

# 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

高彦鑫<sup>1</sup>, 冯金国<sup>2</sup>, 唐磊<sup>2</sup>, 朱先芳<sup>1</sup>, 刘文清<sup>2</sup>, 季宏兵<sup>1,3,\*</sup>

(1. 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; 2. 北京市地质工程设计研究院, 北京 101500; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

**摘要:** 研究了北京市密云水库上游金属矿区土壤中重金属环境污染和风险评价。从矿区周围采集了土壤和沉积物样品, 分析了铁矿开采区和金矿开采区土壤样品中 Cd、Mn、Zn、Cu、Pb、Ni、V、Cr 的总量及提取态重金属含量。采用 Tucker3 模型、风险评价编码法(RAC)探讨了矿区土壤中重金属污染程度。研究表明, 金属矿区土壤中大多数重金属超出北京市土壤背景值。采用 BCR 逐级提取法分析土壤中重金属形态, 矿区土壤中 Mn 可交换态含量占总量的 20%~30%; Zn、Cd、Pb 可交换态和易还原态(Fe-Mn 氧化态)含量之和约分别占总量的 17%~24%、10%~23%、30%~45%; Cr、Ni、V 残渣态含量占总量的 80% 以上。Tucker3 模型分析进一步表明矿区重金属的潜在危害性。密云水库上游铁矿开采区和金矿开采区土壤中 Mn 的风险指数为 0.03%~55.18% 和 3.94%~67.16%, 处于中高潜在生态风险, 其它重金属潜在生态风险较低。该结论将为北京市矿山污染防治和密云水库的保护提供科学依据。

**关键词:** 铁矿和金矿; 重金属; 形态; Tucker3 模型; 风险评价

中图分类号: X131.3; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)05-1707-11

## Fraction Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Iron and Gold Mine Soil of Miyun Reservoir Upstream

GAO Yan-xin<sup>1</sup>, FENG Jin-guo<sup>2</sup>, TANG Lei<sup>2</sup>, ZHU Xian-fang<sup>1</sup>, LIU Wen-qing<sup>2</sup>, JI Hong-bing<sup>1,3</sup>

(1. The Key Laboratory of Metropolitan Eco-Environmental Processes, College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. Beijing Geo-Engineering Design and Research Institute, Beijing 101500, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** Environmental pollution and risk assessment of heavy metals in soils of iron and gold mine areas of Miyun Reservoir upstream in Beijing were researched in this article. Soil and sediment samples were collected around the mine areas. The contents and extractable contents of heavy metals (Cd, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, V, Cr) were analyzed. Heavy metal contamination was evaluated by the Tucker3 model and risk assessment code (RAC). The results showed that the concentration of most heavy metals in mine areas were exceeded the soil background of Beijing. The fractions of heavy metals in soils were analyzed by BCR sequential extraction procedure. The results showed that exchangeable fraction content for Mn accounted for 20%~30% of the total concentration; exchangeable and Fe-Mn fractions contents for Zn, Cd, Pb respectively accounted for about 17%~24%, 10%~23%, 30%~45% of the total concentration; residual fraction contents for Cr, Ni, V accounted for more than 80% of the total concentration. The Tucker3 model further demonstrated that potential hazards of heavy metals in mine areas. The risk indices were 0.03%~55.18% and 3.94%~67.16% from Mn in soils of iron and gold mine areas of Miyun Reservoir upstream. The risk assessment of Mn had a high potential ecological risk. Other metals had a low potential ecological risk. The conclusion will provide scientific basis in mine environmental pollution control and protection of Miyun Reservoir in Beijing.

**Key words:** iron and gold mine; heavy metal; fraction; Tucker3 model; risk assessment

矿山开采可能造成矿区地表生态系统的破坏<sup>[1]</sup>。采、选、冶等矿业活动破坏矿区周围的植被和耕地, 造成生态系统的破坏和生态平衡的失调, 而且产生矿山废水会污染矿区环境, 矿山废水包括坑废水、选矿废水、冶炼废水和废渣淋滤水, 水中含有重金属离子等污染物<sup>[2]</sup>。矿山废水既是矿山环境污染的产物, 同时也是重金属元素迁移转化的重要介质<sup>[3]</sup>。重金属元素一旦进入环境中参与化学反应过程, 往往是不可逆的<sup>[4]</sup>。重金属污染物在土壤中较

为稳定, 存在生物累积效应, 浓度成千成万倍的增加, 严重时会随着食物链危害到人类的健康<sup>[5]</sup>。

重金属的生物毒性和环境影响与其总量有关, 同时也由其形态分布决定<sup>[6]</sup>。土壤中重金属形态及

收稿日期: 2011-07-06; 修订日期: 2011-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173113); 北京市教委项目(KM200910028017); 中国科学院百人计划项目; 北京市地质勘查局地质科研项目(dkjdzky2010008)

作者简介: 高彦鑫(1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物地球化学, E-mail: ggyx84@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: jih\_0000@126.com

其转化会产生环境污染,重金属的不同形态直接影响到重金属的毒性和自然界的迁移转化过程<sup>[3]</sup>. 国外学者普遍关注矿区重金属总量和提取态重金属含量分布特征<sup>[7]</sup>. 国内许多研究报道了北京市北部地区土壤和沉积物中重金属含量和形态的分布特征<sup>[8-10]</sup>. 但是对于金矿和铁矿开采区土壤中重金属污染的对照分析较少.

北京市密云水库是北京市唯一的地表水源地,其水质的状况直接影响到北京市居民的饮水安全. 密云水库上游分布许多金属矿区,近年来为保护密云水库的水质,逐渐地关停了一批污染严重的金属矿区,但是现存的金属矿区依然会造成生态环境污染. 本研究主要阐明了北京市密云水库上游矿区土壤中重金属总量和形态分布特征,比较了铁矿开

采区和金矿开采区土壤中重金属污染程度,并采用 Tucker3 模型、风险评价编码法(RAC)对土壤中重金属污染进行评价.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集和分析测定

2010年10月,在北京市密云县和怀柔区的研究矿区采样:安子沟铁矿开采区采集13个样品(7个表层土壤样品和6个沉积物样品);冯家峪铁矿开采区采集10个表层土壤样品;得田沟-崎峰茶金矿开采区采集10个表层土壤样品;后安岭金矿开采区采集15个样品(10个表层土壤样品和5个沉积物样品),如图1所示. 采用随机布点法,所有样品保存在密封的塑料封口袋中,并依次编号.

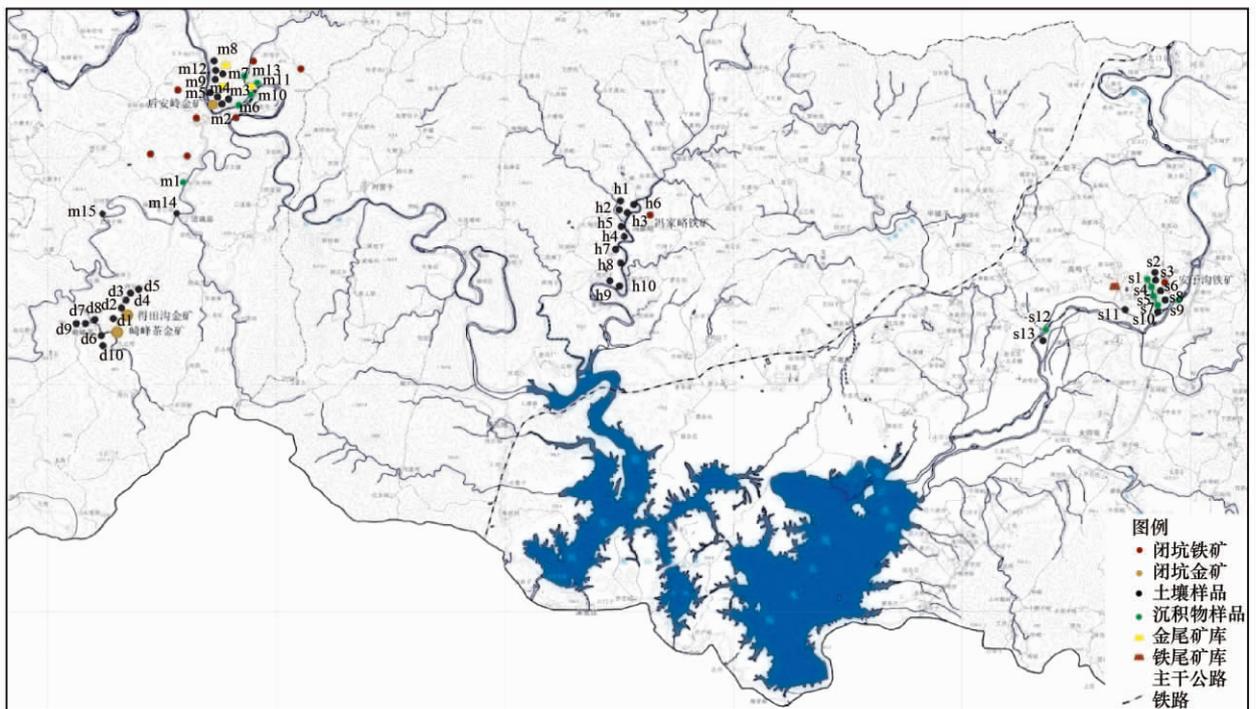


图1 研究区域及采样点位置示意

Fig. 1 Study area and sampling sites

采集后的土壤样品用55℃的干燥箱干燥48 h左右,将干燥后的土壤样品轻轻破碎,用四分法处理,然后用研钵磨细土壤过200目尼龙筛,最后将样品保存在封口袋中放置于干燥器皿中备用.

重金属总量的分析用电热板湿法消解<sup>[11]</sup>,即采用硝酸-氢氟酸-高氯酸高温溶解0.5000 g土壤样品进行消解. 重金属元素化学形态分析采用欧共体修正的BCR顺序提取法<sup>[12]</sup>. 首先称取1.0000 g样品移至离心管中,连续提取中加入不同的试剂:①可交换态:加入40 mL的0.11 mol·L<sup>-1</sup>醋酸溶液,25℃

下振荡提取18 h,然后用离心机3 000 r·min<sup>-1</sup>离心20 min. 上清液转入聚乙烯瓶中保存待测. ②易还原态(Fe-Mn氧化态):在上述残留物中加入0.5 mol·L<sup>-1</sup>的盐酸羟胺(用硝酸调节pH=2)40 mL,室温下振荡18 h,用离心机3 000 r·min<sup>-1</sup>离心20 min,上清液转入聚乙烯瓶中保存待测. ③易氧化态(有机态):再于残留液中缓慢加入10 mL的8.8 mol·L<sup>-1</sup>双氧水,室温下振荡1 h,然后85℃水浴加热,冷却后加入1.0 mol·L<sup>-1</sup>的醋酸氨(用醋酸调节pH=2)40 mL,室温下振荡18 h,用离心机3 000

$r \cdot \text{min}^{-1}$  离心 20 min, 然后将上清液转入聚乙烯瓶中保存待测。④残渣态: 用总量减去上述 3 种提取态重金属含量的值。

为保证分析结果的准确性, 实验分析过程中测试了水系沉积物标准参考样品 GBW 07309( GSD-9) 中重金属元素的含量, 各元素的分析误差在 5% 的范围之内。

## 1.2 数据处理与分析

样品中 Mn、Zn、Cu、Pb、Ni、V、Cr、Cd 元素总量和提取态重金属含量的测定都采用电感耦合等离子体发射光谱技术( ICP-OES), 该方法有良好的灵敏度, 能够同时快速的测量多元素含量, 具有检出限低、准确度高的优点。描述性统计分析采用 SPSS 13.0、Origin 8.0 软件。

研究应用重金属含量相关性分析方法、Tucker3 模型分析法和风险评价编码法( RAC) 探讨了矿区土壤重金属的污染程度。其中, Tucker3 模型分析采用 Matlab 中 N-way 工具箱。Tucker3 模型在化学分析领域里是一种很经典的分析方法, 它首先是由心理学领域 Tucker 于 1966 年建立的模型分析<sup>[13]</sup>。该模型广泛应用于环境分析、感官分析等领域, 近年来这种方法被广泛的应用于分析化学及环境数据<sup>[14]</sup>。其模型为:

$$X_{ijk} = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \sum_{r=1}^R a_{ip} b_{jq} c_{kr} g_{pqr} + e_{ijk}$$

式中,  $a_{ip}$ 、 $b_{jq}$  和  $c_{kr}$  为载荷矩阵  $A$  ( $n_{\text{samp}} \times P$ )、 $B$  ( $n_{\text{met}} \times Q$ ) 和  $C$  ( $n_{\text{frac}} \times R$ ) 的元素,  $g_{pqr}$  表示中心矩阵  $G$  ( $P \times Q \times R$ ) 的元素, 而  $e_{ijk}$  为  $X$  数组中  $X_{ijk}$  的误差项<sup>[15]</sup>。

首先将数据用标准方差进行标准化, 这样数据在分析过程中具有相同的权重, 具体的算法是将三维数组叠加成新的二维数组, 每一列都除以该种元素的标准方差, 得到新的数组代入 Tucker3 模型中进行 N-way 主成分分析。其分析第一步是按照所能解释的方差百分比选择最佳模型, 然后得出该模型的 3 个矩阵载荷值。

## 2 结果与分析

### 2.1 矿区土壤重金属含量分布

研究矿区土壤中重金属总量可以揭示区域的污染状况。密云水库上游主要金属矿区土壤中重金属元素总量的分布、pH 值和有机质的含量, 如表 1 所示。密云水库上游矿区土壤中重金属平均含量普遍超出北京市土壤背景值( 除部分区域的 Pb、V 元素), 其中 Cr 平均含量几倍于北京市土壤背景值, Cr 富集最为严重。

表 1 密云水库上游矿区土壤重金属元素平均含量分布<sup>1)</sup>

Table 1 Distribution of average contents of heavy metals in soils of mines of Miyun Reservoir upstream

采样位置	样品个数	元素/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$								pH	OM/%
		Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn	Mn	V		
安子沟铁矿	$n=13$	$0.17 \pm 0.08$	$52.10 \pm 34.07$	$28.40 \pm 29.96$	$84.23 \pm 28.64$	$140.82 \pm 39.67$	$109.58 \pm 30.73$	$801.63 \pm 311.32$	$77.27 \pm 23.14$	6.84	2.46
得田沟-崎峰茶金矿	$n=10$	$0.79 \pm 1.35$	$122.28 \pm 88.35$	$37.95 \pm 26.29$	$96.58 \pm 23.27$	$200.84 \pm 52.43$	$164.89 \pm 94.34$	$926.83 \pm 219.86$	$187.62 \pm 92.67$	6.69	2.44
后安岭金矿	$n=15$	$0.36 \pm 0.48$	$30.30 \pm 11.72$	$26.64 \pm 14.67$	$68.65 \pm 27.89$	$119.96 \pm 45.55$	$106.52 \pm 68.81$	$646.22 \pm 220.58$	$77.39 \pm 25.14$	6.94	2.37
冯家峪铁矿	$n=10$	$0.15 \pm 0.04$	$20.65 \pm 7.99$	$19.02 \pm 4.52$	$51.77 \pm 23.73$	$94.95 \pm 21.58$	$90.79 \pm 18.10$	$646.21 \pm 94.90$	$120.80 \pm 39.08$	6.73	2.83
北京市土壤背景值 <sup>[10]</sup>			0.12	18.70	24.60	26.80	29.80	57.50	571.00	—	

1)  $n$  为采集样品个数, OM 为有机质

分析表明密云水库上游得田沟-崎峰茶金矿开采区的土壤重金属平均值要高于其它矿区。该区域土壤中 Cd、Cu 和 Cr 的平均值分别超出北京市土壤背景值的 6.6 倍、6.5 倍和 6.7 倍, 表明重金属元素含量累积性较高。重金属元素含量的累积表明该区域受到的污染较严重, 其主要是由于矿业废水的排放和尾矿砂的淋滤作用。安子沟铁矿开采区、后安岭金矿开采区和冯家峪铁矿开采区的重金属平均含量变化相差不大。

### 2.2 矿区土壤重金属形态分布

对重金属元素总量的分析, 不能够全面地提供表层土壤重金属毒性信息<sup>[17]</sup>。重金属在矿区环境介

质中的分布和形态特征是研究重金属污染行为的重要内容, 特别是毒害重金属在矿区赋存相态和分布是关注的重点<sup>[18]</sup>。

矿山环境介质中重金属元素的化学形态特征, 对于研究其污染行为具有重要意义, 也成为主要的研究内容<sup>[19]</sup>。目前常用的方法是由欧共体参比司于 1987 年提的 BCR 连续提取法, 该方法将重金属形态的提取流程进行统一, 并且使得国际土壤环境学者普遍接受, 有利于世界范围的比较和学术研究的开展<sup>[20]</sup>。BCR 连续提取法将重金属的形态分为可交换态、易还原态( Fe-Mn 氧化态)、易氧化态( 有机态) 和残渣态。

重金属元素在土壤中迁移能力的强弱主要与它们赋存的形态有关<sup>[21]</sup>. 本研究对比分析了密云水库

上游铁矿开采区和金矿开采区污染重金属形态的分布特征, 如表 2、表 3 所示.

表 2 铁矿区土壤中重金属形态分布<sup>1)</sup>

Table 2 Distribution of fraction of heavy metals in soils of iron mines

样品位置	重金属形态	参数	元素/mg·kg <sup>-1</sup>							
			Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn	Mn	V
安子沟和冯家峪铁矿 n=23	可交换态	平均值	<0.01	1.08 ± 1.89	0.28 ± 0.22	1.33 ± 1.61	0.18 ± 0.15	5.17 ± 4.30	183.78 ± 186.13	0.11 ± 0.06
		比例/%	<0.01	2.16	1.30	1.79	0.15	5.21	22.96	0.13
	易还原态	平均值	0.02 ± 0.06	1.79 ± 3.00	9.07 ± 13.45	3.61 ± 3.51	1.34 ± 1.06	12.55 ± 5.85	215.97 ± 236.41	4.38 ± 2.40
		比例/%	9.33	3.26	31.48	4.91	1.03	12.45	26.00	5.21
	易氧化态	平均值	<0.01	3.79 ± 6.05	3.43 ± 4.13	4.96 ± 3.09	4.48 ± 2.85	7.78 ± 8.08	26.67 ± 21.52	3.78 ± 2.62
		比例/%	<0.01	8.79	12.73	8.51	3.62	6.93	3.31	3.70
残渣态	平均值	0.13 ± 0.05	31.80 ± 22.33	11.58 ± 6.04	60.21 ± 28.21	115.12 ± 36.90	76.29 ± 21.03	308.08 ± 174.84	88.05 ± 36.03	
	比例/%	90.67	85.78	54.49	84.78	95.20	75.41	47.73	90.96	

1) n 为采集样品个数

表 3 金矿区土壤中重金属形态分布<sup>1)</sup>

Table 3 Distribution of fraction of heavy metals in soils of gold mines

样品位置	重金属形态	参数	元素/mg·kg <sup>-1</sup>							
			Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn	Mn	V
得田沟-崎峰茶和后安岭金矿 n=25	可交换态	平均值	0.06 ± 0.15	3.35 ± 5.68	0.76 ± 1.54	0.71 ± 0.61	0.15 ± 0.10	10.19 ± 18.41	228.10 ± 182.03	0.10 ± 0.05
		比例/%	5.50	4.19	1.86	1.16	0.12	6.64	29.73	0.10
	易还原态	平均值	0.12 ± 0.23	6.87 ± 13.48	14.71 ± 13.06	3.00 ± 1.59	1.93 ± 1.28	26.32 ± 41.64	265.42 ± 202.62	6.25 ± 4.93
		比例/%	18.17	6.02	42.16	4.23	1.19	17.73	33.82	5.33
	易氧化态	平均值	0.01 ± 0.02	5.76 ± 7.39	6.23 ± 7.02	3.66 ± 2.49	4.45 ± 2.39	6.37 ± 5.20	20.15 ± 8.02	5.23 ± 3.88
		比例/%	0.57	8.77	16.29	5.38	3.15	4.98	2.75	4.34
残渣态	平均值	0.34 ± 0.89	51.02 ± 54.85	9.41 ± 4.12	72.36 ± 28.84	145.71 ± 59.94	86.69 ± 73.59	243.85 ± 211.47	109.77 ± 75.87	
	比例/%	75.75	81.02	39.68	89.24	95.54	70.66	33.69	90.22	

1) n 为采集样品个数

放马峪安子沟矿和冯家峪铁矿开采区 Cd 可交换态和易氧化态含量低于检测限, 而得田沟-崎峰茶和后安岭金矿开采区 Cd 有不同程度的污染. 铁矿开采区和金矿开采区土壤及沉积物中 Mn 可交换态含量都很高, 其次为 Zn、Pb 可交换态和易还原态含量较高, Cr、Ni 和 V 元素主要以残渣态为主, 其它重金属形态含量处于中间.

### 2.3 铁矿与金矿开采区土壤重金属形态特征对比分析

研究区域中安子沟铁矿开采区分布于密云水库东北部潮河流域范围, 冯家峪铁矿开采区分布于密云水库上游北部白马关河流域, 得田沟-崎峰茶和后安岭金矿开采区都分布于密云水库西北部白河流域范围内.

铁矿开采区和金矿开采区土壤样品中重金属形态分布特征有相似性和差异性, 如图 2、图 3 所示. 开采矿区土壤中 Cr、Cu、Ni、V 相态分配规律相似, 都以残渣态为主, Cd、Mn、Pb、Zn 易还原态含量比例较高. 安子沟和冯家峪铁矿开采区 Mn、Pb 和 Zn 可

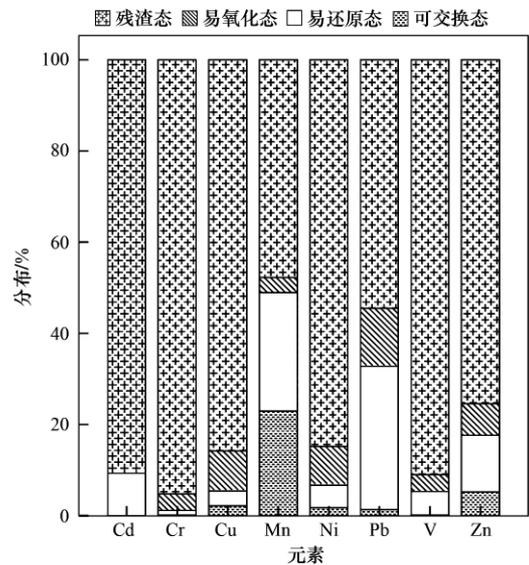


图 2 铁矿土壤中重金属形态平均分布

Fig. 2 Average distribution of fraction of heavy metals in soils of iron mines

交换态和易还原态总量比例分别占 50%、30%、20% 左右, 得田沟-崎峰茶和后安岭金矿开采区分别

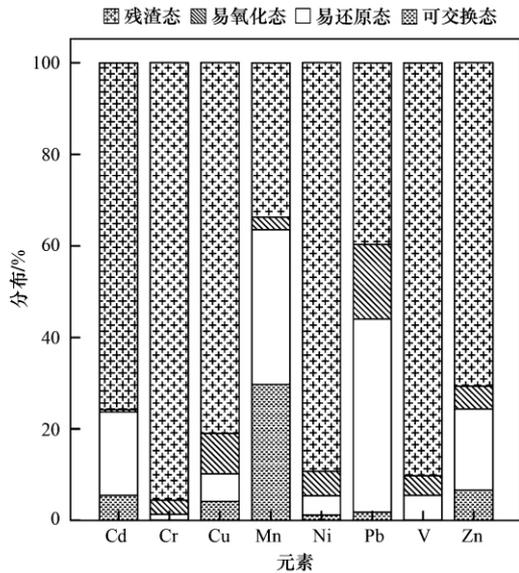


图3 金矿土壤重金属形态平均分布

Fig. 3 Average distribution of fraction of heavy metals in soils of gold mines

占 60%、40%、30% 左右,表明矿区周围这些重金属元素易于迁移和转化,存在不同程度的环境潜在危害性.

由于铁矿开采区和金矿开采区的矿物组分不同,而且其空间分布和环境条件存在差异,因此矿区重金属形态分布有不同之处. Cd 可交换态含量在铁矿开采区低于检测限,而在金矿开采区存在不同程度环境污染. 铁矿开采区和金矿开采区土壤中 Mn、

Pb、Zn 的可交换态和易还原态含量较高,这些重金属容易产生环境污染,但是安子沟和冯家峪铁矿开采区潜在污染相对较轻.

铁矿开采区土壤及沉积物中重金属形态分布特征,如图 4 所示. 可以看出各采样点 Cr、Ni、V、Cu 的分布大致相同,都以残渣态为主,其次是易氧化态,可交换态含量非常低. 重金属残渣态不容易在环境中迁移转化,残渣态结合的重金属主要受矿物成分及岩石分化和土壤侵蚀的影响<sup>[22]</sup>. 因此残渣态在自然环境中较稳定,不易迁移转化和被植物体吸收.

除 s2、s6、s10、s12、h3 点以外,多数采样点 Cd 的残渣态含量超过 90%,而且大多数点 Cd 可交换态含量在检测值以下,不易污染环境. 样点 s6 以易还原态为主,占 80% 以上. 易还原态在 Eh 值等外界环境条件变化时,对矿区生态环境造成潜在危害性. S6 点位于安子沟矿废水排放二级沉淀池区域,可能直接受到矿区尾矿废水的污染.

铁矿开采区 Mn、Pb、Zn 各采样点形态分布特征大致相同. Mn 以可交换态和易还原态为主,采样点 s5、s6、s7、s9 可交换态和易还原态总量含量在 80% 以上,极易污染矿区环境. 由于这些点位于安子沟铁矿开采区排放废水与潮河之间区域,所以重金属可能直接污染潮河水质,甚至随着潮河水系污染密云水库. Pb 和 Zn 采样点形态分布较均匀,其易还原态含量较高.

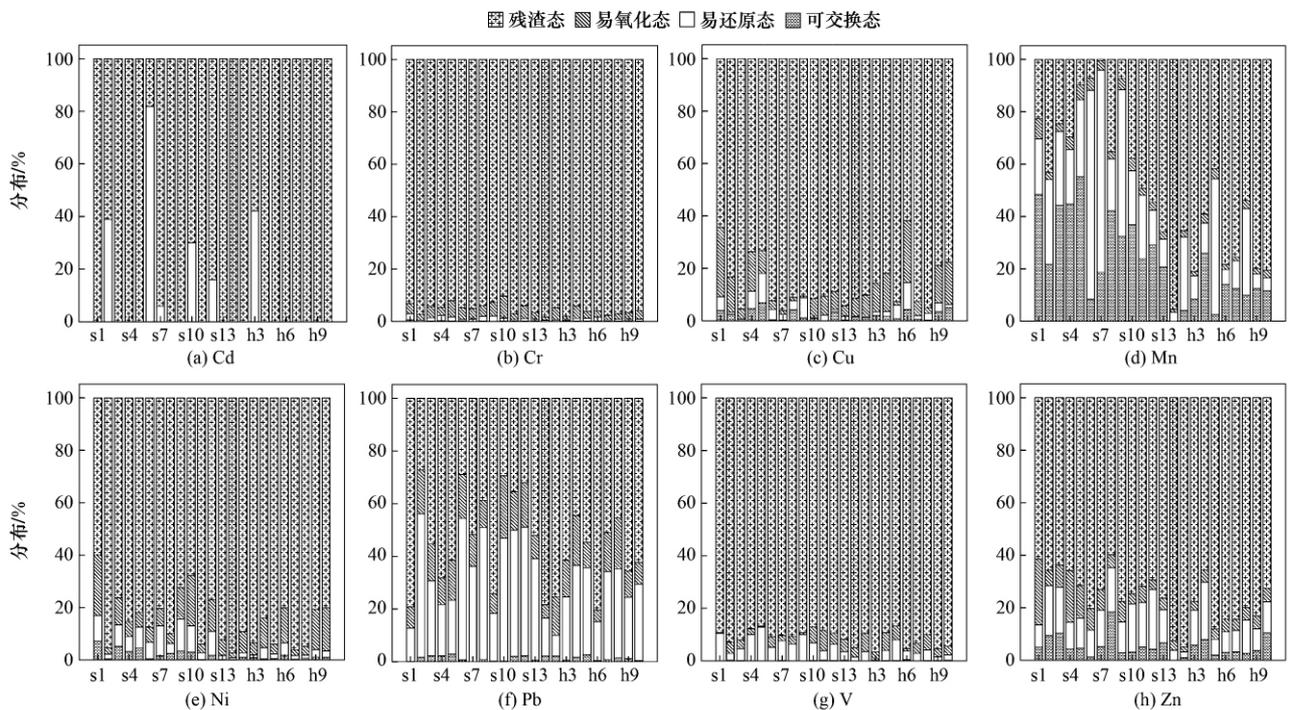


图4 铁矿采样点重金属形态分布

Fig. 4 Distribution of fraction of heavy metals in iron mines sampling sites

金矿开采区各采样点 Cd、Mn、Zn、Cu、Pb、Ni、V、Cr 形态分布,如图 5 所示。对比图 4 铁矿开采区采样点重金属形态分布,可见有共同规律性和差异性。铁矿开采区和金矿开采区各采样点 Cr、Ni、V、Cu 的分布大致相同,都以残渣态为主,但是金矿开采区 Cu 在采样点 d9 的可交换态、易还原态和易氧化态含量相对较高,容易污染环境,其它采样点形态分布较均匀。

金矿开采区部分采样点 Cd 可交换态和易还原态含量较高,其它采样点 Cd 以残渣态为主,这些与铁矿开采区采样点土壤中 Cd 形态分布相似。

金矿开采区和铁矿开采区 Mn、Pb、Zn 各采样点形态分布特征大致相同。其结果也与图 2 和图 3 对比分析相似。即对比 Mn、Pb、Zn 各采样点不同提取态重金属含量导致的污染程度,铁矿开采区重金属污染程度较轻。金矿开采区采样点 d9、m6、m12 和 m13 土壤中 Zn 可交换态和易还原态总量在 60% 以上,容易污染环境;而铁矿开采区 Zn 各采样点形态分布较均匀。

重金属元素可交换态主要通过离子交换和吸附而结合颗粒表面,可交换态具有流动性,易于迁移转化和吸收,对植物的影响较大,可直接被植物体吸收,因此存在较大的环境危害<sup>[5]</sup>。铁矿开采区和金矿开采区中土壤样品中 Mn 的可交换态最高,Zn 元素可交换态其次,这些元素随着矿区周围环境介质

迁移和转化,间接影响到密云水库的水质和人们饮水的健康。

可交换态重金属能够反映近期人类排污的影响和对生物的毒性作用<sup>[23]</sup>。重金属的可交换态能够吸附在黏土和腐殖质等成分中,易于迁移和转化,直接可被植物体吸收<sup>[24]</sup>。因此,可交换态在用 BCR 方法的所有提取态中对环境和生物的危害及毒性程度最高<sup>[25]</sup>。分析表明密云水库上游矿区中 Mn 元素可交换态含量较高,原因可能是 Mn 属于活动性元素,常常以溶解态迁移活动在间隙水中,而且 Mn 的离子半径为 0.91pm,与镉和钙的半径相似,较容易吸附在颗粒表面,在碳酸盐矿物形成的过程中,Cd<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>发生替代反应,造成沉积物土壤中可交换态的含量较高<sup>[26]</sup>。

重金属的易还原态在还原环境中或随着 pH 值的降低向有效态转化而增加土壤重金属污染<sup>[27]</sup>。沉积物中的 pH 值和氧化还原条件变化对易还原态有重要影响。研究区域中 Pb、Mn 和 Zn 元素易还原态含量都相对较高,这些元素都是潜在的环境污染元素。因为其氧化还原条件降低时,重金属被还原成可交换态,可能造成水体的“二次污染”。

重金属元素的残渣态代表了地球化学背景的原生状况,而与人类活动情况和水系环境变化没有相关性<sup>[28]</sup>。因此残渣态表现得较稳定。重金属的残渣态一般存在于硅酸盐、原生或次生矿物等土壤晶格中,是

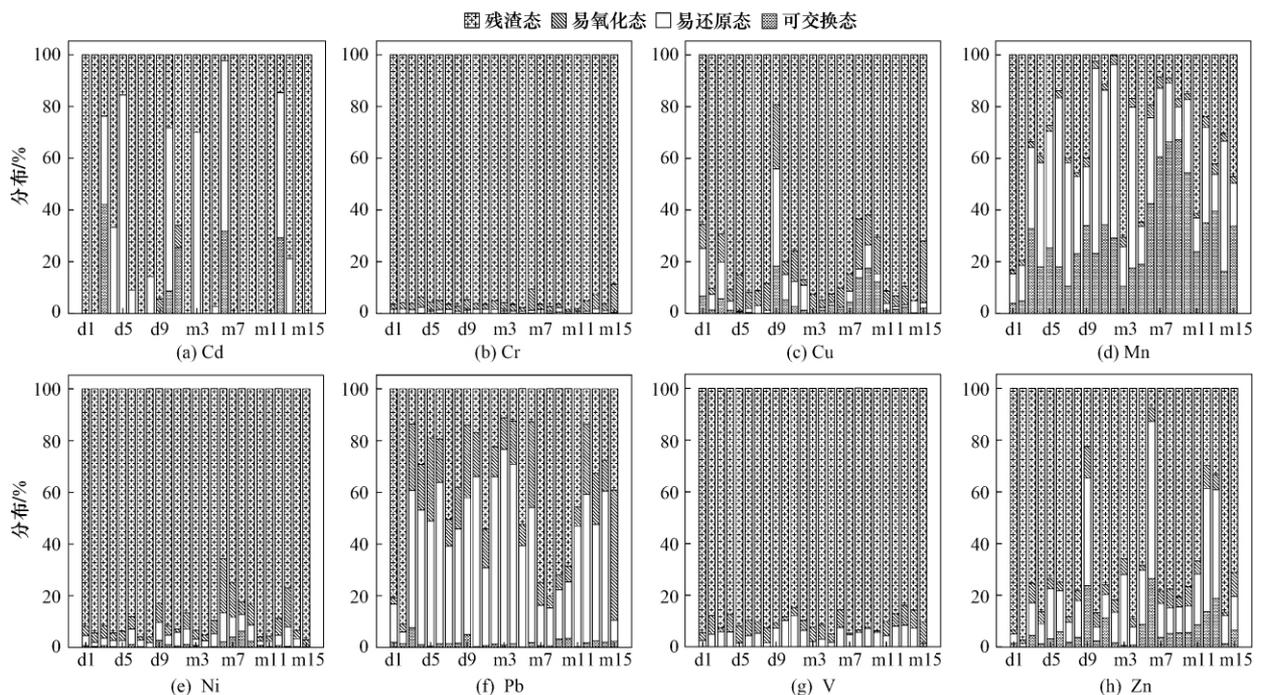


Fig. 5 Distribution of fraction of heavy metals in gold mines sampling sites

自然地质分化作用的结果<sup>[29]</sup>. 密云水库上游铁矿开采区和金矿开采区土壤中 Cr、Ni 和 V 元素主要以残渣态为主, 不易引起矿区地表生态系统的环境污染.

### 3 讨论

#### 3.1 土壤重金属元素含量的相关分析

相关性分析可以确定土壤中重金属的来源和其含量变化的控制因素<sup>[30]</sup>. 本研究对密云水库研究铁矿开采区和金矿开采区土壤中 Cd、Cu、Pb、Ni、Cr、

Zn、Mn、V 和 pH 值及有机质(OM) 含量进行相关性分析, 如表 4、表 5 所示.

比较分析安子沟和冯家峪铁矿开采区、崎峰茶-得田沟和后安岭金矿开采区, 表明铁矿开采区土壤中 Ni 和有机质含量呈现低度负相关性( $r = -0.43$ ,  $P < 0.05$ ); 重金属和 pH 相关性不明显. 金矿开采区土壤中 Mn 和有机质含量呈现低度负相关性( $r = -0.41$ ,  $P < 0.05$ ); V 和 pH 呈现低度负相关性( $r = -0.49$ ,  $P < 0.05$ ).

表 4 铁矿区土壤重金属含量与 pH 值、有机质之间的相关系数<sup>1)</sup>

Table 4 Correlation coefficients of heavy metals, pH and organic matter in iron mine soils

	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn	Mn	V	pH	OM
Cd	1.00									
Cu	0.06	1.00								
Pb	0.68**	0.24	1.00							
Ni	-0.16	0.52*	0.17	1.00						
Cr	0.10	0.48*	0.19	0.73**	1.00					
Zn	0.23	0.80**	0.47*	0.48*	0.47*	1.00				
Mn	0.12	0.87**	0.27	0.50*	0.58**	0.85**	1.00			
V	0.19	-0.40	0.23	-0.36	-0.18	0.07	-0.06	1.00		
pH	0.12	-0.06	0.21	-0.08	-0.11	-0.07	-0.16	-0.20	1.00	
OM	0.25	-0.31	0.15	-0.43*	-0.25	-0.05	-0.31	0.31	-0.18	1.00

1) \*\* 表示在  $\alpha = 0.01$  水平下显著, \* 表示在  $\alpha = 0.05$  水平下显著

表 5 金矿区土壤重金属含量与 pH 值、有机质之间的相关系数<sup>1)</sup>

Table 5 Correlation coefficients of heavy metals, pH and organic matter in gold mine soils

	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn	Mn	V	pH	OM
Cd	1.00									
Cu	0.51**	1.00								
Pb	0.21	0.18	1.00							
Ni	0.14	0.33	0.08	1.00						
Cr	0.17	0.52**	0.38	0.76**	1.00					
Zn	0.87**	0.57**	0.43*	0.11	0.21	1.00				
Mn	0.20	0.63**	0.26	0.26	0.57**	0.32	1.00			
V	0.23	0.85**	0.18	0.39	0.59**	0.35	0.56**	1.00		
pH	-0.11	-0.37	0.15	-0.26	-0.30	-0.05	-0.30	-0.49*	1.00	
OM	-0.02	-0.30	0.19	-0.10	-0.20	0.06	-0.41*	-0.31	0.33	1.00

1) \*\* 表示在  $\alpha = 0.01$  水平下显著, \* 表示在  $\alpha = 0.05$  水平下显著

分析铁矿开采区和金矿开采区土壤中重金属间的相关性, 可知 Cu、Mn、Zn 在铁矿开采区土壤中彼此呈现显著的正相关性, 而金矿开采区土壤中呈现中低度正相关性. 说明 Cu、Mn、Zn 在铁矿开采区土壤分布中可能有相同的人为或自然污染源, 在金矿开采区同源性较弱. 金矿开采区 Cd 和 Zn、Cu 和 V 有显著正相关性, 这些元素之间可能有相同的污染源, 具有相近的地球化学性质.

Cu 和 Cr 在铁矿开采区土壤中为低度正相关性( $r = 0.48$ ,  $P < 0.05$ ); 在金矿开采区土壤中为中度正相关性( $r = 0.52$ ,  $P < 0.01$ ), 表明 Cu 和 Cr 在不

同矿区土壤中受污染的同源性程度不同. Pb 和 Zn 在铁矿开采区和金矿开采区土壤中都呈现低度正相关性. Ni 和 Cr、Cr 和 Mn 在矿区中都呈现中度正相关性. 其它重金属在铁矿开采区和金矿开采区土壤中相关性略有不同.

#### 3.2 应用 Tucker3 模型分析重金属形态

对密云水库上游铁矿开采区和金矿开采区土壤中重金属污染状况分析的同时, 应用 Tucker3 模型进一步分析矿区周边土壤中重金属、赋存形态和采样点之间的相互关系, 更加准确的说明了重金属污染的潜在危害性.

用 Matlab 分析了从 [1 1 1] 到 [3 3 3] 所有模型能够解释的方差百分比, 安子沟和冯家峪铁矿开采区 Tucker3 模型中 [2 2 2] 解释了 89.67% 的方差, 为最好的选择. 如图 6 所示.

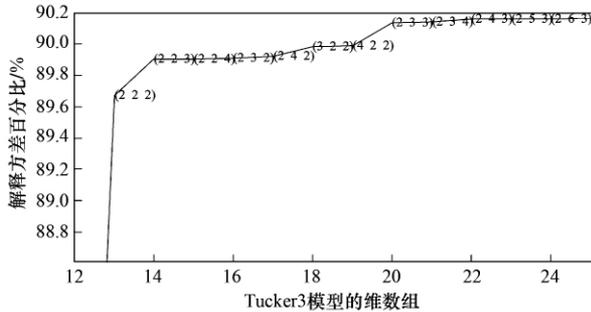


图 6 铁矿 Tucker3 模型解释的方差

Fig. 6 Explained percentage of variance for Tucker3 model in iron mines

安子沟和冯家峪铁矿开采区重金属的 Tucker3 模型分析结果, 如图 7 所示. 即采样点 (A)、重金属 (B) 和形态 (C) 这 3 个矩阵的载荷分布. 在模型 A (采样点) 第一个主成分 A1 中, 所有的采样点都显示正的载荷值; 第二主成分 A2 中除了 s1、s3、s4、s5、s6、s7、s9 点以外的采样点都为正的载荷值, 且 s6 和 s7 的载荷值的绝对值较大. 在模型 B (重金属) 的第一主成分 B1 中 Cd、Cu、Pb、Ni、Cr、Zn、Mn、V 元素表现为负载荷, 且 Mn 的绝对值较大; 第二主成分

B2 中除了 Mn 以外, 其它重金属元素为负载荷值. 在模型 C (形态) 第一主成分 C1 中所有载荷值为正, 第二主成分 C2 中只有重金属的残渣态 (形态 4) 为负载荷值.

Tucker3 模型分析可知铁矿开采区中 A2、B2、C2 之间的相互关系极为重要, 表明采样点 h1、h3、h6、h7、h9、h10 和 Mn 元素及残渣态 (形态 4) 的相关性较强. 另外分析可知铁矿开采区采样点 s5、s6、s7、s9 和 Cr 及易还原态 (形态 2) 的相关性较强. 其结果与密云水库上游安子沟和冯家峪铁矿开采区各采样点 Mn、Cr 形态分布特征 (图 4) 的分析相似. 分析进一步表明了铁矿开采区采样点、重金属、形态彼此间的相关性强弱.

用 Matlab 分析了从得田沟-崎峰茶和后安岭金矿开采区 Tucker3 模型中 [1 1 1] 到 [3 3 3] 所有模型能够解释的方差百分比, 金矿开采区 Tucker3 模型中 [2 2 2] 解释了 88.57% 的方差, 为最好的选择. 如图 8 所示.

得田沟-崎峰茶和后安岭金矿开采区都分布于密云水库上游白河流域内. 金矿开采区重金属 Tucker3 模型分析结果, 如图 9 所示. 模型 A (采样点) 第一主成分 A1 中所有采样点为负载荷值, 第二主成分 A2 中只有 d5、d6、d10、m1、m2、m4、m6、m7、m8、m9、m10、m12 和 m14 采样点为负载荷. 模型 B

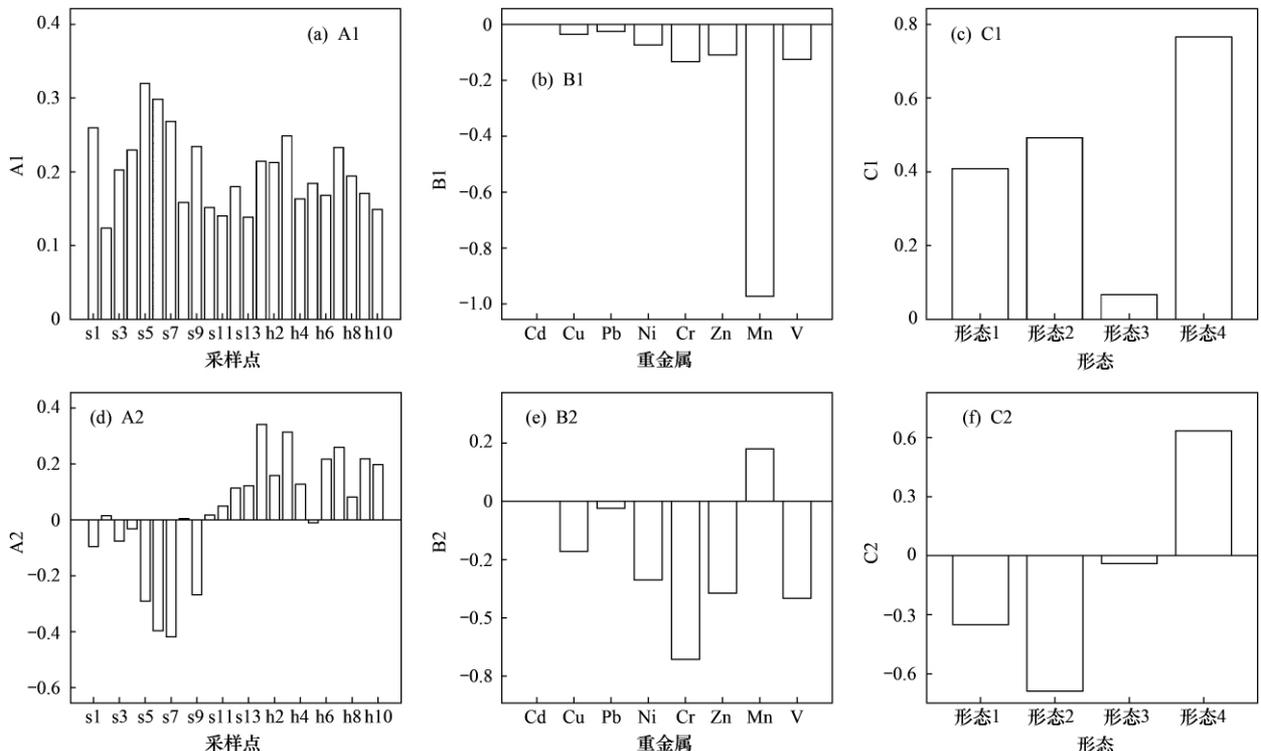


图 7 铁矿 Tucker3 模型载荷值

Fig. 7 Loadings of Tucker3 model in iron mines

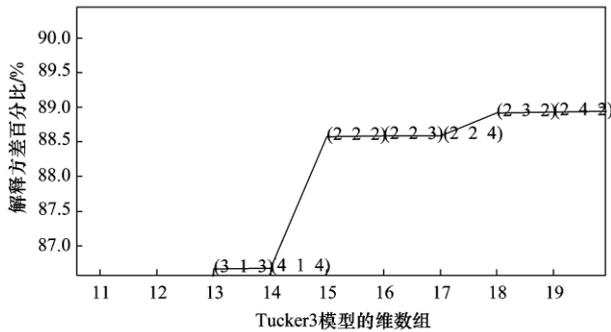


图8 金矿 Tucker3 模型解释的方差

Fig. 8 Explained percentage of variance for Tucker3 model in gold mines

(重金属) 第一主成分 B1 所有的重金属为负载荷值, 第二主成分 B2 中只有 Mn 为负载荷值. 模型 C (形态) 第一主成分 C1 表现为正载荷, 第二主成分 C2 中只有残渣态(形态 4) 为正载荷值.

金矿开采区 Tucker3 模型中 A2、B2、C2 的相互关系分析可知采样点 d1、d2 和 Cr、V 及残渣态(形态 4) 的相关性较强. 采样点 d10、m2、m8 和 Mn 元素及可交换态(形态 1)、易还原态(形态 2) 的相关性较强. Tucker3 模型分析更进一步表明了金矿开采区土壤中重金属的潜在环境危害性. 其结果与密云水库上游金矿开采区各采样点 Cr、Mn 形态分布特征(图 5) 的分析相似.

### 3.3 重金属环境风险评价

目前国内外利用重金属形态分析工具研究风险, 根据形态分析方法对应的风险限值, 认为沉积物中重金属有不同的结合相, 这些结合相对应着不同的结合紧密程度, 可以用风险评价编码法(RAC) 来表征和规范. RAC 一般从分析几大化学相的可能生物利用部分所占比例, 判定所具有的环境风险性. 根据 Perin 等提出的评价指标(RAC) 认为, 当可交换态少于整体的 1% 时, 可以看作环境是安全的; 当多于整体的 50% 时, 认为高度危险和极易进入食物链, 即可交换态所占比例 < 1% 则视为无风险; 1% ~ 10% 为低风险; 11% ~ 30% 为中等风险; 30% ~ 50% 为高风险; > 50% 视为极高风险.

密云水库上游金属矿区周围土壤样品中重金属元素的潜在风险指数, 如表 6 所示.

铁矿开采区和金矿开采区土壤样品中 Mn 为 0.03% ~ 55.18% 和 3.94% ~ 67.16%, 因此 Mn 处于中高风险水平, 其它元素都处于中低风险水平. 安子沟和冯家峪铁矿开采区土壤样品中 Zn 处于中等风险水平, 其它重金属风险水平较低. 得田沟-崎峰茶和后安岭金矿开采区土壤样品中 Zn、Cu、Cd 处于中等风险水平, 其它重金属风险水平较低. 比较分析铁矿开采区和金矿开采区重金属风险水平等级, 可

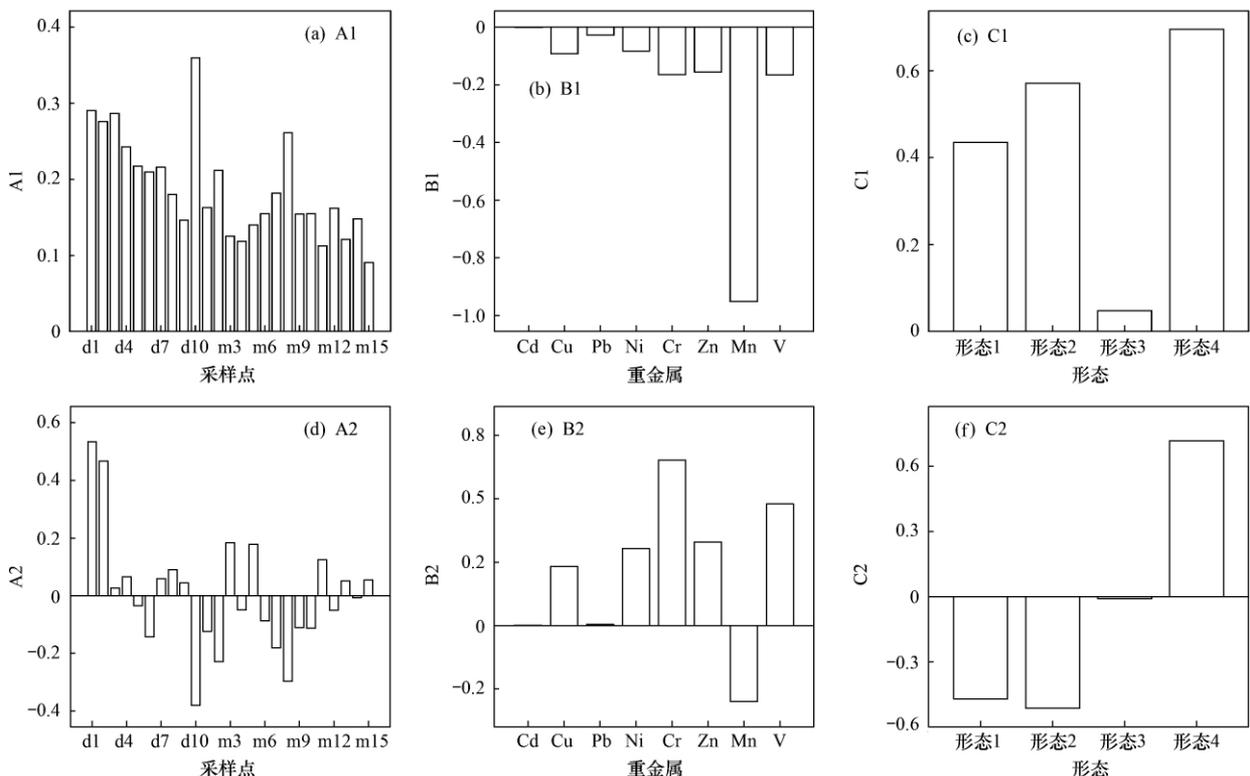


图9 金矿 Tucker3 模型载荷值

Fig. 9 Loadings of Tucker3 model in gold mines

表 6 密云水上游矿区土壤中重金属潜在风险指数/%

Table 6 Potential risk index of heavy metals in mine soils of Miyun Reservoir upstream/%

矿区类型	参数	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
铁矿	比例范围	0.00	0.02~0.63	0.05~6.90	0.03~55.18	0.12~7.20	0.00~2.89	0.04~0.45	0.06~18.33
	平均值	0.00	0.15	2.16	22.96	1.79	1.30	0.13	5.21
潜在风险指数		无	无	低	中高	低	低	无	中
金矿	比例范围	0.00~42.11	0.00~0.66	0.07~18.25	3.94~67.16	0.01~6.22	0.20~7.67	0.03~0.29	0.12~26.48
	平均值	5.50	0.12	4.19	29.73	1.16	1.86	0.10	6.64
潜在风险指数		中	无	中	中高	低	低	无	中

见铁矿开采区土壤中 Cd 和 Cu 重金属风险水平较低。

#### 4 结论

(1) 研究区域中重金属平均含量普遍超出北京市土壤背景值(除部分区域的 Pb、V 元素)。相关性矩阵分析表明铁矿开采区和金矿开采区中部分重金属之间有相似的污染源,矿区土壤中重金属元素与 pH 值、有机质的相关性程度不同。

(2) 对比分析密云水库上游铁矿开采区和金矿开采区土壤中重金属的形态分布特征,可见矿区土壤中 Mn 和 Zn 的可交换态含量都较高; Cu、Ni、Cr、V 主要以残渣态为主。Cd 在铁矿开采区和金矿开采区不同采样点污染程度不同。矿区土壤中 Mn、Pb 和 Zn 以易还原态为主,极易污染矿区地表生态环境(铁矿开采区污染程度较轻),甚至会随着土壤和径流介质的迁移,污染到密云水库的水体质量。

(3) 应用 Tucker3 模型分析密云上游研究铁矿开采区和金矿开采区采样点、重金属及其形态矩阵的载荷值,此模型进一步的研究了矿区土壤的污染程度和重金属污染的潜在危害性。

(4) RAC 对比分析了铁矿开采区和金矿开采区土壤中重金属形态分布的风险指数,研究矿区土壤中 Mn 元素都处于中高风险水平。铁矿开采区土壤中 Cd 和 Cu 重金属风险水平比金矿开采区低,其它重金属风险水平相似。

(5) 密云水库上游金属矿区土壤中重金属元素形态分析表明: Mn 元素的污染危害性不容忽视。矿区土壤中 Mn 主要以可交换态和易还原态为主,容易污染矿区土壤、植被和水系,因此需要采取相关措施治理和防范,以便较少 Mn 元素对人体的间接危害。另外,应该加强对密云水库上游相关矿区的动态监测和评价,并且有效的修复治理,避免造成密云水库的水质污染。

#### 参考文献:

- [1] 谢淑云,鲍征宇,黄康俊,等. 采矿活动与重金属的环境效应[J]. 矿物学报,2007,(增刊): 398-399.
- [2] 姚敬勋. 矿山环境问题分类[J]. 国土资源科技管理,2003,20(3): 44-47.
- [3] 李小虎. 大型金属矿山环境污染及防治研究——以甘肃金川和白银为例[D]. 甘肃: 兰州大学,2007.
- [4] 郭维君,蒋孝文,陈学军,等. 金属矿山重金属污染废弃地土壤修复技术研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(22): 11954-11956.
- [5] 廖国礼,周音达,吴超. 尾矿区重金属污染浓度预测模型及其应用[J]. 中南大学学报(自然科学版),2004,35(6): 1009-1013.
- [6] 钱进,王子健,单孝全,等. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学,1995,16(6): 73-75.
- [7] Riba I, Del Valls T A, Forja J M, et al. Influence of the Aznalcóllar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002,44(1): 39-47.
- [8] 刘晓瑞,徐清,葛晓立,等. 密云水库沉积物中金属元素形态分析研究[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学,2005,35(增刊 I): 288-295.
- [9] 朱先芳,唐磊,季宏兵,等. 北京北部水系沉积物中重金属的研究[J]. 环境科学学报,2010,30(12): 2253-2561.
- [10] 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(9): 273-285.
- [11] 张芙蓉,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): 131-134.
- [12] Pardo R, Helena B A, Cazorra C, et al. Application of two- and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B. C. R. procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2004,523(1): 125-132.
- [13] Tucker L R. Some mathematical notes on three-mode factor analysis [J]. Psychometrika, 1966,31(3): 279-311.
- [14] Ding H J, Ji H B. Application of chemometric methods to analyze the distribution and chemical fraction patterns of metals in sediment from a metropolitan river [J]. Environmental Earth Science, 2010,61(3): 641-657.

- [15] 丁淮剑. 北运河流域沉积物重金属污染状况分析[D]. 北京: 首都师范大学, 2009. 1-63.
- [16] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 117-122.
- [17] Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. Water Research, 2003, **37**(4): 813-822.
- [18] 刘敬勇, 罗建中. 开矿过程中重金属污染特征及治理研究[J]. 安徽农业科学, 2009, **37**(12): 5611-5613.
- [19] 王菊英, 张曼平. 重金属的存在形态与生态毒性[J]. 海洋与湖沼, 1992, **23**(2): 83-89.
- [20] Davidson C M, Thomas R P, Mevey S E, *et al.* Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments[J]. Analytica Chimica Acta, 1994, **291**(3): 277-286.
- [21] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试, 2000, **19**(1): 7-13.
- [22] Presley B J, Trefry J H, Shokes R F. Heavy metal inputs to Mississippi Delta sediments, a historical view[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1980, **13**(4): 481-494.
- [23] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. 海洋湖沼通报, 2002, **3**(3): 25-35.
- [24] Singh A K, Hasnain S I, Benerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River—A tributary of the lower Ganga, India [J]. Environmental Geology, 1999, **39**(1): 90-98.
- [25] 徐圣友, 叶琳琳, 朱燕, 等. 巢湖沉积物中重金属的 BCR 形态分析[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(9): 20-28.
- [26] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(2): 57-60.
- [27] 王友保, 张莉, 张凤美, 等. 大型铜尾矿库区节节草根际土壤重金属形态分布与影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(1): 76-84.
- [28] 陈敬安, 万国江, 黄荣贵. 洱海沉积物重金属地球化学相及其污染历史研究[J]. 地质地球化学, 1998, **26**(2): 1-7.
- [29] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, **13**(2): 154-155.
- [30] 李军. 湘江长株潭段底泥重金属污染分析与评价[D]. 长沙: 湖南大学, 2008. 21-22.