $p < 0.05$ ), 而 Cd, Cu 均属于该研究区高累积污染水平, Pb 含量仅与地区背景值接近, 表明由于金属 Pb 的生物迁移性能较

弱<sup>[22]</sup>, 在沉积物生物富集与转化、释放过程中, 与 Cd, Cu 可能存在一定的拮抗或抑制作用。Mo 与全磷呈显著正相关关系 ( $p < 0.01$ ), 底泥有较高的磷释放潜能, 而有机质又为重金属的富集提供了重要的吸附点位<sup>[23-24]</sup>, 二者具有同源和伴生性。Hg 和 Cr 与其他金属元素间均不相关, 与前述土壤研究结果较为一致, 属本地区背景特征。

表 2 毛石铅矿区表层沉积物重金属含量分布特征

项目	mg/kg								
	Mo	Pb	Cd	Hg	Cu	Cr	Mn	Zn	
1号矿区沉积物	范围	374.95~378.63	31.29~45.88	0.42~5.69	9.49~26.40	355.88~373.54	46.98~79.05	235.53~277.83	198.23~210.08
	均值	376.79	38.58	3.06	17.95	364.71	63.03	256.68	204.16
	标准差	1.84	7.3	2.64	8.46	8.84	16.03	21.15	5.93
	变异系数/%	0.49	18.92	86.27	47.13	2.42	25.43	8.24	2.90
2号矿区沉积物	范围	382.35~386.54	8.32~18.16	12.40~29.06	21.59~32.62	1210.86~1271.96	34.21~59.85	2158.13~2249.78	479.0~519.35
	均值	384.45	13.24	20.73	27.1	1241.41	47.32	2203.95	499.18
	标准差	2.1	4.92	8.33	5.51	30.55	12.80	45.83	20.17
	变异系数/%	0.55	37.16	40.18	20.33	2.46	27.06	2.08	4.04
3号矿区沉积物	范围	80.75~83.26	24.63~38.50	7.10~10.59	12.06~15.16	472.03~478.67	40.62~59.88	713.18~1054.9	365.11~372.68
	均值	82.01	31.57	8.84	13.61	475.36	50.20	884.04	368.9
	标准差	1.26	6.94	1.75	1.55	3.31	9.61	170.86	3.78
	变异系数/%	1.54	21.98	19.80	11.39	0.7	19.12	19.33	1.02
贵州省表层沉积物背景值	1.38	29.39	0.31	0.10	29.43	79.42	1076.9	89.94	

表 3 土壤重金属、pH、全氮与全磷的相关系数

项目	Mo	Pb	Cd	Hg	Cu	Cr	Mn	Zn	pH	全氮	全磷
Mo	1										
Pb	-0.096	1									
Cd	0.831**	0.015	1								
Hg	0.492	-0.407	0.400	1							
Cu	0.394	0.702*	0.528	-0.152	1						
Cr	0.204	-0.051	0.275	0.051	0.284	1					
Mn	-0.178	0.541	-0.023	-0.042	0.524	-0.043	1				
Zn	0.832**	0.082	0.786**	0.396	0.656*	0.456	0.231	1			
pH	0.791**	0.306	0.764**	0.259	0.765**	0.184	0.326	0.906**	1		
全氮	0.339	0.120	0.601*	0.043	0.358	0.394	0.306	0.526	0.386	1	
全磷	0.307	0.386	0.511	0.116	0.585*	0.348	0.690*	0.560	0.514	0.775**	1

注: \* .在 0.05 水平上显著(双侧); \*\* .在 0.01 水平上显著(双侧)。

表 4 沉积物重金属、pH、全氮与全磷的相关系数

项目	Mo	Pb	Cd	Hg	Cu	Cr	Mn	Zn	pH	全氮	全磷
Mo	1										
Pb	-0.234	1									
Cd	0.175	-0.915*	1								
Hg	0.524	-0.164	0.128	1							
Cu	0.417	-0.840*	0.779	0.634	1						
Cr	0.151	0.356	-0.534	-0.262	-0.316	1					
Mn	0.221	-0.797	0.78	0.583	0.971**	-0.347	1				
Zn	-0.046	-0.833*	0.841*	0.368	0.880*	-0.473	0.950**	1			
pH	0.692	-0.825*	0.818*	0.295	0.769	-0.229	0.646	0.550	1		
全氮	-0.521	-0.571	0.478	0.104	0.532	-0.344	0.661	0.813*	0.083	1	
全磷	0.989**	-0.345	0.306	0.566	0.528	0.049	0.343	0.089	0.807	-0.424	1

注: \* .在 0.05 水平上显著(双侧); \*\* .在 0.01 水平上显著(双侧)。

### 2.3 重金属形态分布特征

毛石铅矿区土壤和沉积物中不同重金属的形态分布特征见图 1。研究区内土壤中重金属 Mo, Hg,

Cr, Zn 主要以残渣态形式存在, 分配比例均值高达 99.59%, 96.65%, 61.24%, 40.31%, Cd 主要以可氧化态形式存在, 基于铅矿区岩层地质背景, 该类别重

金属主要由原生矿物经地质风化后沉积形成, 性质稳定, 生物富集和有效性相对较低, 潜在风险小<sup>[25]</sup>。重金属 Pb, Cu, Mn 主要以可还原态形式存在, 也称为铁锰氧化物结合态, 土壤氧化铁锰胶体为两性胶体, 受 pH 值影响会产生两种不同的吸附效果<sup>[26]</sup>, 因此, 1, 2 号矿区相对较低的土壤 pH 值决定了 3 种重金属还原态比例高于 3 号矿区。

研究区沉积物的重金属形态特征分布显示, 重金属 Hg 和 Cr 的主要存在形式依然为残渣态, 来源途径可能为区域土壤中径流迁移沉积, 性质稳定。Mo 的主要存

在形式为可氧化态, 比例高达 77.53%, 相比土壤中的残渣态而言, 生物有效性提升, 表明 Mo 的形态释放受人为和水文、环境等因素影响, 表现出一定的多级性。Cd, Mn 在沉积物中主要以酸可提取态存在, 比例均值达 93.13% 和 55.94%, 表明该研究区流域内近期的人为和工业排放依然对 Cd 和 Mn 有释放影响, 促进其以碳酸盐形式沉淀, 存在潜在污染风险。Pb, Cu 在沉积物中以可氧化态为主, 分别达 41.90% 和 46.68%, 研究区内均有坡面尾渣堆对流域构成截留作用, 导致有机物富集, 配位形成对应的金属络合物<sup>[27]</sup>。

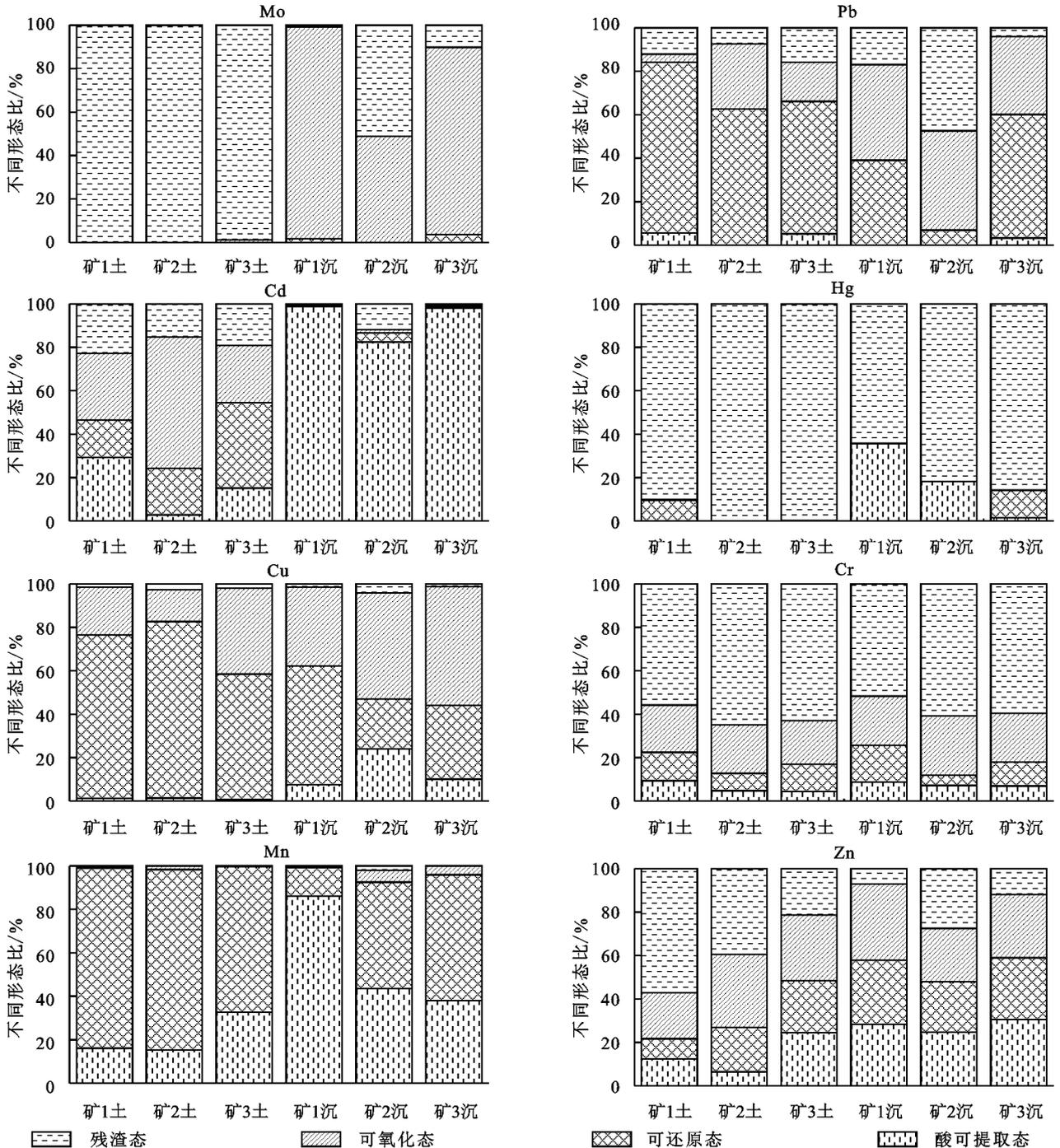


图 1 毛石铅矿区土壤和沉积物重金属形态分布

## 2.4 重金属潜在生态风险评价

毛石铅矿区土壤中重金属的单因子污染指数和内梅罗综合指数见表 5, 其中 1 号矿区内主要污染贡献值依次为  $Mo > Hg > Cu$ , 金属 Pb, Cd, Cr, Mn 在污染警戒线之下; 2 号矿区内主要污染贡献值依次为  $Cu > Mo > Hg > Zn$ , 金属 Pb, Mn 属轻微污染; 3 号矿区内主要污染贡献值依次为  $Mo > Cu > Hg > Cd > Zn$ 。1, 2, 3 号矿区的综合指数值分别高达 14.44, 10.16, 36.3, 为重度污染水平, Mo, Cu, Hg 污染因子

表 5 研究区土壤重金属污染评价指数及分级

区域	单因子污染指数( $P_i$ )								综合污染指数( $P_c$ )	综合污染等级
	Mo	Pb	Cd	Hg	Cu	Cr	Mn	Zn		
1 号矿区	19.47	0.61	0.55	14.55	11.36	0.37	0.40	1.79	14.44	重度污染
2 号矿区	10.54	1.26	0.26	5.36	13.69	0.51	1.09	2.33	10.16	重度污染
3 号矿区	50.13	0.98	6.29	11.27	13.65	0.61	0.80	4.49	36.3	重度污染

表 6 研究区沉积物重金属污染评价指数及分级

区域	单因子污染指数( $P_i$ )								综合污染指数( $P_c$ )	综合污染等级
	Mo	Pb	Cd	Hg	Cu	Cr	Mn	Zn		
1 号矿区	273.04	1.31	9.87	179.50	12.39	0.79	0.24	2.27	197.66	重度污染
2 号矿区	278.59	0.45	66.87	271.00	42.18	0.60	2.05	5.55	205.63	重度污染
3 号矿区	59.43	1.07	28.52	136.10	16.15	0.63	0.82	4.10	98.68	重度污染

## 3 结论

(1) 研究区土壤和沉积物中主要累积重金属污染元素为 Mo, Hg, Cu, 变异系数值高, 受人为干扰因素影响较大。Pb, Cr, Mn, Zn 含量均低于背景值, 污染富集水平相对较低。Cd 在沉积物中存在局部累积。

(2) 重金属 Mo 与 Cd, Cu, Zn 极显著正相关, 迁移能力相仿, 污染可能具有同源性。土壤中重金属 Mo, Hg, Cr, Zn 主要以残渣态形式存在, 生物有效性较低; 在沉积物中, Mo 转变为可氧化态形式为主, 在氧化和碱性条件下容易转化释放, 潜在风险提升; Cd, Mn 以酸可提取态为主要存在形式, 近期依然受人为和工业排放释放影响, 应及时控制流域累积输入。

(3) 研究区土壤中 Mo, Cu, Hg 均在重度污染水平以上, 沉积物中除以上 3 种元素外, Cd 的污染指数也大幅提升。整个铅矿区综合污染指数远超重度污染标准, 研究区土壤和沉积物整体上受多种重金属综合污染严重, 生态风险较高。

### 参考文献:

[1] Ghayoraneh M, Qishlaqi A. Concentration distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 180(9): 1-14.

[2] Amuno S, Niyogi S, Amuno M, et al. Heavy metal bio-

指数突出, 表明该区域土壤整体上受多种重金属综合污染严重<sup>[28]</sup>。

相比土壤污染而言, 矿区沉积物重金属单因子指数超标更为严重(表 6), 除 Mo, Cu 和 Hg 的指数值远超重度污染限值 5 外, Cd 的污染指数等级也显著提升, 表明重金属 Cd 在沉积物中的潜在释放风险较高, 与前述形态特征分布研究结果一致。1, 2, 3 号矿区的内梅罗综合污染指数值分别高达 14.44, 10.16, 36.3, 远超重度污染水平。

accumulation and histopathological alterations in wild Arctic hares (*Lepus arcticus*) inhabiting a former lead-zinc mine in the Canadian high Arctic: A preliminary study [J]. Science of the Total Environment, 2016, 556: 252-263.

[3] Akcil A, Koldas S. Acid mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies [J]. Journal of Cleaner Production, 2005, 14(12/13): 1139-1145.

[4] Liu Y G, Zhou M, Zeng G M, et al. Bioleaching of heavy metals from mine tailings by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: Effects of substrate concentration [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4124-4129.

[5] Kuang J L, Huang L N, Chen L X, et al. Contemporary environmental variation determines microbial diversity patterns in acid mine drainage [J]. Isme Journal, 2013, 7(5): 1038-1050.

[6] 徐金鸿, 徐瑞松. 铅及其植物生理生态效应 [J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(2): 11-14.

[7] 杨自军, 龙塔, 冉林武, 等. 铅的生物学功能及其在动物生产中的作用 [J]. 河南科技大学学报: 农学版, 2004, 24(2): 40-43.

[8] 樊正烈. 贵州铅矿地质特征及找矿前景 [J]. 贵州地质, 2006, 2(2): 103-108.

[9] 袁浩, 王雨春, 顾尚义, 等. 黄河水系沉积物重金属赋存形态及污染特征 [J]. 生态学杂志, 2008, 27(11): 196-197.

[10] 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): 2142-2151.
- [11] 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.
- [12] 何邵麟. 贵州表生沉积物地球化学背景特征[J]. 贵州地质, 1998, 15(2): 149-156.
- [13] 党丽娜, 梅杨, 廖祥森, 等. 城市不同交通圈(带)土壤重金属多元统计分析及其空间分布研究以武汉市为例[J]. 长江流域资源与环境, 2016, 25(6): 925-931.
- [14] Gier S, Johns W D. Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Applied Clay Ence, 2000, 16(5/6): 289-299.
- [15] Heike B Bradl. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 277(1): 1-18.
- [16] 李如忠, 姜艳敏, 潘成荣, 等. 典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1067-1075.
- [17] 方盛荣, 徐颖, 魏晓云, 等. 典型城市污染水体底泥中重金属形态分布和相关性[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2066-2070.
- [18] 许兴斌, 焦黎, 王勇辉. 夏尔西里自然保护区土壤重金属相关性分析及污染风险评价[J]. 水土保持研究, 2015, 22(5): 336-341.
- [19] 刘芳枝, 胡俊良, 刘劲松, 等. 南岭泡金山矿产集采区土壤重金属空间分布及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1): 86-95.
- [20] 马先杰, 陆凤, 陈兰兰, 等. 贵州锰矿区地表水体重金属污染及生态风险评价[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11): 191-197.
- [21] 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 等. 太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 186-193.
- [22] 姬艳芳, 李永华, 孙宏飞, 等. 凤凰铅锌矿区土壤—水稻系统中重金属的行为特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2143-2150.
- [23] Schmitt D, Taylor H E, Aiken G R, et al. Influence of natural organic matter on the adsorption of metal ions onto clay minerals[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(13): 2932-2938.
- [24] 高太忠, 张昊, 周建伟. 溶解性有机物对土壤中重金属环境行为的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 652-658.
- [25] 张玮萍, 许超, 夏北成, 等. 尾矿区污染土壤中重金属的形态分布及其生物有效性[J]. 湖南农业科学, 2010(1): 62-64, 67.
- [26] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266-1273.
- [27] 童非, 顾雪元. 重金属离子与典型离子型有机污染物的络合效应研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1776-1784.
- [28] 何绪文, 王宇翔, 房增强, 等. 铅锌矿区土壤重金属污染特征及污染风险评价[J]. 环境工程技术学报, 2016, 6(5): 76-83.

~~~~~

(上接第 352 页)

- [40] 牛娇. 天津市湿地资源演变规律与退化风险研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [41] 张健, 李佳芮, 杨璐, 等. 中国滨海湿地现状和问题及管理对策建议[J]. 环境与可持续发展, 2019, 44(5): 127-129.
- [42] 张绪良, 徐宗军, 张朝晖, 等. 中国北方滨海湿地退化研究综述[J]. 地质论评, 2010, 56(4): 561-567.
- [43] 高德明. 天津市湿地资源现状分析与保护利用的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [44] 陶丽婷. 基于遥感信息的天津市滨海新区湿地变化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [45] 马冰然. 子牙河流域湿地景观格局变化分析[D]. 山东青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [46] 刘克, 赵文吉, 杜强, 等. 北大港湿地动态变化特征研究[J]. 资源科学, 2010, 32(12): 2356-2363.
- [47] 高杰, 高敏, 赵志红, 等. 1987—2015 年七里海潟湖湿地景观格局变化及驱动力分析[J]. 水生态学杂志, 2018, 39(4): 8-16.