

付晓辛,肖雪,谭道永,等. 电解锰渣库周边土壤重金属污染特征评价[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(3): 179-191. Fu Xiaoxin, Xiao Xue, Tan Daoyong, et al. Heavy metal pollution of soils around an electrolytic manganese waste residue storage: characteristics and evaluation[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(3): 179-191.

电解锰渣库周边土壤重金属污染特征评价

付晓辛^{1*}, 肖雪¹, 谭道永¹, 徐中慧¹, 于文彬²

(1. 西南科技大学, 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要:中国作为全世界最大的电解锰生产国, 电解锰渣堆存造成的土壤污染亟需改善。该研究在中国锰矿资源储量最大的基地——贵州省铜仁市, 选取辖区公共电解锰渣库(玉屏侗族自治县蔡溪村), 利用湿式消解法及改进的BCR三步提取法对Mn、Zn、Pb、Ni、Cr、Cd 6种重金属元素在电解锰渣库周边土壤中的污染特征、形态分布及风险评价进行分析讨论。Mn、Pb和Cd是对渣库周边土壤环境质量影响最大的重金属。Mn含量变化范围为356~14 915 mg/kg, 平均值为3 828 mg/kg, 超过贵州土壤背景值4.8倍。Pb和Cd的平均含量是农用地土壤国家标准风险筛选值的3.1和40.2倍。6种重金属均以可迁移的酸溶解态为主。Mn和Cd的弱酸提取态含量随距渣库坝体越近而显著增加($P<0.05$)。普通Kriging空间插值结果发现Mn、Cd、Zn、Pb和Ni 5种重金属含量具有中等强度的空间相关性, 其中Mn和Cd含量受到人为活动污染等随机影响较大。Mn和Cd空间分布总体呈东高西低, 高值均出现在电解锰渣库坝体附近。主成分分析法显示Mn、Cd和Pb主要受电解锰渣库污染影响; Ni和Zn主要来源于附近农业活动和工业生产; Cr主要受地质背景因素影响。电解锰渣库周边土壤潜在生态风险指数为最高风险等级, 其中Cd的贡献比例最大(91%)。

关键词: 电解锰渣; 土壤重金属污染; 形态分布; 源解析; 生态风险

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.2268.23.338 **文章编号:** 1003-6504(2024)03-0179-13

Heavy Metal Pollution of Soils Around an Electrolytic Manganese Waste Residue Storage: Characteristics and Evaluation

FU Xiaoxin^{1*}, XIAO Xue¹, TAN Daoyong¹, XU Zhonghui¹, YU Wenbin²

(1. Key Lab of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of the Ministry of Education,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: China as a biggest producer of electrolytic manganese is in the imperative to ameliorate the soil pollution which caused by electrolytic manganese waste residue. In this study, a survey was undertaken at a electrolytic manganese residue storage in Caixi Village of the Yuping Dong-minority Autonomous County under the jurisdiction of Tongren City of Guizhou Province, where the largest reserve of manganese ore resources in China is situated. To understand the characteristics of soil pollution, the speciation distribution of heavy metals (incl. Mn, Zn, Pb, Ni, Cr and Cd), and ecological risk of heavy metal contamination of the soil around the electrolytic manganese residue storage were analyzed by wet digestion and BCR sequential extraction. Mn, Pb and Cd, inter alia, had caused the severest impacts on the environmental quality of soil: Mn concentration was in the range of 356~14 915 mg/kg, with an average of 3 828 mg/kg, being 4.8 times higher than the background value of the soil in Guizhou; and the average concentrations of Pb and Cd were 3.1 and 40.2 times, respectively, higher than the "risk screening values of the National Standard for Farmland Soil". As to the heavy metal speciation, six species of heavy-metal were mainly composed of migratory dissolved weak acid, and the content of dissolved fraction of weak acid of Mn and Cd in soil increased as the distance got closer towards the residue storage dam ($P<0.05$). According to the analytic result by using the common Kriging spatial interpolation, there existed a kind of moderate spatial correlation among the content of Mn, Cd, Zn, Pb and Ni; in addition, the content of Mn and Cd, among others, were randomly affected by the pollution of human activity considerably; and the spatial distribution of concentrations of Mn and Cd in general showed the higher in the east and lower in the west parts of the area being investigated, and the high values of Mn and Cd concentrations were found mostly

《环境科学与技术》编辑部: (网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期: 2023-11-24; 修回 2024-01-15

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2018YFC1903501)

作者简介: 付晓辛(1986-), 女, 博士, 研究方向为环境地球化学, (电子信箱)fuxx0822@swust.edu.cn; *通讯作者。

near the dam of the waste residue storage; and the results of principal component analysis (PCA) indicated that Mn, Cd and Pb were mainly resulted from the pollution of electrolytic manganese residue, while the contamination sources of Ni and Zn could be traced to the nearby agricultural activities and industrial production. Furthermore, Cr was mainly affected by the geological background factors, the highest potential ecological risk level belonged to the soils in proximity to the waste residue storage, and particularly, the contribution ratio of Cd was the highest (91%).

Key words: electrolytic manganese residue; heavy metal contamination of soil; speciation distribution; source apportionment; risk assessment

金属锰作为一种关键的生产原料被广泛应用于冶金工业、新能源电池制造和化肥生产等,是国民经济中的关键基础物资^[1-3]。由于国内锰矿资源日渐枯竭加之锰矿石品位的降低,目前广泛采用电解金属锰的生产方法,即“浸出-提纯-电解沉积”的方法生产高纯度(99.8%)的金属锰产品^[4]。中国是全世界最大的电解锰生产国,电解锰产量约占世界总产量的97%^[5]。电解锰渣是电解锰生产过程中所产生的酸浸渣,是电解锰行业的重点污染物^[6]。每生产1 t电解锰会产生约8~12 t的电解锰渣^[7]。目前我国已经产生了约1.5亿t的电解锰渣,且仍以每年超1 000万t的速率增加^[8,9]。由于电解锰渣产量巨大且资源化利用困难,现阶段我国主要采用筑坝法对电解锰渣进行露天堆存/填埋。这一处理方式不仅浪费了大量的土地资源,还对渣库周围土壤造成了严重危害。

电解锰渣是呈酸性(pH=5.0~6.5)的黑色泥糊状的一般工业固体废弃物。电解锰渣中含有大量的可溶性有毒有害物质,主要是Mn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Cr⁶⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺等重金属离子及NH₄⁺等可溶性盐类^[10]。电解锰渣中的大部分重金属离子(如Pb²⁺、Cd²⁺、Cr⁶⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺)是美国环保署(USEPA)认定的126种优先控制污染物中的重要组成。由于露天堆存/填埋,电解锰渣中的可溶性金属离子等可通过降雨、地表径流或坝体渗漏等方式对周围环境中的土壤等环境介质造成广泛而持续的污染,对人体健康造成巨大威胁^[11]。例如Pb²⁺过量摄入后会对神经系统、骨骼、内分泌系统等造成不可逆转的损害^[12]。Cd²⁺的慢性暴露会引起肺癌、骨易裂、肾功能损害等^[13]。而电解锰渣中含量最高的Mn²⁺,虽然属于人体必需的微量元素之一,但过量摄入后会造成锰中毒和神经系统损害^[14]。科学系统地厘清电解锰渣库区周边土壤中的重金属含量及其分布特征、明晰其污染情况和生态风险危害十分有必要。

目前的相关研究主要集中于讨论锰矿区周围土壤的重金属污染情况,结果表明其污染现状十分突出^[15-17]。黄小娟等^[18]发现重庆榕溪锰矿尾渣堆积区土壤中Mn和Cd平均浓度分别高达48 352.5 mg/kg和3.91 mg/kg,均属于严重污染和强生态危害,此外Cu、

Zn和Pb也存在不同程度的污染。余高等^[19]研究指出锰矿区周边农田土壤重金属主要来源为矿业开采排放,其中Mn和Zn分别属于偏重和偏中度污染水平,Mn和Cr是研究区域致癌风险的主要贡献因子。蒋宗宏等^[20]分析发现贵州铜仁锰矿区周边土壤中Mn、Cd和Pb含量分别为2 035、0.66和29.8 mg/kg。Mn和Hg平均含量是贵州省土壤背景值的1.5~2.5倍,Cd含量超出《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)国家土壤标准限值2.2倍。黄钟霆等^[21]研究发现湖南省某关停锰矿区周边旱田中存在严重的Mn(1 506.2 mg/kg)、Cd(6.2 mg/kg)、Zn(612.3 mg/kg)等重金属污染,相较农业用地风险筛选值超标88%~94%。可以看出,锰矿区及其周围土壤的重金属污染情况已不容忽视,矿区及周边土壤重金属种类及含量存在显著差异。锰矿区高浓度的土壤重金属含量还进一步造成了相关植物以及农作物中重金属含量的升高和健康危害^[18,22-24]。值得注意的是,目前针对电解锰渣库周边土壤重金属污染相关研究十分缺乏^[25,26]。进一步厘清电解锰渣库周边土壤重金属污染的含量分布特征及生态风险评估具有重要的意义。

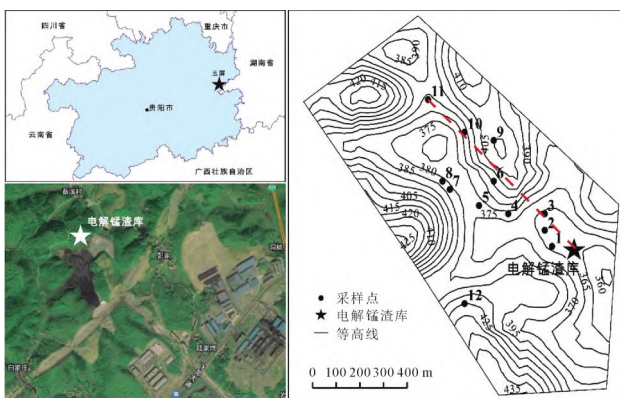
贵州铜仁市是全国锰矿石资源储量最大的基地,占全国总储量的70%,市域内汇集大量锰产业园区。贵州省铜仁市玉屏侗族自治县蔡溪村公共电解锰渣库自2014年投入使用,并在2019年进行扩容,目前仍在频繁使用中。该电解锰渣库属于山谷型四级尾矿库(渣库高度≥30 m,库容≥100万m³(GB 50863-2013))。本研究以贵州省铜仁市玉屏侗族自治县蔡溪村公共电解锰渣库周边土壤为研究对象,对Mn、Zn、Pb、Ni、Cr、Cd 6种重金属元素在电解锰渣库周边土壤中的形态分布、污染特征及生态风险进行分析讨论,结果有助于明晰电解锰渣库区周围土壤重金属污染状况,为该地区土壤环境质量的改善提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集及预处理

本研究采集贵州省铜仁市玉屏侗族自治县蔡溪

村12个混合土壤样品,采样点分布如图1所示。渣库区东/南方向主要为在建厂区,表层土壤扰动严重,西/北方向主要为山林及农业用地,为土壤样品采集区域。根据采样点和电解锰渣库坝体之间的最短直线距离从小到大(130~780 m)依次命名为1~11号采样点,12号采样点位于园区新开发的另一座山体顶部,周围没有矿区及渣库,故将其作为对照点。1~3号采样点处于渣库坝体下方,现为荒地。4~12号采样点均为农业用地。采样区域划分、采样点布设以及样品的采集、保存与制备均按照农业部国家行业标准(NY/T 1121.1-2006)方法进行。现场采用“S型”布点方法,每个采样点划定5 m×5 m样方,样方内采用对角线采样法,取5处土壤,剔除土壤中大粒径的石砾、杂草、植物根系等杂物,用木铲取0~20 cm表层土壤,将5处土样均匀混合后利用四分法缩减至1 kg后装入聚乙烯样品袋。样品标签记录采样时间地点及周围环境情况。地理坐标用精度为3~5 m的手持GPS定位仪确定(G130BD,集思宝)。实验室中待土样品自然风干后,先去除土样中的石子和动植物残体等杂物,再利用玛瑙研钵磨碎样品过100目尼龙筛后储存在干燥箱中备用。



审图号: 黔S(2022)005号。

图1 采样点位置示意图

Fig.1 Location of the sampling site

1.2 重金属含量及形态分析实验方法

本研究电解锰渣库区土壤样品中的Mn、Zn、Pb、Ni、Cr、Cd 6种重金属总含量通过电热板湿式消解后用ICP-OES(Optima5300DV Series; PerkinElmer, Inc.)进行分析测定。重金属消解具体步骤为:称取1.0 g土壤样品置于100 mL的聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿样品后加入20 mL王水(分析纯,浓盐酸与浓硝酸体积比为3:1),将坩埚置于200 °C电热板上加热2 h,保持王水沸腾待蒸发至近干时,再加入5 mL的氢氟酸(分析纯),重复此过程3次,直至消解液变得无色透明,自然冷却后加入超纯水(18.2 MΩ·cm/25 °C)反复清洗坩埚内壁,用0.45 μm针筒过滤器过滤定容后将样品置

于4 °C冰箱保存。试剂空白(2个)和平行样品分析与土壤样品同步进行,每个样品进行3次平行分析,平行样品相对标准偏差均小于5%。采用国家标准土壤参比物质(GSS-3G, BW07403)进行分析过程质量控制,各重金属的回收率为88.7%~106.2%。Mn、Zn、Pb、Ni、Cr、Cd的方法检测限分别为0.03、0.1、1、0.3、1、0.1 mg/kg。

土壤重金属赋存形态利用改进的BCR(European Community Bureau of Reference, 欧共体标准测量与检测局)三步提取法对土壤中重金属的不同形态进行提取分析^[27,28]。首先,1.0 g土壤样品在40 mL的0.11 mol/L乙酸溶液中萃取(弱酸提取态,百分比含量为 F_1);其次用40 mL的0.5 mol/L盐酸羟胺溶液加入之前步骤提取后的残留土壤样品中(pH=1.5)(可还原态,百分比含量为 F_2);继续在剩余土壤样品中加入20 mL的8.8 mol/L的过氧化氢和50 mL的1 mol/L乙酸铵溶液进行萃取(可氧化态,百分比含量为 F_3);最后将残余样品置于坩埚后加入10 mL王水在200 °C电热板上进行消解(残渣态,百分比含量为 F_4)。

改进的BCR三步提取法能获得每个土壤样品中4个不同形态所占的比例(F_1 ~ F_4),其中 F_1 可以反映可交换态和弱酸可溶金属,这是土壤重金属中可迁移性最强的部分,也被认为是植物潜在的可摄取部分。这部分金属常与碳酸盐结合形成配合物。 F_2 可还原态金属主要形成铁锰氧化物结合态。 F_3 可氧化态金属主要与有机质和硫化物结合,这部分金属常与高分子量的腐殖质类物质结合,其可迁移性小于 F_1 和 F_2 。残渣态 F_4 主要为络合金属,通常认为其在土壤中不可迁移也不能被植物利用^[29,30]。实验中所用化学试剂均采用分析纯,并利用欧盟标准物质与测量研究所(IRMM)的环境标准物质(BCR-483)对重金属萃取实验回收率及平行样品重现性进行了评估。对BCR-483进行萃取后的重金属(Zn、Pb、Ni、Cr和Cd)回收率平均值为83.7%~116.4%,平行样中重金属含量相对标准偏差均小于5%。

1.3 数据分析和地图处理

本研究使用SPSS17.0软件对重金属含量做正态分布检验,并利用GS+9.0地统软件对预处理数据进行半方差函数分析,计算Kriging插值最优拟合模型参数。使用ArcGIS 10.2软件对模型参数进行普通Kriging插值。

1.4 土壤重金属污染评价方法

本研究主要根据重金属形态、土壤背景值影响及重金属环境生物毒性效应这三个方面对电解锰渣库周边土壤中的单一重金属的环境污染影响及多种重

金属毒性复合影响下的区域潜在生态危害程度做出较为全面合理的评价。

1.4.1 次生相与原生相比值法

土壤重金属残渣态(F_4 , 即原生相 M_{prim})化学性质稳定,难以再溶解进入土壤溶液,生物可利用性弱。其余4种形态(弱酸提取态 F_1 +可还原态 F_2 +可氧化态 F_3 , 即次生相 M_{sec})均具有不同的化学活性,都有可能对环境造成影响。次生相与原生相比值(ratios of secondary phase and primary phase, RSP)法常用于评价重金属生物可利用性及对环境污染可能性^[31-33]。

RSP计算式为:

$$\text{RSP} = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{prim}}} = \frac{F_1 + F_2 + F_3}{F_4} \quad (1)$$

式中, M_{sec} 为土壤样品中重金属次生相百分比含量,%; M_{prim} 为土壤样品中重金属原生相百分比含量, %。RSP<1 为无污染, 1<RSP<2 为轻度污染, 2<RSP<3 为中度污染, RSP>3 为重度污染。

1.4.2 地累积指数法

地累积指数(geo-accumulation index, I_{geo})法通过将土壤样品中的重金属浓度与其背景浓度进行比较,可定量反映重金属在土壤中的,累积污染程度,这一方法将自然成岩作用引起背景值变化造成影响也考虑在内^[34,35]。 I_{geo} 计算公式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_i}{K \times B_i} \right) \quad (2)$$

式中, C_i 为重金属 i 在土壤中的实际浓度, mg/kg; B_i 为重金属 i 的土壤背景值, mg/kg, 本研究取贵州省土壤背景值进行计算; K 为成岩作用对背景值的影响, 取 1.5。 I_{geo} 的分级标准为: $I_{\text{geo}} < 0$, 清洁; $0 \leq I_{\text{geo}} < 1.0$, 轻度污染积累; $1.0 \leq I_{\text{geo}} < 2.0$, 偏中度污染积累; $2.0 \leq I_{\text{geo}} < 3.0$, 中度污染积累; $3.0 \leq I_{\text{geo}} < 4.0$, 偏重度污染积累; $4.0 \leq I_{\text{geo}} < 5.0$, 严重污染积累; $I_{\text{geo}} \geq 5.0$, 极重污染积累。

1.4.3 潜在生态风险指数

潜在生态风险指数(potential ecological risk index, PER)法是根据重金属性质及环境行为特点,从沉积学角度提出来的对土壤中重金属污染进行评价的方法。它综合考虑了重金属性质、环境行为特点、平均含量、生物毒性效应等因素,不仅反映了特定环境中单一重金属的影响,还能反映多种重金属的复合影响,并定量划分出潜在生态危害程度。潜在生态风险指数计算公式为:

$$\text{PER} = \sum_i^m E_i^i = \sum_i^m T_i^i \times \left(\frac{C_i}{C_n^i} \right) \quad (3)$$

式中, PER 为潜在生态危害指数; E_i^i 为重金属 i 的污染程度; T_i^i 为重金属元素 i 的毒性响应系数, 参考相关研究 Mn、Zn、Pb、Ni、Cr、Cd 的毒性响应系数分别为 1、1、5、5、2 和 30^[36]; C_i 为重金属 i 在土壤中的实际浓度, mg/kg; C_n^i 为重金属 i 的参比值, 本研究中取贵州土壤背景值。 E_i^i 和 PER 分级标准见表 1。

表 1 潜在生态风险指数分级标准

Table 1 Grade standards of E_i^i and PER

E_i^i 与单一金属潜在生态风险程度		PER与综合潜在生态风险程度	
$E_i^i < 30$	轻微	PER < 50	轻微
$30 \leq E_i^i < 50$	中等	$60 \leq \text{PER} < 100$	中等
$60 \leq E_i^i < 100$	强	$90 \leq \text{PER} < 150$	强
$90 \leq E_i^i < 150$	很强	PER ≥ 150	很强
$E_i^i \geq 150$	极强		

经典的 E_i^i 和 PER 分级标准是根据 8 种污染物(Hg、Cd、As、Cu、Pb、Cr、Zn 和 PCB)中的最大毒性响应系数($T_r^{\text{Hg}}=T_r^{\text{PCB}}=40$)和污染物毒性响应系数之和($\sum T_r^i=133$)提出的^[36]。本研究的重金属种类和毒性与经典分级法存在差异,因此对原有分级标准做适当调整^[19,37]。 E_i^i 第一级上限值取污染物中最大毒性响应系数,其他风险级别的上限分别用上一级乘以 2 得到,因此本研究中采用 Cd 的毒性响应系数($T_r^{\text{Cd}}=30$)作为第一级上限值。PER 的第一级界限值根据经典方法中单位毒性系数值(1.13)乘以本研究中 6 种重金属的毒性响应系数总和($\sum T_r^i=44$),最后取整数得到 PER 第一级界限值 50,其他级别的界限值分别用上一级界限值乘以 2 得到(表 1)。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品重金属含量

本研究中电解锰渣库周边土壤重金属含量平均值从高到低依次为 Mn(3 828 mg/kg)>Zn(248 mg/kg)>Pb(215 mg/kg)>Ni(104 mg/kg)>Cr(101 mg/kg)>Cd(12 mg/kg)(表 2)。Mn 是电解锰渣库周边土壤中含量最高的重金属,其平均值超过贵州土壤重金属元素背景值(794 mg/kg)4.8 倍^[38]。Mn 在各个采样点中含量变化很大,在距离电解锰渣库坝体最近的 1~3 号采样点的 Mn 平均含量高达 11 358 mg/kg,而在距离电解锰渣库位置较远且海拔位置较高的 12 号对照采样点,其浓度则降低到 449 mg/kg。采样点中 Mn 含量超过贵州

背景值含量的比例占73%,变异系数(CV)达135.5%,属于强变异范围(CV>100%),说明电解锰渣库周围土壤中Mn含量离散程度高,受到显著的人为活动排放影响,受电解锰渣库污染源影响显著^[39]。应该注意到,虽然Mn是人体必需的元素之一,目前没有被纳入《土壤环境质量 建设地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018)^[40]和《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)^[41],但土壤及农作物中高浓度的Mn含量仍然会对人体造成严重危害,应引起重视^[41]。Zn、Pb和Ni的平均浓度分别是贵州土壤背景值的2.5、6.1和2.7倍,同时也是国标中农用地土壤风险筛选值^[41]的1.2、3.1和1.7倍。Zn、Pb和Ni变异系数范围为6.3%~23.6%,属于弱变异(CV≤10%)至中等变异(10%<CV≤100%)。Cr平均含量为贵州土壤背景值的1.1倍,各采样点浓度均未超过我国土壤环境质量标准。值得注意的是,Cd的平均浓度是本研究中6种重金属中最低的,但其浓度分别为贵州土壤背景值和国标农用地土壤风

险筛选值^[41]的18.3倍和40.2倍。高浓度的Cd及其显著的生物毒性效应,会对当地的生态环境安全造成严重危害。综上,结合重金属含量超标情况及其毒性效应,本研究中对电解锰渣库周边土壤影响较大的金属主要是Mn、Cd和Pb,这主要与土壤母质含量及人为污染等相关。

贵州铜仁地区是典型的喀斯特地貌地区,碳酸盐岩裸露面积广,而碳酸盐岩中重金属含量高及其风化过程中的二次富集,是该地区地质成因土壤高背景值的主要原因之一^[42,43]。贵州省土壤中的Zn、Pb、Ni的背景值含量是全国平均水平的1.4~1.5倍,而Cd则达到全国平均水平的4.4倍^[44]。相关研究也发现我国西南喀斯特地区碳酸盐岩石灰岩耕地表层土壤中Cd平均含量达2.4 mg/kg,是非喀斯特区的4.7倍^[45,46]。此外,电解锰渣库等污染源的建设和使用过程也能对周边土壤中重金属污染程度造成显著影响。例如,罗宝利等^[26]发现贵州松桃及铜仁地区电解锰渣库周边20 m土壤中Mn含量高达45 067 mg/kg。

表2 电解锰渣库周边土壤重金属含量

Table 2 Heavy metal contents in soils around the landfill of electrolytic manganese residue

名称	Mn	Zn	Pb	Ni	Cr	Cd
最大值	14 915	314	327	114	114	16
最小值	356	209	145	94	92	10
平均值	3 828	248	215	104	101	12
标准偏差	5 186.4	32.6	50.7	6.6	7.4	1.6
变异系数(%)	135.5	13.2	23.6	6.3	7.3	12.9
1~3平均值	11 358	221	261	100	99	14
12(对照点)	449	234	150	98	97	9
贵州土壤背景值	794	99.5	35.2	39.1	95.9	0.66
全国土壤背景值	552	67	25	26	63	0.15
农田风险筛选值	-	200	70	60	150	0.3

2.2 土壤重金属赋存形态特征

土壤中重金属的赋存形态是研究重金属环境污染特征及生物有效性的重要信息,重金属的赋存形态与其迁移能力密切相关,并进一步影响决定重金属在自然界的循环效应和生态毒性^[47]。图2是本研究中6种重金属的赋存形态百分比含量,其中Mn和Cd以弱酸提取态为比例最高的形态,分别为37%和42%。Pb的还原态为比例最高的形态,占31%。Ni、Cr和Zn则以残渣态的比例最高,分别为34%、36%和43%。

此外,能被生物直接利用或转化后利用的有效组分形态(弱酸提取态+可还原态+可氧化态)比例依次为Cd(84%)>Mn(80%)>Pb(73%)>Ni(66%)>Cr(64%)>Zn(57%)。可以看出,电解锰渣库周边土壤中的这6种重金属均以可迁移的有效组分形态为主,而主要存在于矿物晶格中难以被生物利用的残渣态比例较小(16%~43%)。研究区域高有效组分比例说明这一区域土壤重金属受母岩自然风化过程等地质因素影响有

限,而受到人为污染排放影响较大^[48]。

对比之前的研究,在受工矿企业影响较弱的普通耕地农田中,重金属则主要以残渣态存在(>60%)^[34,49]。因此,当土壤理化性质受到影响时,可还原态和可氧化态可向更易流动迁移且生物可利用率更高的弱酸提取态进行转化,从而引起进一步的环境危害^[50,51]。Cd是研究区域中生物有效组分占比最高的重金属,这与西南碳酸盐岩地区农田土壤及西南地区工矿区域附近土壤研究结果类似^[34,43,52,53]。由于Cd具有高生物毒性危害,高比例的生物有效组分会使其易于进入土壤溶液并被农作物吸收,是研究区环境生态危害风险最高的重金属元素。值得注意的是,Mn在距离电解锰渣库坝体最近的1~3号采样点的弱酸提取态和可氧化态的比例(84%~98%)远高于其他采样点,这说明坝体周边的土壤受到电解锰渣渗滤液影响明显,这些易于被生物吸收利用的有效组分可能随着环境因素的改变而迁移到更远的区域^[54]。

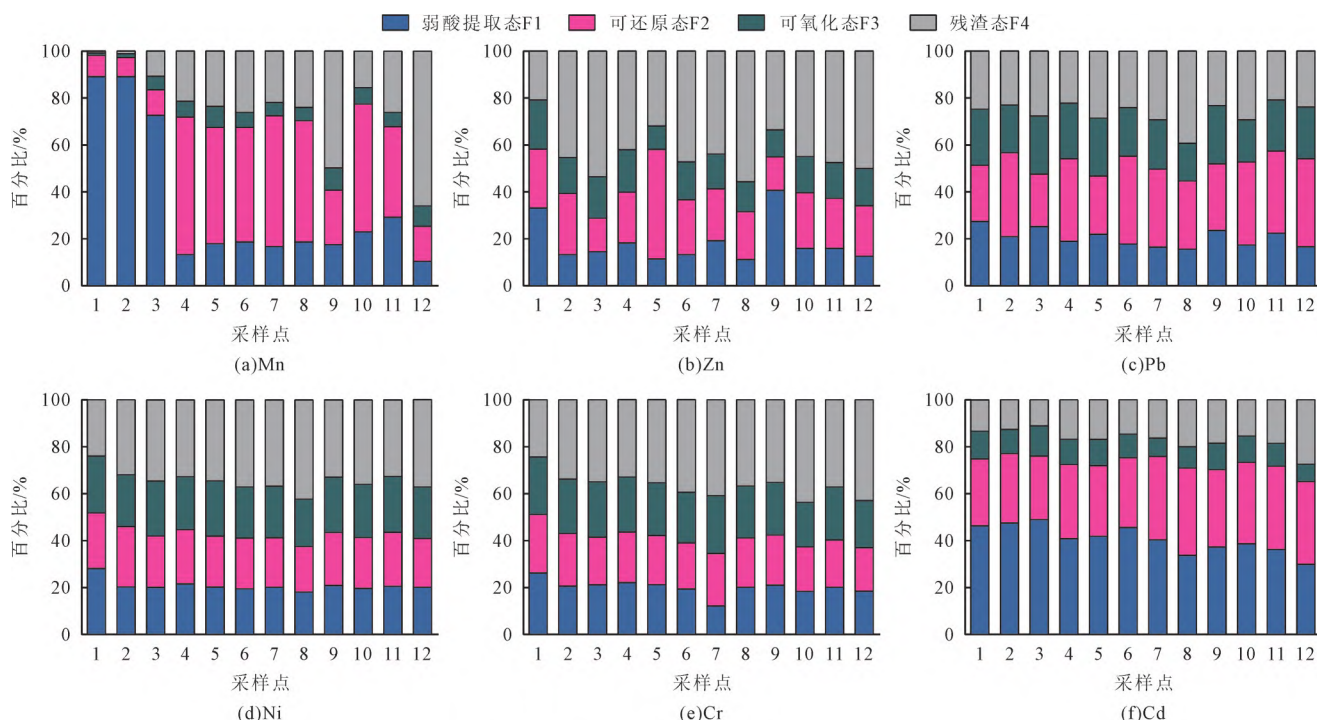


图2 研究区重金属赋存形态百分比含量
Fig.2 Distribution of heavy metal fractions in soils

采样区域属于典型的喀斯特山地地貌,土壤保水力差,而电解锰渣库的建设使用使得附近形成较大面积裸地,土壤易被雨水冲刷形成沟槽并进一步加剧水

土流失。本研究选取采样点中等高线较为密集的陡坡区域(图1中红色虚线所示),进一步讨论重金属赋存形态含量随距渣库坝体距离变化特征(图3)。

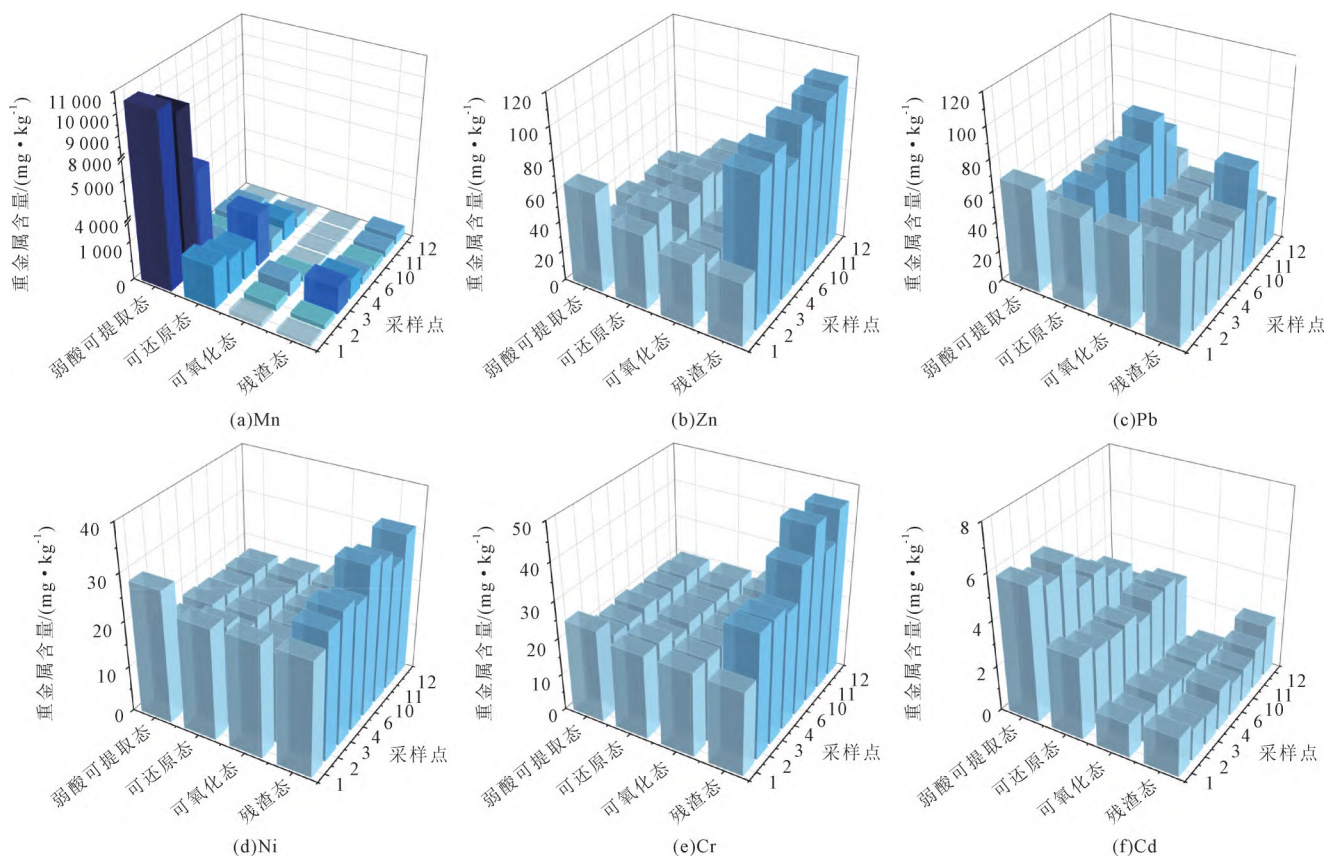


图3 研究区土壤中重金属赋存形态含量随距离变化特征
Fig.3 Variations of heavy metal speciation contents with the distance

可以看出,离电解锰渣库坝体越近,Mn和Cd的弱酸提取态含量显著增加($P<0.05$)。这可能是由于当土壤受到重金属污染后,外源重金属总量增加会使形态比例重新分配,外源重金属易转化为活性形态,使其含量增加^[32,51,55]。此外,Mn较易吸附在碳酸盐矿物表面并与 Ca^{2+} 等离子发生交换使得土壤中可交换态含量增加^[56]。另一方面,离电解锰渣库坝体位置越近,Cr和Cd的残渣态含量显著降低($P<0.05$)。该区域受传统耕作习惯影响,常使用畜禽粪便有机肥用于提高作物产量,Cr和Cd是施用有机肥造成外源重金属污染的重要元素^[57]。电解锰渣库的建设和使用使得土壤层次被扰动,而在距离渣库较远位置扰动较小,表层土壤积累的有机质含量可能较高。高有机质含量可能会加速有效态金属的老化过程继而增加结合态及残渣态含量^[58]。

2.3 土壤重金属含量空间分布特征

利用SPSS 17.0软件对重金属含量做正态分布检验,根据峰度、偏度和K-S检验来看,Mn、Cd、Zn、Pb

和Ni这5种重金属均为偏态分布,经过Box-Cox转换后基本复合正态分布。Cr含量不符合正态分布,不适合用Kriging空间插值法。根据数据分析结果,利用GS+9.0地统软件对预处理数据进行半方差函数分析,计算5种重金属的Kriging插值最优拟合模型参数。块金系数($C_0/(C_0+C)$)可以表示随机部分引起的空间变异性占总体变异的比,块金系数小于0.25说明变量有强烈的空间相关性;0.25~0.75为空间中强度相关;大于0.75为空间弱相关^[59,60]。根据拟合结果,Mn和Cd的块金系数为0.66~0.68。Zn、Pb和Ni的块金系数范围为0.38~0.61。说明在电解锰渣库周边土壤中,5种重金属都有中等强度的空间相关性,其中Mn和Cd受到人为活动污染等随机因素影响较大,而Zn、Pb和Ni受到外在因子(施肥、耕作种植、工业生产等)的影响稍弱^[61]。利用ArcGIS 10.2软件对模型参数进行普通Kriging插值,得到电解锰渣库周边土壤重金属含量空间分布(图4)。

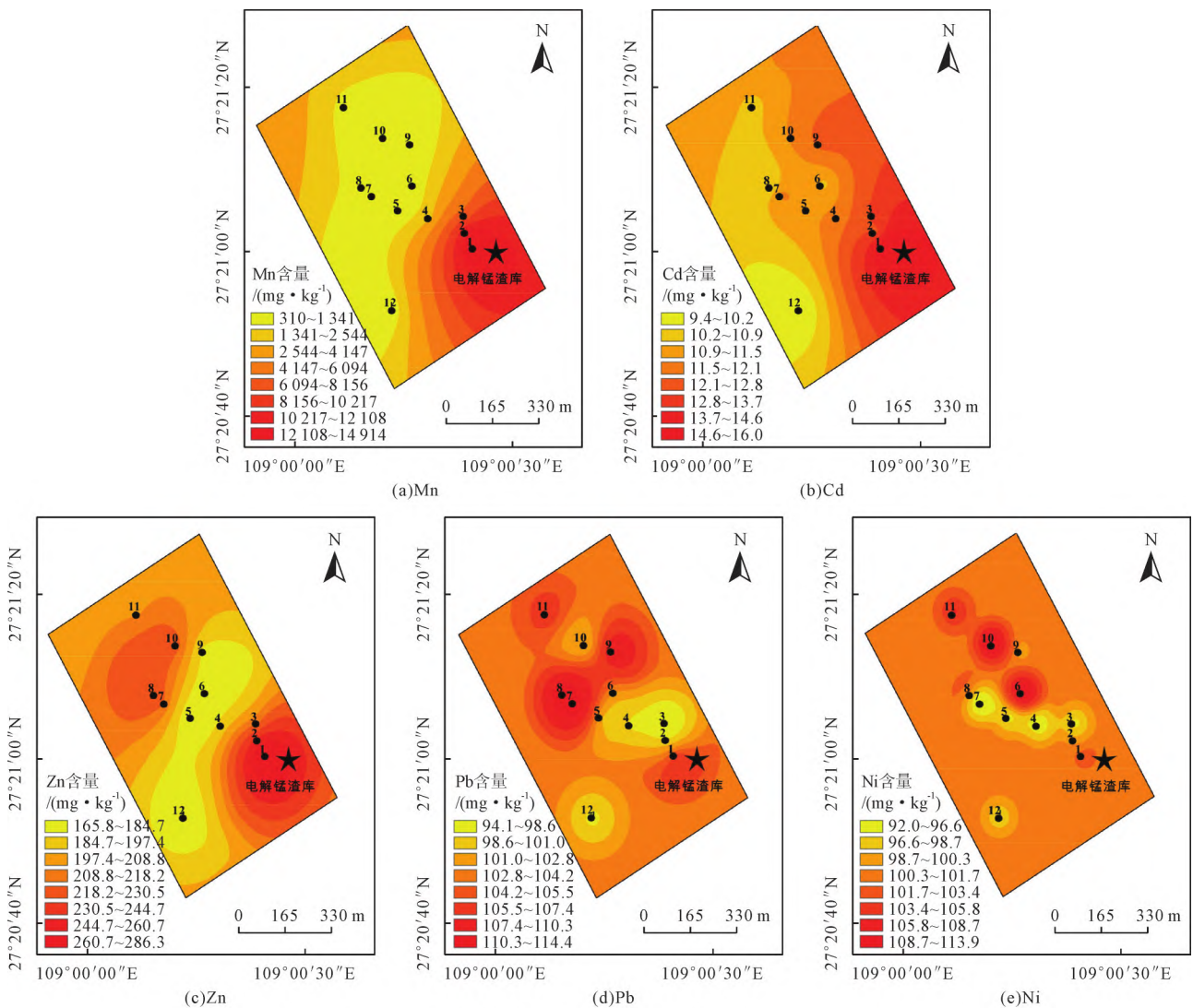


图4 研究区土壤重金属空间分布特征
Fig.4 Spatial distribution of soil metal contents in the study area

Mn和Cd含量的空间分布较为类似,总体呈东高西低的趋势,极大值均出现在电解锰渣库坝体附近,且Cd的高值范围分布更为宽泛。这说明电解锰渣的堆积存放对周边土壤中Mn和Cd的含量有较为显著的影响。Zn、Pb和Ni的分布总体呈现带状和岛状结合,具有局部聚集的分布特征。说明这些金属除了受到农业生产、工业生产等随机外在因素影响以外,还受到内在因素如土壤母质、土壤类型和地形气候等的影响。

2.4 土壤重金属来源分析

对本研究电解锰渣库周边土壤(1~11号采样点)重金属含量进行KMO检验和Bartlett's球形度检验,KMO检验系数 $0.627 > 0.5$,Bartlett's球形度检验 $P < 0.05$,表明数据适合进行主成分分析(PCA)。主成分分析提取到3个因子,其特征值(2.81、1.54和1.08)均大于1,累积贡献率为90.5%,即这三个主成分能较好地解释采样区域内土壤重金属元素的主要来源。图5为对应的各重金属的载荷散点图。

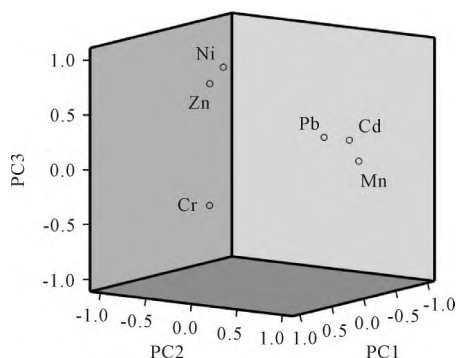


图5 研究区土壤重金属来源主成分分析
Fig.5 Sources of heavy metals by PCA

第一主成分PC1解释方差为46.8%,其中Mn、Cd和Pb在PC1上具有较高的正载荷,分别为0.936、0.856和0.849。这说明这3种重金属之间有显著正相关关系且来源相似。研究表明,电解锰渣及其渗滤液中Mn、Cd和Pb含量分别高达28 000~31 569 mg/kg、0.5~15 mg/kg和26.3~60.9 mg/kg^[16,24]。Cd和Pb是锰矿中主要伴生元素,锰矿冶炼和加工过程中产生的重金属粉尘可能通过大气沉降富集于土壤。电解锰渣库建设初期由于环保要求不高,电解锰渣中的重金属元素会随着地表水土流失向周围土壤中迁移聚积。因此推测PC1主要受电解锰渣库排放污染影响。

第二主成分PC2解释方差为25.6%,载荷较高的因子为Ni和Zn,分别为0.904和0.659。由于是植物生长必需的元素,Ni和Zn被广泛添加于农药和化肥中^[62,63]。电解锰渣库建设区原是多年的农业用地,因此土壤中会积累较多的Ni和Zn。此外,由于区域附近存在小型的冶炼电镀工厂,因工业生产、废渣倾倒在车辆轮胎磨损带来的相关排放均会对土壤中的Ni和

Zn含量造成影响^[64]。因此PC2主要反映农业活动和工业生产影响。

第三主成分PC3解释方差为18.0%,载荷较高的因子为Cr,其值为0.941。一般认为Cr主要受地质成因影响,受人类活动影响较小^[37,49]。本研究中的Cr含量仅略高与贵州土壤背景值(1.1倍),且未超过我国农用地土壤环境质量标准^[41]。因此,推测PC3主要受自然地质背景因素影响。

2.5 土壤重金属污染评价

2.5.1 次生相与原生相分布比值法

Mn、Cd和Pb 3种重金属呈重度污染,Ni呈中度污染,Cr和Zn为轻度污染。其中Mn在电解锰渣库周边土壤中(1~11号采样点)的RSP平均值±相对标准偏差为 (23.4 ± 45.3) ,远远超过重度污染的阈值($RSP > 3$),且呈现显著的分布差异。Mn在距离电解锰渣库最近的1~3号采样点的RSP值高达77,而在海拔位置较高且未受渣库直接影响的对照采样点(12)的RSP值则降低到仅为0.5。可见在靠近电解锰渣库坝体下方区域,Mn的次生相(即弱酸提取态+可还原态+可氧化态)百分比比例远高于原生相(即残渣态),化学活性和生物可利用性较强的次生相很可能随着地表径流及表层土壤的水土流失对该区域更大范围的生态环境造成严重的影响。Cd在整个电解锰渣库周边土壤中均呈重度污染情况($RSP = 3.9 \sim 8.1$),而在对照采样点呈中度污染。Pb达到重度污染的采样点占64%,仅在少数几个海拔稍高的位置呈中度污染情况,在对照采样点Pb仍然为重度污染。结合2.2节讨论可以看出,Mn、Cd和Pb受电解锰渣库污染影响较大。

2.5.2 地累积指数法

重金属平均 I_{geo} 降序依次为Cd(3.6)>Pb(2.0)>Ni(0.8)>Zn(0.7)>Mn(0.6)>Cr(-0.5),6种重金属污染程度在清洁至偏重污染范围,其中Cd和Pb分别达偏重度和中度污染,Ni、Zn和Mn为轻度污染,Cr为清洁。Cd达到偏重污染程度($I_{geo} \geq 3$)的采样点为100%,Pb达到中度污染($I_{geo} \geq 2$)的采样点为46%,Mn在1~3号采样点的 I_{geo} 范围为2.5~3.6,呈中度至偏重度污染积累,而其余 $I_{geo} < 0$ 为清洁的采样点占到55%。可以发现,电解锰渣库周边土壤中不同重金属污染程度相差较大,Cd污染最严重且普遍达到偏重污染程度,其次是Pb,普遍达到偏重度至中度污染,而Mn仅在距离渣库坝体较近的区域呈中度至偏重度污染。结合2.1节的讨论,贵州铜仁地区典型的喀斯特地貌带来的地质成因土壤高背景值以及锰矿区及电解锰渣库等主要人为污染源的影响,是造成本研究中Cd和Pb积累污染程度较为严重的主要原因。这与之前的研究结论类似,

例如, Li等^[11]发现在锰矿区周围Cd、Ni、Pb和Zn的累积污染程度较高。余高等^[9]发现贵州铜仁锰矿区周边农田中Mn和Zn分别为偏重污染($I_{geo}=3.3$)和偏中度污染($I_{geo}=1.6$)。孙杰等^[65]报道广西锰矿区土壤中Cd为严重污染, Cr为轻度污染, 而Mn的污染程度差异较大。

2.5.3 潜在生态风险指数法

从金属种类来看, Cd的 E_r^i 平均值(547.6)远大于其他金属, 呈极强生态风险, Pb为中等风险($E_r^i=30.5$), 其余4种重金属(Ni、Mn、Zn和Cr)均呈轻微生态风险等级。整个采样区域土壤潜在生态风险指数(PER)均值为600.9, 属最高风险等级(很强), 其中Cd、Pb和Ni对PER贡献比例分别为91.1%、5.2%和2.2%。

从各个采样点来看, Cd在所有采样点中 E_r^i 值均大于150, 达到极强生态风险的采样点比例为100%。Pb在所有采样点中均为轻微-中等生态风险, 其中达到中等生态风险的采样点比例为46%。Mn在靠近电解锰渣库坝体的1~3采样点 E_r^i 值范围为8.8~18.8, 大幅高于其余采样点的风险程度($E_r^i=0.4\sim 2.9$), 但均属于轻微生态风险。从各个采样点的PER值来看, 所有采样点均属于最高风险等级($PER\geq 150$), 这主要是由Cd的高风险值贡献。排除Cd的污染影响后, 其余重金属影响下的PER值均为轻微污染风险($RI\leq 50$)。因此, Cd是电解锰渣库周围土壤中毒性最高、影响范围最广的重金属, 易对当地人群和生态系统造成健康危害, 应在生态修复综合治理中重点关注。

3 结论

贵州省铜仁市玉屏侗族自治县蔡溪村公共电解锰渣库周边土壤重金属含量平均值从高到低依次为Mn>Zn>Pb>Ni>Cr>Cd。Mn平均含量为3 828 mg/kg, 超过贵州土壤背景值4.8倍。Pb和Cd的平均含量是国标(GB 15618-2018)中风险筛选值的3.1和40.2倍。电解锰渣库周边土壤中的6种重金属均以可迁移的酸溶态为主, 残渣态比例范围为16%~43%。其中Mn和Cd以弱酸提取态为比例最高的形态。Pb的还原态为比例最高。Ni、Cr和Zn则以残渣态的比例最高。进一步讨论重金属赋存形态含量随距渣库中心位置距离变化特征, 发现离电解锰渣库坝体越近, Mn和Cd的弱酸提取态含量显著增加($P<0.05$); 而离电解锰渣库坝体位置越近, Cr和Cd的残渣态含量显著降低($P<0.05$)。

由普通Kriging插值法, 发现电解锰渣库周边土壤中Mn、Cd、Zn、Pb和Ni这5种重金属具有中等强度的空间相关性, 其中Mn和Cd受到人为活动污染等影

响较大, 且空间分布较为类似, 总体呈东高西低的趋势, 极大值出现在电解锰渣库坝体附近。主成分分析进一步解析土壤重金属来源, Mn、Cd和Pb主要受电解锰渣库排放污染影响; Ni和Zn主要来源于附近农业活动和工业生产; Cr主要受地质背景影响。

RSP污染评价结果表明Mn、Cd和Pb呈重度污染。 I_{geo} 评价结果表明Cd和Pb分别达偏重度和中度污染。PER污染评价结果表明整个采样区域土壤潜在生态风险指数属于最高风险等级(很强), 其中Cd的贡献比例最高(91%)。

[参考文献]

- [1] 高红, 何莉莉, 岳波, 等. 中国西南地区电解锰渣特性分析及影响因素研究[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(1): 280-289.
Gao Hong, He Lili, Yue Bo, et al. Analysis of electrolytic manganese slag characteristics and study of influencing factors in southwest China[J]. Journal of Safety and Environment, 2024, 24(1): 280-289.
- [2] 吴建锋, 宋谋胜, 徐晓虹, 等. 电解锰渣的综合利用进展与研究展望[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2645-2652.
Wu Jianfeng, Song Mousheng, Xu Xiaohong, et al. Prospects and advances of comprehensive utilization of electrolytic manganese residue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(7): 2645-2652.
- [3] 詹海青, 张丽云. 安全环保新政下的中国锰矿生产现状[J]. 中国锰业, 2019, 37(2): 3-8.
Zhan Haiqing, Zhang Liyun. Present situation of manganese mine production under a new policy of safety and environmental protection[J]. China Manganese Industry, 2019, 37(2): 3-8.
- [4] He S C, Jiang D Y, Hong M H, et al. Hazard-free treatment and resource utilisation of electrolytic manganese residue: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 306: 127224.
- [5] Zhang R R, Ma X T, Shen X X, et al. Life cycle assessment of electrolytic manganese metal production[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 253: 119951.
- [6] 周长波, 何捷, 孟俊利, 等. 电解锰废渣综合利用研究进展[J]. 环境科学研究, 2010, 23(8): 1044-1048.
Zhou Changbo, He Jie, Meng Junli, et al. Advances in comprehensive utilization of electrolytic manganese slag[J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(8): 1044-1048.
- [7] Zhang Y T, Dan Z G, He X Y, et al. Mn bio-dissolution from low-grade MnO₂ ore and simultaneous Fe precipitation in presence of waste electrolytic manganese anolyte as nitrogen source and iron scavenger[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 158: 182-191.
- [8] Shu J C, Wu H P, Liu R L, et al. Simultaneous stabilization/solidification of Mn²⁺ and NH₄⁺-N from electrolytic manganese residue using MgO and different phosphate resource[J].

- Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 148: 220–227.
- [9] Shu J C, Wu H P, Chen M J, et al. Simultaneous optimizing removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using chemical equilibrium model[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 172: 273–280.
- [10] Zhang Y L, Liu X M, Xu Y T, et al. Preparation of road base material by utilizing electrolytic manganese residue based on Si–Al structure: mechanical properties and Mn^{2+} stabilization/solidification characterization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122188.
- [11] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. The Science of the Total Environment, 2014, 468/469: 843–853.
- [12] Zhang X W, Yang L S, Li Y H, et al. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(4): 2261–2273.
- [13] Zukowska J, Biziuk M. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(2): R21–R29.
- [14] Briffa J, Sinagra E, Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans[J]. Heliyon, 2020, 6(9): e04691.
- [15] 李金城, 尹仁湛, 罗亚平, 等. 广西大新锰矿区土壤重金属污染评价[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 183–185.
Li Jincheng, Yin Renzhan, Luo Yaping, et al. Assessment of heavy metal contamination of soils in Daxin manganese mine, Guangxi[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(7): 183–185.
- [16] 陆凤, 陈森, 陈兰兰. 贵州松桃某电解锰企业锰渣重金属污染特征及对植物生长的毒性效应[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(5): 124–129.
Lu Feng, Chen Miao, Chen Lanlan. Characteristics of heavy metal pollution in manganese residues of electrolytic manganese in Songtao, Guizhou and its toxic effects on plant growth[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(5): 124–129.
- [17] 祝滔, 江长胜, 郝庆菊, 等. 重庆秀山锰矿区土壤和植物锰污染调查与评价[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(9): 167–172.
Zhu Tao, Jiang Changsheng, Hao Qingju, et al. Investigation and assessment of contaminated soils and plants by Mn in manganese mining area in Xiushan autonomous county of Chongqing[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(9): 167–172.
- [18] 黄小娟, 江长胜, 郝庆菊. 重庆溶溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征[J]. 生态学报, 2014, 34(15): 4201–4211.
Huang Xiaojuan, Jiang Changsheng, Hao Qingju. Assessment of heavy metal pollutions in soils and bioaccumulation of heavy metals by plants in Rongxi Manganese mineland of Chongqing[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(15): 4201–4211.
- [19] 余高, 陈芬, 张晓东, 等. 锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价[J]. 环境科学, 2023, 44(8): 4416–4428.
Yu Gao, Chen Fen, Zhang Xiaodong, et al. Pollution characteristics, source analysis, and risk assessment of heavy metals in the surrounding farmlands of manganese mining area [J]. Environmental Science, 2023, 44(8): 4416–4428.
- [20] 蒋宗宏, 陆凤, 马先杰, 等. 贵州铜仁典型锰矿区土壤及蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2): 293–300.
Jiang Zonghong, Lu Feng, Ma Xianjie, et al. Characteristics and health risk assessments of heavy metals in soils and vegetables in manganese mining areas in Tongren County, Guizhou Province, China[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2020, 37(2): 293–300.
- [21] 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 等. 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 975–984.
Huang Zhongting, Yi Shengwei, Chen Beibei, et al. Pollution properties and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils and crops around a typical manganese mining area[J]. Environmental Science, 2022, 43(2): 975–984.
- [22] 唐文杰, 黄江波, 余谦, 等. 锰矿区农作物重金属含量及健康风险评价[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(S1): 464–468.
Tang Wenjie, Huang Jiangbo, Yu Qian, et al. Analysis on the content of heavy metal in the food crops and assessment on human health risk of manganese mine[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(S1): 464–468.
- [23] 黄晓燕, 马祖陆. 湘潭锰矿区蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J]. 广西科学院学报, 2017, 33(2): 119–126.
Huang Xiaoyan, Ma Zulu. Heavy metal pollution features in vegetable and health risk assessment in Xiangtan manganese mine, Hunan[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2017, 33(2): 119–126.
- [24] 任军, 石遥, 刘方, 等. 贵州锰矿废渣堆场重金属污染风险评价及草本植物重金属吸收特征[J]. 草业学报, 2021, 30(8): 86–97.
Ren Jun, Shi Yao, Liu Fang, et al. An assessment of heavy metal absorption patterns in herbaceous plants and pollution risks in manganese mining areas in Guizhou Province[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2021, 30(8): 86–97.
- [25] 杨爱江, 吴维, 袁旭, 等. 电解锰废渣重金属对周边农田土壤的污染及模拟酸雨作用下的溶出特性[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(3): 190–193.

- Yang Aijiang, Wu Wei, Yuan Xu, et al. Pollution of heavy metals in the soils around electrolytic manganese residue and dissolving out characteristics of heavy metals in waste residues in simulated acid rain[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2012,40(3):190-193.
- [26] 罗宝利,薛希仕,杨晓红. 电解锰渣库周边土壤重金属污染调查与防控策略探讨[J]. *广州化工*, 2022,50(13):139-141. Luo Baoli, Xue Xishi, Yang Xiaohong. Investigation and discussion of prevention and control strategy of heavy metal pollution in soil around electrolytic manganese slag reservoir [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022,50(13):139-141.
- [27] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content[J]. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 2000,2(3):228-233.
- [28] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008,152(2):330-341.
- [29] Bakircioglu D, Kurtulus Y B, Ibar H. Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011,175(1/2/3/4):303-314.
- [30] Ferri R, Hashim D, Smith D R, et al. Metal contamination of home garden soils and cultivated vegetables in the province of Brescia, Italy: implications for human exposure[J]. *The Science of the Total Environment*, 2015,518/519:507-517.
- [31] 孙境蔚,于瑞莲,胡恭任,等. 应用铅铋同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析[J]. *环境科学*, 2017,38(4):1566-1575. Sun Jingwei, Yu Ruilian, Hu Gongren, et al. Assessment of heavy metal pollution and tracing sources by Pb & Sr isotope in the soil profile of woodland in Quanzhou[J]. *Environmental Science*, 2017,38(4):1566-1575.
- [32] 陈江军,刘波,蔡烈刚,等. 基于多种方法的土壤重金属污染风险评价对比:以江汉平原典型场区为例[J]. *水文地质工程地质*, 2018,45(6):164-172. Chen Jiangjun, Liu Bo, Cai Liegang, et al. Comparison of risk assessment based on the various methods of heavy metals in soil: a case study for the typical field areas in the Jianghan Plain[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2018,45(6):164-172.
- [33] 汪进,韩智勇,冯燕,等. 成都市工业区绿地土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2021,30(9):1923-1932. Wang Jin, Han Zhiyong, Feng Yan, et al. Morphological distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metal in the green soil of industrial zone in Chengdu [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021,30(9):1923-1932.
- [34] 张富贵,彭敏,王惠艳,等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. *环境科学*, 2020,41(9):4197-4209. Zhang Fugui, Peng Min, Wang Huiyan, et al. Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals[J]. *Environmental Science*, 2020,41(9):4197-4209.
- [35] 何溱,李婷,骆虹伶,等. 地球化学元素高背景农作区土壤剖面重金属来源解析及污染评价[J]. *环境化学*, 2023,42(12):4253-4263. He Qin, Li Ting, Luo Hongling, et al. Source identification and pollution assessment of heavy metals in soil profile of agricultural area with high background of geochemical elements[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(12): 4253 - 4263.
- [36] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control—a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980,14(8):975-1001.
- [37] 李如忠,刘宇昊,黄言欢,等. 铜陵某废弃硫铁矿矿区土壤重金属污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2024,45(1):407-416. Li Ruzhong, Liu Yuhao, Huang Yanhuan, et al. Contamination characteristics and source apportionment of soil heavy metals in an abandoned pyrite mining area of Tongling City, China[J]. *Environmental Science*, 2024,45(1):407-416.
- [38] 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. China National Environmental Monitoring Centre. Background Values of Soil Elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [39] 张扣扣,贺婧,钟艳霞,等. 基于GIS对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析[J]. *环境科学*, 2022,43(11):5192-5204. Zhang Koukou, He Jing, Zhong Yanxia, et al. Identification of soil heavy metal sources around a copper-silver mining area in Ningxia based on GIS[J]. *Environmental Science*, 2022,43(11):5192-5204.
- [40] GB 36600-2018, 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. GB 36600-2018, Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Development Land[S].
- [41] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. GB 15618-2018, Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land[S].
- [42] 罗慧,刘秀明,王世杰,等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤Cd污染特征及来源[J]. *生态学杂志*, 2018,37(5):1538-1544.

- Luo Hui, Liu Xiuming, Wang Shijie, et al. Pollution characteristics and sources of cadmium in soils of the karst area in South China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(5): 1538-1544.
- [43] 马宏宏,彭敏,刘飞,等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020,41(1):449-459.
- Ma Honghong, Peng Min, Liu Fei, et al. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2020, 41(1): 449-459.
- [44] 奚小环,侯青叶,杨忠芳,等. 基于大数据的中国土壤背景值与基准值及其变化特征研究:写在《中国土壤地球化学参数》出版之际[J]. 物探与化探, 2021,45(5):1095-1108.
- Xi Xiaohuan, Hou Qingye, Yang Zhongfang, et al. Big data based studies of the variation features of Chinese soil's background value versus reference value: a paper written on the occasion of Soil Geochemical Parameters of China's publication[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2021,45(5):1095-1108.
- [45] 何腾兵,董玲玲,李广枝,等. 喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤主要重金属含量差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2008,27(1):188-193.
- He Tengbing, Dong Lingling, Li Guangzhi, et al. Differences of heavy metal contents in soils derived from different parent materials/rocks in karst mountain area[J]. Journal of Agro-environment Science, 2008,27(1):188-193.
- [46] 唐启琳,刘秀明,刘方,等. 贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价[J]. 环境科学, 2019,40(10):4628-4636.
- Tang Qilin, Liu Xiuming, Liu Fang, et al. Cd accumulation and risk assessment for arable soils in the Karst Region of northern Luodian, Guizhou[J]. Environmental Science, 2019, 40(10):4628-4636.
- [47] Adamo P, Iavazzo P, Albanese S, et al. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2014,500/501:11-22.
- [48] Kong X Y, Liu T, Yu Z H, et al. Heavy metal bioaccumulation in rice from a high geological background area in Guizhou Province, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018,15(10):2281.
- [49] 周亚龙,杨志斌,王乔林,等. 雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析[J]. 环境科学, 2021,42(4):2003-2015.
- Zhou Yalong, Yang Zhibin, Wang Qiaolin, et al. Potential ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in soil-crop system in Xiong'an new district[J]. Environmental Science, 2021,42(4):2003-2015.
- [50] 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.
- Zhong Xiaolan, Zhou Shenglu, Huang Mingli, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009,18(4):1266-1273.
- [51] 曹勤英,黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. 生态科学, 2017,36(6):222-232.
- Cao Qinying, Huang Zhihong. Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors[J]. Ecological Science, 2017,36(6):222-232.
- [52] 粟银,袁兴中,曾光明,等. 硫酸锰渣污染土壤中重金属的形态分布及生物活性[J]. 化工环保, 2009,29(4):300-303.
- Su Yin, Yuan Xingzhong, Zeng Guangming, et al. Speciation distribution and biological activity of heavy metals in manganese sulphate residue-polluted soil[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009,29(4):300-303.
- [53] 范明毅,杨皓,黄先飞,等. 典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J]. 中国环境科学, 2016,36(8):2425-2436.
- Fan Mingyi, Yang Hao, Huang Xianfei, et al. Chemical forms and risk assessment of heavy metals in soils around a typical coal-fired power plant located in the mountainous area[J]. China Environmental Science, 2016,36(8):2425-2436.
- [54] 党志,姚谦,李晓飞,等. 矿区土壤中重金属形态分布的地球化学机制[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020,39(1):1-11.
- Dang Zhi, Yao Qian, Li Xiaofei, et al. Geochemical constraints on heavy metal speciation and distribution in contaminated soils of mining areas[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020,39(1):1-11.
- [55] Nyamangara J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 1998,69(2):135-141.
- [56] 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 Yanxin, Feng Jinguo, Tang Lei, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun Reservoir upstream[J]. Environmental Science, 2012,33(5):1707-1717.
- [57] 穆虹宇,庄重,李彦明,等. 我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析[J]. 环境科学, 2020,41(2):986-996.
- Mu Hongyu, Zhuang Zhong, Li Yanming, et al. Heavy metal contents in animal manure in China and the related soil accumulation risks[J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 986-996.
- [58] 郑顺安,郑向群,李晓辰,等. 外源Cr(III)在我国22种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2):698-704.

- Zheng Shun'an, Zheng Xiangqun, Li Xiaochen, et al. Aging process of Cr(III) in 22 typical soils of China and influence factors analysis[J]. *Environmental Science*, 2013,34(2):698-704.
- [59] 张小敏,张秀英,钟太洋,等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. *环境科学*, 2014,35(2):692-703.
- Zhang Xiaomin, Zhang Xiuying, Zhong Taiyang, et al. Spatial distribution and accumulation of heavy metal in arable land soil of China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2): 692-703.
- [60] 韩君,徐应明,温兆飞,等. 重庆某废弃电镀工业园农田土壤重金属污染调查与生态风险评价[J]. *环境化学*, 2014,33(3):432-439.
- Han Jun, Xu Yingming, Wen Zhaofei, et al. Investigation and ecological risk assessment of heavy metal pollution in agriculture soil of an abandoned electroplating industrial park of Chongqing, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2014,33(3):432-439.
- [61] 何博,赵慧,王铁宇,等. 典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价[J]. *环境科学*, 2019,40(6):2869-2876.
- He Bo, Zhao Hui, Wang Tieyu, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soils from a typical urbanized area[J]. *Environmental Science*, 2019,40(6):2869-2876.
- [62] 陈雅丽,翁莉萍,马杰,等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2019,38(10):2219-2238.
- Chen Yali, Weng Liping, Ma Jie, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2019,38(10):2219-2238.
- [63] Li S Y, Jia Z M. Heavy metals in soils from a representative rapidly developing megacity (SW China): levels, source identification and apportionment[J]. *CATENA*, 2018, 163: 414-423.
- [64] 卢鑫,胡文友,黄标,等. 基于UNMIX模型的矿区周边农田土壤重金属源解析[J]. *环境科学*, 2018,39(3):1421-1429.
- Lu Xin, Hu Wenyu, Huang Biao, et al. Source apportionment of heavy metals in farmland soils around mining area based on UNMIX model[J]. *Environmental Science*, 2018,39(3):1421-1429.
- [65] 孙杰,刘骏龙,胡晶晶,等. 广西锰矿区土壤重金属垂直分布和赋存形态分析[J]. *中南民族大学学报:自然科学版*, 2016,35(1):12-16.
- Sun Jie, Liu Junlong, Hu Jingjing, et al. Analysis of the vertical distribution and speciation of heavy metals in soils from manganese mine area in Guangxi[J]. *Journal of South-Central University for Nationalities: Natural Science Edition*, 2016,35(1):12-16.