

# 贵州省丹寨县某铅锌矿区土壤重金属污染生态风险评价

高月<sup>1</sup> 孙荣国<sup>1,2\*</sup> 叶彩<sup>1</sup> 刘朝淑<sup>1</sup> 代光倩<sup>1</sup> 范丽<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550025; <sup>2</sup>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 550081)

**摘要** 对贵州省丹寨县某铅锌矿及周边土壤重金属污染进行调查, 分析了铅锌矿区土壤中 6 种重金属的总量和形态, 用潜在生态指数法、次生相与原生相比值法对重金属的生态风险进行评价。结果表明 0~10 cm 土壤中 Pb、Zn、Mn、Cu、Hg 和 Cd 含量是贵州土壤背景值的 5.69、3.91、0.80、0.58、9.64 和 1.50 倍。与《土壤环境质量农田用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15168—2018) 相比, 尾矿堆积区土壤中 Pb、Zn 和 Cd 含量均高于风险筛选值; 10~20 cm 土壤中 Pb、Zn、Hg 和 Cd 含量高于贵州省土壤重金属背景值, 尾矿堆积区、尾矿堆积区的农田和尾矿附近河流区下游土壤中 Zn 和 Cd 含量超过风险筛选值。形态分布主要以残渣态为主, 可交换态以 Exc-Pb 占比最高(20.9%); 碳酸盐结合态以 CARB-Zn 占比最高(26.2%); 铁锰氧化物结合态以 RED-Mn 占比最高(31.8%); 有机结合态以 OM-Mn 占比最高(48.7%)。生物可利用态表现为 Zn>Pb>Hg>Cd>Cu>Mn, 潜在生物可利用态表现为 Mn>Pb>Cd>Hg>Zn>Cu。潜在生态指数评价表明, 尾矿堆积区的农田、尾矿堆积区下游村寨和尾矿附近河流区下游的单项潜在生态风险处于高生态风险等级, Hg 对潜在生态危害指数的贡献率达 60.9%; 次生相与原生相比值法评价显示, 土壤中 Mn 和 Cd 的生态风险最大。

**关键词** 铅锌矿区; 重金属; 土壤污染; 风险评价

**Ecological risk assessment of heavy metal pollution in soil of a lead-zinc mine area in Danzhai County, Guizhou Province, China.** GAO Yue<sup>1</sup>, SUN Rong-guo<sup>1,2\*</sup>, YE Cai<sup>1</sup>, LIU Chao-shu<sup>1</sup>, DAI Guang-qian<sup>1</sup>, FAN Li<sup>1</sup> (<sup>1</sup>School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

**Abstract:** The ecological risks of heavy metals (Pb, Zn, Mn, Cu, Hg, and Cd) in soil were evaluated in a lead-zinc mine area located in Danzhai County, Guizhou Province, China. We analyzed concentrations and chemical species of heavy metals and assessed ecological risk using potential ecological risk index (RI) and the ratio of secondary phase to primary phase. The results showed that concentrations of Pb, Zn, Mn, Cu, Hg, and Cd in 0–10 cm soil layer were 5.69, 3.91, 0.80, 0.58, 9.64 and 1.50 times higher than background values of Guizhou Province, respectively. Compared with the risk screening values of heavy metals in Risk Control Standard for Soil Contamination of Agriculture Land in China (GB 15168–2018), concentrations of Pb, Zn and Cd were high in the tailings accumulation area. For 10–20 cm soil layer, concentrations of Pb, Zn, Hg, and Cd were higher than the background values of Guizhou Province. The concentrations of Zn and Cd exceeded the risk screening value of heavy metals in the tailings accumulation area, the cropland in the tailings accumulation area, and the downstream of the river near the tailings. Residual fraction was the predominant species for all heavy metals. Exc-Pb

贵州省科技厅联合基金(黔科合 LH 字[2017]7334)、贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY[2016]135)资助。

收稿日期: 2019-06-07; 接受日期: 2019-12-09. © 2020 China Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

\* 通讯作者 E-mail: sunrongguo88@163.com

(20.9%), CARB-Zn (26.2%), RED-Mn (31.8%) and OM-Mn (48.7%) accounted for the highest proportion in the exchangeable fraction, carbonate bound fraction, iron-manganese bound fraction and oxide bound fraction, respectively. The bioavailability of heavy metals was characterized by the order of Zn>Pb>Hg>Cd>Cu>Mn. The potential bioavailability heavy metals was characterized by the order of Mn>Pb>Cd>Hg>Zn>Cu. Results of potential ecological index assessment showed that there were high ecological risk in the cropland in tailings accumulation area, village of downstream of the tailings accumulation area and the downstream of the river near the tailings. Contribution rate of Hg to the potential ecological hazard index was 60.9%. Soil Mn and Cd had the greatest ecological risk as indicated by the ratio of secondary phase to primary phase.

**Key words:** lead-zinc mine area; heavy metal; soil contamination; risk assessment.

近年来,矿产资源的开采给环境带来了严峻的土壤重金属铅(Pb)、锌(Zn)、锰(Mn)、铜(Cu)、汞(Hg)和镉(Cd)污染问题。铅锌矿采选和冶炼期间会排放出大量废气、废水以及未做任何环保处理随意堆放的尾矿(Zhao *et al.* 2015; Meena *et al.* 2016; 吴劲楠等, 2018),与一般的重金属污染场地不同,铅锌尾矿库中含铅、锌等重金属的废弃尾矿量巨大,因选洗矿酸性废水的排放及矿区集雨特性,易致大量重金属滤出,并通过尾矿坝溢洪道进入矿区地表径流,污染下游水体和土壤,影响农作物质量和产量,并危害到人体健康(梅凡民等, 2012; 张厦等, 2017; 梁雅雅等, 2018)。因此,有必要对铅锌尾矿库周边土壤重金属的污染程度进行评价。

对科索沃地区某铅锌矿周边土壤进行研究,发现土壤中Pb、Cd、Sb、As、Cu、Ag、Zn和Hg等多种重金属含量为欧洲平均值的19.60、10.70、3.83、4.29、3.23、1.63、4.62和5.00倍,致使重金属含量升高的主要原因是受铅锌冶炼的影响(Šajn *et al.* 2013);韩国某铅锌冶炼厂的粉尘经沉降逸散沉积在地表,使附近的农田土壤受到了污染(Kang *et al.* 2019);伊朗科曼莎省农田土壤中的Ni平均含量为131 mg·kg<sup>-1</sup>,地累积指数达3.50,评价为强富集(Doabi *et al.* 2018)。目前,我国土壤重金属污染问题日益突出,也出现一些相关报道。采用内梅罗综合污染指数法、潜在生态污染指数法和模糊综合评价法对广东省某铅锌矿尾矿库周边农田土壤重金属污染状况进行评估,发现农田土壤受到多种重金属复合污染,其中Cd污染最为严重(梁雅雅等, 2019)。湖北省襄阳市电子厂周边土壤中的Cr、Cd的平均含量分别为371、4.24 mg·kg<sup>-1</sup>,明显超出中国土壤环境质量标准(Wei *et al.* 2018)。针对贵州省丹寨县汞矿区周边土壤污染已有研究(苏连文等, 2010),但有关丹寨县铅锌矿区周边土壤重金属污染特征及风

险目前仍未知。由于此铅锌矿仍在进行开采和冶炼活动,因此,对铅锌矿区土壤重金属的污染特征及风险进行评价十分关键。

为此,本研究以贵州省丹寨县某铅锌矿区及周边土壤为研究对象,测定了其中6种重金属(Pb、Zn、Mn、Cu、Hg和Cd)的含量、形态及土壤理化性质(pH、阳离子交换量、有机质),分别采用潜在生态危害指数法和次生相与原生相比值法从重金属总量和形态的角度对矿区土壤重金属污染状况进行评价,结果可为铅锌矿区土壤重金属污染防治提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区为贵州省丹寨县兴仁镇某铅锌矿区(图1)。该矿于2005年至今仍进行开采及冶炼活动。结合铅锌矿区地形和水流方向等实际情况,以及土地利用方式,共采集6个点。各研究地点坐标及土壤理化性质如表1所示,其中,S1位于尾矿堆积区上游,是当地农业养殖区域,S2为尾矿堆积区,S3为尾矿堆积区的农田,S4和S5为尾矿堆积区下游村寨,S6为尾矿附近河流区下游。

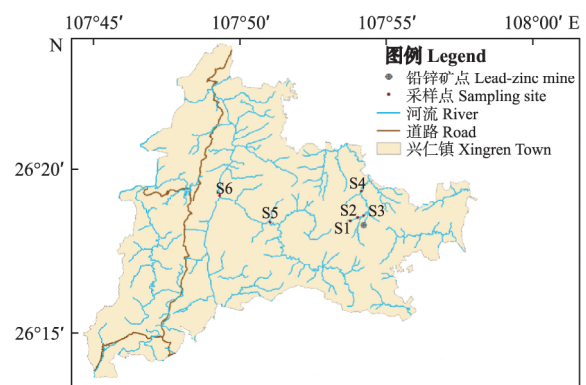


图1 采样点位置

Fig.1 Location of the sampling sites

表 1 土壤的理化性质

Table 1 The physical and chemical properties of the soil

采样点 Sampling sites	坐标 Coordinate	pH	CEC ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	有机质 Organic matter (%)
S1	26.30675°E, 107.89658°N	5.16±0.19	6.17±1.21	2.67
S2	26.30850°E, 107.90075°N	5.42±0.09	4.79±0.98	1.58
S3	26.30925°E, 107.90402°N	5.81±0.11	20.10±3.14	3.88
S4	26.32222°E, 107.90300°N	6.87±0.04	4.71±0.59	1.65
S5	26.30597°E, 107.85088°N	7.36±0.05	10.07±0.76	2.07
S6	26.31994°E, 107.82202°N	7.21±0.07	7.43±1.34	2.96

## 1.2 土壤样品采集与处理

利用 ZYA-10F 直压式半圆槽取土钻,采用梅花点法(鲍士旦 2000)在 2019 年 1 月于采样点采集上层(0~10 cm)及亚表层(10~20 cm)土壤 24 h 内带回实验室自然风干、剔除砂砾和植物根系,研磨过 200 目筛待测。Pb、Zn、Mn、Cu、Hg 和 Cd 总量用  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}_2$  湿法消解,原子吸收法测定(仪器型号为北京北分瑞利 WFX-210),Hg 用 50%(V/V)王水浸提,原子荧光法测定(仪器型号为北京海光 AFS-230E),形态采用 Tessier 五步法(Tessier *et al.*, 1979)分级提取可交换态(EXC-)、碳酸盐结合态(CARB-)、铁锰氧化物结合态(RED-)、有机结合态(OM-)和残渣态(RES-)。5 种形态质量之和与消解法测得的总量较为接近,最大偏差为 10%。总量分析采用国家标准土壤样品 GSS-25 进行质量控制,样品测定过程中采用 20% 平行样和流程空白,回收率为 81%~128%。pH 采用电位计法(水土质量比为 2.5:1)测定(鲍士旦 2000);有机质采用重铬酸钾-外加热法(鲍士旦 2000)测定;根据中华人民共和国国家环境保护标准(HJ 889—2017),采用三氧化六氨合钴-分光光度法测定阳离子交换量(CEC)。

表 2 潜在生态风险指数与生态危害程度关系

Table 2 Relationship between degree of pollution and indices of potential ecological assessment

指数 Index	项目 Project	生态风险等级 Ecological risk level				
$E_r^i$	系数范围 Coefficient range	<40	40~80	80~160	160~320	>320
	污染程度 Pollution degree	轻微 Slight	中等 Medium	强 Strong	很强 Very strong	极强 Extremely strong
RI	指数范围 Index range	<150	150~300	300~600	>600	
	污染程度 Pollution degree	轻微 Slight	中等 Medium	强 Strong	很强 Very strong	

## 1.3 评价方法

分别采用潜在生态指数(RI)法和次生相与原生相比值法对重金属污染风险进行评估。潜在生态指数法能反映复合重金属污染土壤的潜在危害,可分析不同重金属的贡献大小、不同地理空间的差异等因素(Sundaray *et al.*, 2011),其计算公式见式(1)~(3)(袁志勇等 2015):

$$C_r^i = C_{\text{实测}}^i / C_0^i \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_{\text{实测}}^i / C_0^i \quad (3)$$

式中,  $C_r^i$  为某重金属污染系数;  $C_{\text{实测}}^i$  为某重金属的实测含量;  $C_0^i$  为某重金属的背景值,采用贵州省土壤重金属背景值为参比值,即 Pb、Zn、Mn、Cu、Cd、Hg 的含量分别为 35.2、99.5、794、32.0、0.66、0.11  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (国家环境保护总局,1990);  $T_r^i$  和  $E_r^i$  为某重金属的毒性响应系数和潜在生态危害指数; RI 为潜在危害生态指数。Pb、Zn、Mn、Cu、Cd 和 Hg 的毒性响应参数分别为 5.00、1.00、1.00、5.00、30 和 40(Guo *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2014),潜在生态风险分级标准(熊秋林等 2017)见表 2。

沉积物地质学上将残渣态金属称为原生地球化学相,残渣态主要存在于原生的矿物晶格中几乎不发生迁移和转化;可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态称为次生地球化学相,在环境中可发生转化(徐亚岩等,2012;赵胜男等,2013)。重金属在次生相和原生相中的分配比例能在一定程度上反映重金属的潜在生态危害程度,次生相占比越大,对环境的潜在生态危害就越大。次生相与原生相比值( $P\%$ )公式如下:

$$P\% = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{prim}}} \times 100 \quad (4)$$

式中:  $M_{\text{sec}}$  为次生相中的重金属含量;  $M_{\text{prim}}$  为原生相中的重金属含量,  $P\% < 100$  为无污染,  $100 < P\% < 200$  为轻度污染,  $200 < P\% < 300$  为中度污染,  $P\% > 300$  为重度污染。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤重金属含量分布

0~10 cm 土壤中 Pb、Zn、Mn、Cu、Hg 和 Cd 的含量分别为 17.5~534、137~739、178~767、15.3~44.6、0.26~1.74 和 0.09~1.54  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值分别为 200、389、462、29.6、1.06 和 0.99  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (图 2) 是贵州土壤背景值的 5.69、3.91、0.80、0.58、9.64 和 1.50 倍。与《土壤环境质量农田用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15168—2018) 中的风险筛选值相比, S2 点的 Pb、Zn 和 Cd, S3 点的 Zn 和 Cd, S5 点的 Pb 和 Zn 及 S6 点的 Pb、Cd 的平均含量均高

于风险筛选值; 10~20 cm 土壤中 6 种重金属的平均含量分别为 105、304、400、21.2、0.59 和 0.66  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , Pb、Zn、Hg 和 Cd 的含量高于贵州省土壤背景值, S2 点的 Zn 和 Cd、S3 点的 Pb、Zn 和 Cd 及 S6 点的 Zn 和 Cd 的平均含量均超过筛选值。可见, 不同区域土壤重金属浓度有一定差异, 与 10~20 cm 相比, 0~10 cm 土壤重金属浓度相对较高。

### 2.2 土壤中重金属的赋存形态与生物有效性

**2.2.1 土壤中重金属的赋存形态** 土壤中重金属迁移能力的强弱与它们的化学形态密切相关(刘丹等 2017)。同种重金属在 6 个采样点之间形态分布规律基本相似, 不同重金属之间形态分布差异很大(图 3)。Pb、Zn、Cu、Hg 和 Cd 主要以残渣态形式存在, 占比分别为 34.8%~55.4%、38.9%~50.8%、47.9%~74.9%、32.2%~82.4% 和 33.3%~80.9%。RES-Mn 占比为 3.9%~10.7%, 明显低于其他 4 种形

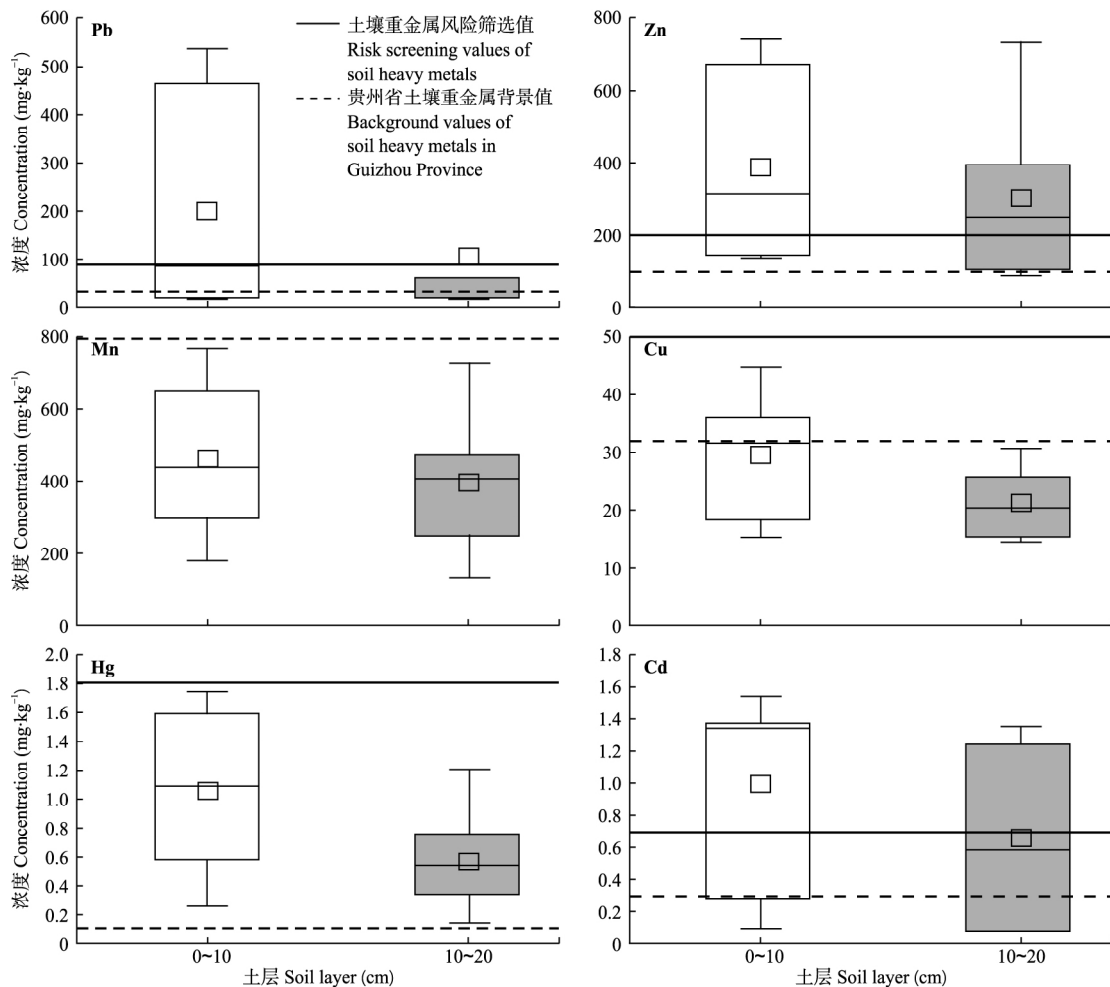


图 2 土壤中重金属含量分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of heavy metals concentrations in soil

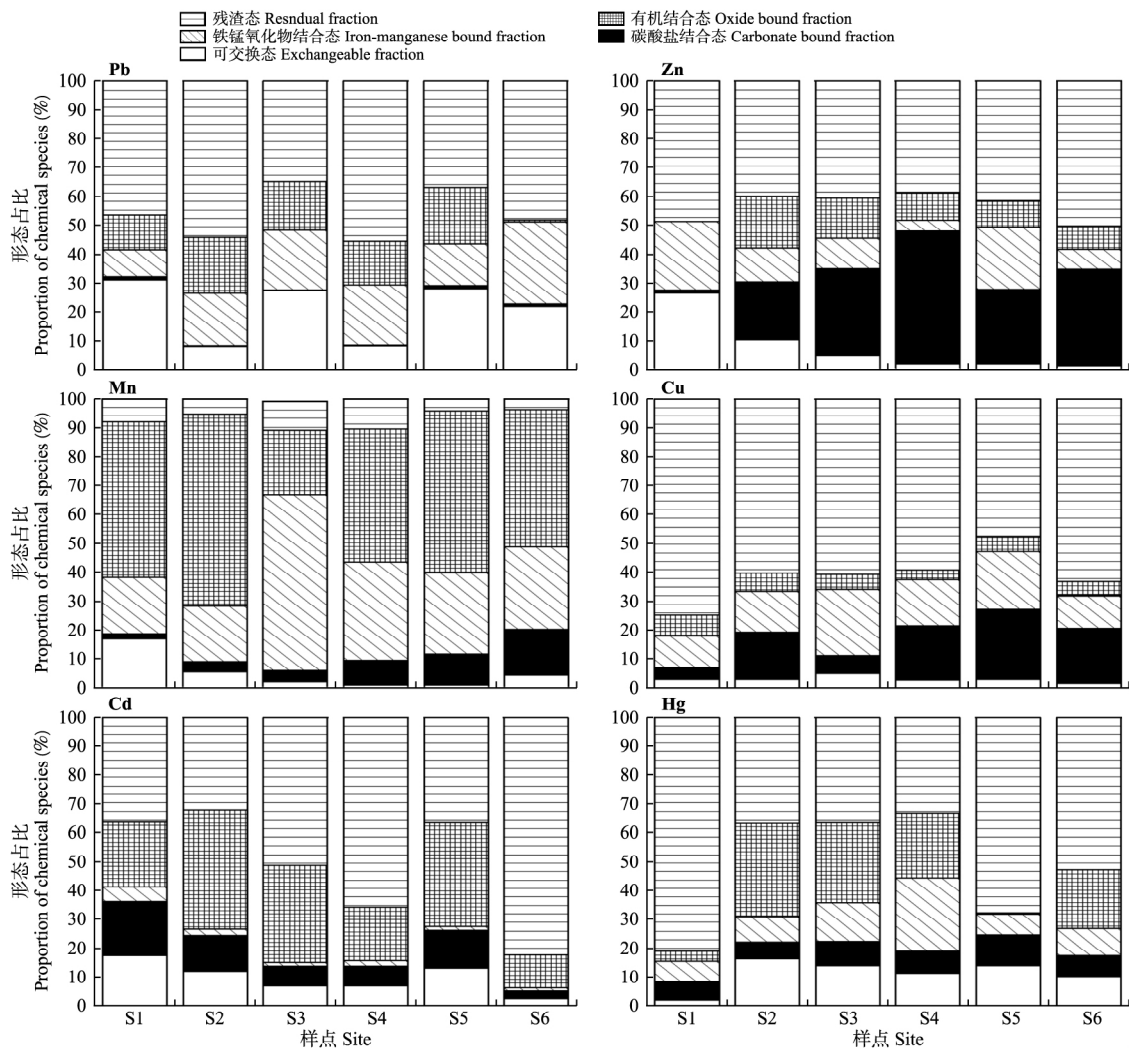


图 3 土壤中重金属的形态分布特征  
Fig.3 Distribution characteristics of heavy metals fractions in soil

态,各采样点 Mn 的形态主要以有机结合态和铁锰氧化物结合态形式存在; Zn 和 Cu 除残渣态外,主要以可交换态和碳酸盐结合态形式存在;与 Zn、Mn、Cu 和 Hg 相比, Pb 和 Cd 的可交换态占比相对较高,分别为 8.2%~31.3%和 1.8%~16.3%;与其他 5 种重金属相比, Mn 的有机结合态占比最高(22.5%~66.5%)。就不同采样点而言, S3 点 OM-Mn 和 RED-Mn 的总占比高于距尾矿区较远的 S5 和 S6 点;各采样点 EXC-Zn 和 CARB-Zn 的总占比大于 10%,表明 Zn 具有较强的迁移特性(阮从海等, 2013)。OM-Zn 表现为 S2>S3>S4>S5>S6>S1, OM-Cu 在 S1 点占比最高、S4 点占比最低;随着距离的增加, RED-Hg 和 EXC-Cd 表现为 S1>S2>S4>S3>S5>S6 和 S2>S3>S5>S4>S6>S1 (S1 除外)。除残渣态外, Pb 的优势形态是可交换态, Pb 各形态在不同采样点间差别较大。综合形态变化规律, 研究区重金属主要以残渣

态为主;其他形态中,可交换态以 Exc-Pb 占比最高(均值为 20.9%,下同), Exc-Cu 占比最低(2.7%);碳酸盐结合态以 CARB-Zn 占比最高(26.2%), CARB-Pb 占比最低(0.7%);铁锰氧化物结合态主要以 RED-Mn 占比最高(31.8%), RED-Cu 占比最低(2.2%);有机结合态以 OM-Mn 占比最高(48.7%), OM-Cu 占比最低(5.3%)。

2.2.2 重金属的生物有效性分析 重金属的生物可利用性有利于进一步明确其危害性,对高效治理重金属污染土壤具有重要意义。本文将可交换态和碳酸盐结合态归为生物可利用态,铁锰氧化物结合态和有机结合态在较强的酸性介质或适当的环境条件下可重新释放出来,成为生物可利用态,故视为生物潜在可利用态,残渣态归为不可利用态(李如忠等, 2013)。各点可利用态 Pb、Zn、Cu、Cd 和 Hg 分别表现为 S2>S3>S4>S5>S6>S1, S4>S3>S6>S2>S5>

S1、S5>S4>S6>S2>S3>S1、S5>S3>S2>S4>S6>S1 和 S1>S5>S2>S3>S4>S6(图 4)。可利用态 Pb、Zn、Cu 和 Cd 占比均在 S1 表现最低,而可利用态 Hg 在 S1 表现最高;可利用态 Mn 表现为 S6>S1>S5>S4>S2>S3 在 S6 占比最高,在 S3 占比最低。整体上,重金属可利用形态大小顺序为 Zn(33.7%)>Pb(32.5%)>Hg(19.9%)>Cd(18.9%)>Cu(17.5%)>Mn(12.2%)。各采样点潜在可利用态 Mn、Pb 和 Hg 分别表现为 S2>S5>S3>S4>S6>S1、S4>S2>S6>S1>S5>S3 和 S2>S5>S3>S1>S4>S6。S2 受潜在可利用态 Mn 和 Hg 的生态威胁较大,说明矿区条件下 S2 土壤中此两种重金属较其他采样点易转化为生物可利用态;潜在可利用态 Cd 和 Zn 表现为 S4>S2>S3>S6>S1>S5、S5>S2>S3>S1>S6>S4,潜在可利用态 Cd 占比在 S4 最高,在 S5 占比最低,而潜在可利用态 Zn

占比在 S5 最高,在 S4 占比最低。潜在可利用态 Cu 则表现为 S3>S5>S2>S4>S1>S6。总体而言,潜在可利用态大小顺序为 Mn(80.6%)>Pb(45.9%)>Cd(29.7%)>Hg(29.4%)>Zn(22.8%)>Cu(21.3%)。因此,从生物可利用角度分析,土壤中 Pb 和 Zn 的生物可利用性尤为值得关注,另外, Mn 的潜在生物可利用性突出,亦应引起重视。

### 2.3 土壤中重金属的生态环境风险评估

#### 2.3.1 潜在生态指数法

根据潜在风险指数公式计算,铅锌矿区附近土壤中单项潜在生态风险为 Hg>Pb>Cd>Cu>Zn>Mn, Hg 的潜在生态风险最大( $E_i^i$  均值为 348.54),在 S3、S5 和 S6 点单项潜在生态风险处于极强生态风险等级(表 3),Hg 对 RI 的贡献率达 60.9%(表 4),远超其他重金属。Pb 的单项潜在生态危害指数均值为 171,生态风险程度很强,在

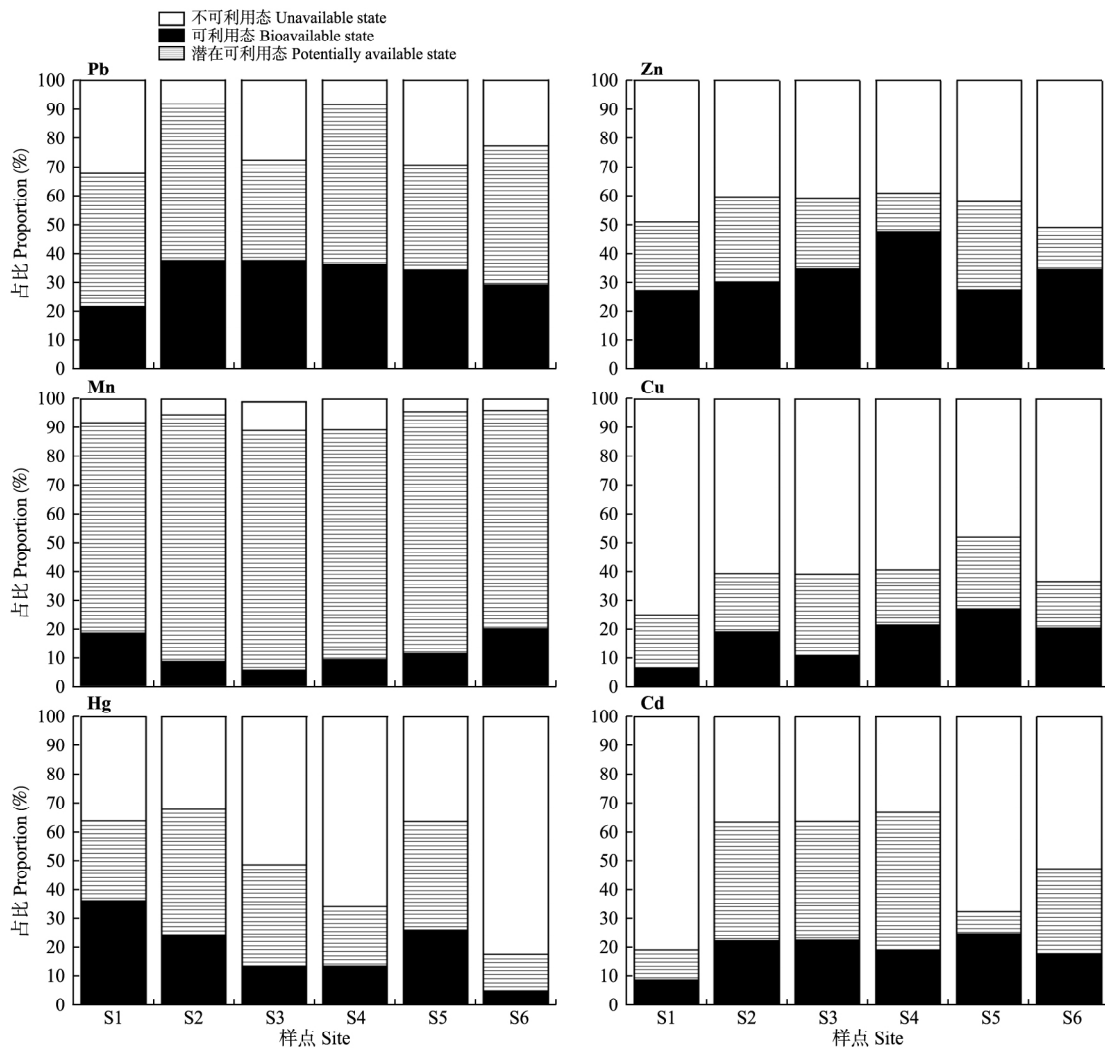


图 4 土壤重金属的生物有效性分布特征

表 3 土壤重金属单因子生态危害程度和潜在生态危害程度

Table 3 Single factor ecological risk level and potential ecological risk level of heavy metals in soil

采样点 Sampling sites	某种重金属潜在生态危害指数 Potential ecological risk index of a heavy metal ( $E_i^p$ )						RI	危害程度 Degree of harm
	Pb	Zn	Mn	Cu	Cd	Hg		
S1	31.10	1.38	1.30	2.39	4.10	125	165	中等 Medium
S2	394.50	7.43	0.30	2.85	61.80	93.80	561	强 Strong
S3	455.10	4.96	0.50	5.07	61.70	579	1106	极强 Extremely Strong
S4	16.50	1.45	1.10	6.97	59.90	214	299	中等 Medium
S5	14.90	1.46	0.69	4.86	12.40	445	479	强 Strong
S6	113	6.75	0.89	5.64	62.30	634	823	很强 Very strong
平均值 Average value	171	3.91	0.80	4.63	43.70	348	572	强 Strong
危害程度 Degree of harm	很强 Very strong	轻微 Slight	轻微 Slight	轻微 Slight	中等 Medium	极强 Extremely Strong	强 Strong	

S2 和 S3 点处于潜在极强生态风险等级, Pb 对 RI 的贡献率为 29.8%; Cd 和 Cu 的单项潜在生态风险分别处于中等和轻微等级, 贡献率分别为 7.7% 和 0.8%; Mn 和 Zn 对 RI 的贡献率最低。从 RI 角度对不同采样区的综合潜在生态风险进行分析, S3 和 S6 点的  $RI > 600$ , 表现出很强的潜在生态危害态势。综上, 应加强对 S2、S3 和 S6 点 Pb 及各采样点 Hg 的污染防治, 以降低对矿区周边居民和生态环境的危害。

**2.3.2 次生相与原生相比值法** 次生相与原生相比值法根据重金属不同的存在形态对其生态风险进行评估, 因重金属不同赋存形态会产生不同的环境效应和生物毒性。评价发现各采样点的 6 种重金属次生相与原生相比值 ( $P\%$ ) 空间差异性明显 (图 5)。各采样点 Cd、Zn、Mn 的  $P\%$  值均大于 300, 属于重度污染等级; 各采样点 Hg 和 Cu 的  $P\%$  值均小于 300, 属于轻度污染; Pb 在采样点 S1、S2、S3 和 S4 的  $P\%$  大于 300, 属于重度污染等级, S5 和 S6 的  $P\%$  值

小于 300, 属于轻度和中度污染等级。整体上, 6 种重金属的  $P\%$  均值顺序为  $Mn(5315\%) > Cd(1240\%) > Zn(1026\%) > Pb(368\%) > Hg(122\%) > Cu(66.2\%)$ 。

**2.3.3 评价结果差异分析** 潜在生态危害指数法评价得到 Hg 的潜在生态风险最大, S3、S5 和 S6 点土壤存在极强生态危害, S2 和 S3 点土壤中 Pb 处于强生态风险等级, 除 Hg 和 Pb 外, 其他 5 种重金属在各采样点均为中等和轻微生态危害。次生相与原生相比值法评价发现各采样点 Cd、Zn 和 Mn 的  $P\%$  值均大于 300, 属于重度污染等级; Hg 和 Cu 的  $P\%$  值均小于 300, 属于轻度污染等级; Pb 在 S1、S2、S3 和 S4 的  $P\%$  大于 300, 属于重度污染等级, S5 和 S6 的  $P\%$  值小于 300, 属于轻度污染等级。对比两种评价方法, 发现潜在生态指数法评价的风险等级为  $Hg > Pb > Cd > Cu > Zn > Mn$ , 而次生相与原生相比值法评价的风险等级为  $Mn > Cd > Zn > Pb > Hg > Cu$ 。两种评价结果差异较大, 这与潜在生态危害指数法引入毒性系数有关 (陆泗进等, 2014)。前种方法基于重金属总量对生态污染风险进行评价, 未考虑重金属不同赋存形态对环境造成的毒理效应, 后种评价方法主要考虑迁移转化对环境的风险, 与总量无关。两种评价结果可互为补充, 结合总量和形态对铅锌矿区土壤重金属的毒理危害效应进行评估, 才能更全面、客观地反映重金属对环境的污染和潜在生态风险 (王鹏, 2014), 结果可为铅锌矿区土壤重金属污染防治提供研究基础。

表 4 各重金属潜在生态风险系数均值占 RI 的比例

Table 4 Ratio of average  $E_i^p$  for each heavy metal to RI

重金属 Heavy metal	各重金属潜在生态系数均值占 RI 的比例 Ratio of average $E_i^p$ for each heavy metal to RI (%)
Pb	29.8
Zn	0.7
Mn	0.1
Cu	0.8
Cd	7.7
Hg	60.9

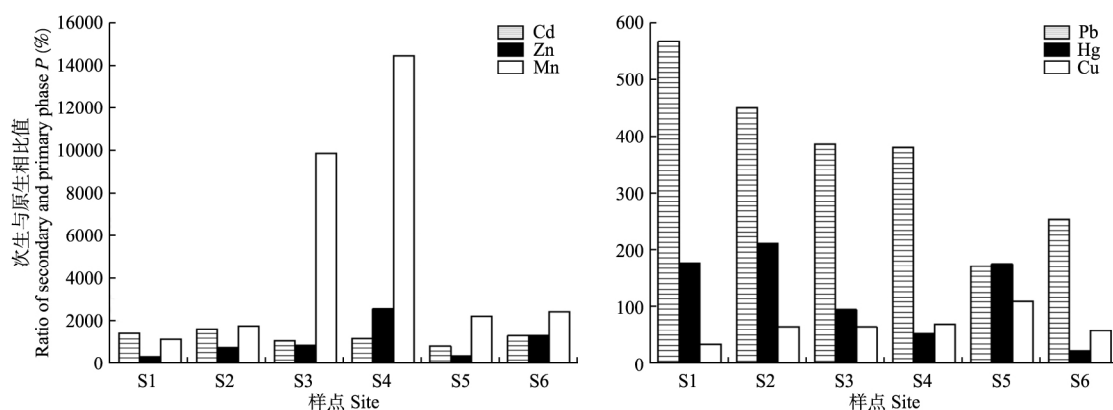


图5 土壤中6种重金属的次生相与原生相比值

Fig.5 Ratio of secondary phase to primary phase of six heavy metals in soil

### 3 结 论

铅锌矿区 0~10 cm 和 10~20 cm 土壤中 Pb、Zn、Hg 和 Cd 的平均含量均显著高于贵州土壤背景值,个别重金属含量超过了《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15168—2018)的风险筛选值。区域内同一种重金属的形态分布规律基本相似,不同重金属之间形态分布差异很大。Mn 主要以铁锰氧化物结合态和有机结合态形式存在,Hg、Pb、Cd、Cu 和 Zn 主要以残渣态形式存在。从生物可利用角度分析,铅锌矿区域土壤中 Pb、Zn 和 Mn 的生物可利用性均值得关注 and 重视。潜在生态危害指数法评价发现,铅锌矿区域内土壤 Hg 的潜在生态风险最大,其余重金属大多为中等或轻微生态危害等级;次生相与原生相比值法表明,Cd、Zn 和 Mn 属于重度污染,Hg 和 Cu 属于轻度污染,尾矿堆积区上游、尾矿堆积区、尾矿堆积区的农田和尾矿堆积区下游村寨(S4)土壤中的 Pb 属于重度污染等级,尾矿堆积区下游村寨(S5)和尾矿附近河流区下游土壤中的 Pb 属于轻度和中度污染等级。

#### 参考文献

- 鲍士旦. 2000. 土壤农化分析. 中国农业出版社. [Bao SD. 2000. Soil Agrochemical Analysis. Beijing: China Agricultural Press.]
- 龚志勇,程建华,周平,等. 2015. 基于总量及有效态的铜陵矿区农田土壤重金属生态风险评价. 环境污染与防治, **37**(11): 6-10. [Dou ZY, Cheng JH, Zhou P, et al. 2015. Ecological risk assessment based on total and available content of heavy metals in farmland soil of Tongling mining area. *Environmental Pollution & Control*, **37**(11):

6-10.]

- 国家环境保护总局. 1990. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社. [State Environmental Protection Administration of China. 1990. Background Concentrations of Elements in Soils of China. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 李如忠,徐晶晶,姜艳敏,等. 2013. 铜陵市惠溪河滨岸带土壤重金属形态分布及风险评估. 环境科学研究, **26**(1): 88-96. [Li RZ, Xu JJ, Jiang YM, et al. 2013. Fraction distribution and ecological risk assessment of soil heavy metals in the riparian zone of Huixi stream in Tongling city. *Research of Environmental Sciences*, **26**(1): 88-96.]
- 梁雅雅,党志,高双全,等. 2018. 铅锌尾矿库对周围环境重金属污染风险评价指标的建立及方法. 生态学杂志, **37**(6): 1772-1780. [Liang YY, Dang Z, Gao SQ, et al. 2018. Methods and indices for risk assessment of heavy metal pollution surrounding Pb-Zn tailing ponds. *Chinese Journal of Ecology*, **37**(6): 1772-1780.]
- 梁雅雅,易筱筠,党志,等. 2019. 某铅锌尾矿库周边农田土壤重金属污染状况及风险评价. 农业环境科学学报, **38**(1): 103-110. [Liang YY, Yi XY, Dang Z, et al. 2019. Pollution and risk assessment of heavy metals in agricultural soils around a Pb-Zn tailing pond. *Journal of Anhui Agricultural Science*, **38**(1): 103-110.]
- 刘丹,赵永红,周丹,等. 2017. 赣南某钨矿区土壤重金属污染生态风险评价. 环境化学, **36**(7): 1556-1567. [Liu D, Zhao YH, Zhou D, et al. 2017. Ecological risk assessment of heavy metals pollution in a tungsten mine soil in south of Jiangxi province. *Environmental Chemistry*, **36**(7): 1556-1567.]
- 陆泗进,王业耀,何立环. 2014. 会泽某铅锌矿周边农田土壤重金属生态风险评价. 生态环境学报, **23**(11): 1832-1838. [Lu SJ, Wang YY, He LH. 2014. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils around a Pb-Zn mine in Huize county. *Ecology and Environmental Sciences*, **23**(11): 1832-1838.]
- 梅凡民,徐朝友. 2012. 西安市大气沉降中 Cu、Pb、Zn、Ni 的化学形态及生物有效性——以燃煤电厂、生活垃圾场、



- 产业开发区和建材商业区为例. 安全与环境学报, **12**(1): 130-134. [Mei FM, Xu CY. 2012. Study of the chemical species and their biological availabilities of heavy metal contents in the dustfall in Xi'an. *Journal of Safety and Environment*, **12**(1): 130-134.]
- 阮从海, 杨彦. 2013. 太湖流域某典型农业区不同形态土壤重金属的生物有效性研究. 安徽农业科学, **41**(3): 1079-1084. [Ruan CH, Yang Y. 2013. Study on bioavailability of different forms of heavy metals in a typical agricultural soil of Taihu lake basin. *Journal of Anhui Agricultural Science*, **41**(3): 1079-1084.]
- 苏连文, 吴永贵, 刘芳, 等. 2010. 贵州丹寨汞矿区土和渣中重金属的含量及形态分析. 贵州农业科学, **38**(2): 202-204. [Su LW, Wu YG, Liu F, et al. 2010. Concentration and form analysis of heavy metals in soil and residues in Danzhai mercury mining areas in Guizhou. *Guizhou Agricultural Sciences*, **38**(2): 202-204.]
- 王鹏. 2014. 北京某公路两侧土壤重金属污染现状及风险评价研究(硕士学位论文). 北京: 北京建筑大学. [Wang P. 2014. Investigation and risk assessment of heavy metals pollution in soil on both sides of some roads in Beijing (Master Thesis). Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture.]
- 吴劲楠, 龙健, 刘灵飞, 等. 2018. 某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价. 中国环境科学, **38**(3): 1054-1063. [Wu JN, Long J, Liu LF, et al. 2018. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil of a lead-zinc mining area. *China Environmental Science*, **38**(3): 1054-1063.]
- 熊秋林, 赵佳茵, 赵文吉, 等. 2017. 北京市地表土重金属污染特征及潜在生态风险. 中国环境科学, **37**(6): 2211-2221. [Xiong QL, Zhao JY, Zhao WJ, et al. 2017. Pollution characteristics and potential ecological risks of heavy metals in topsoil of Beijing. *China Environmental Science*, **37**(6): 2211-2221.]
- 徐亚岩, 宋金明, 李学刚, 等. 2012. 渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价. 环科学境, **33**(3): 732-740. [Xu YY, Song JM, Li XG, et al. 2012. Variation characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of Bohai Bay. *Environmental Science*, **33**(3): 732-740.]
- 张厦, 宋静, 高慧, 等. 2017. 贵州铅锌冶炼区农田土壤镉铅有效性评价与预测模型研究. 土壤, **49**(2): 328-336. [Zhang S, Song J, Gao H, et al. 2017. Assessment and modeling of Cd and Pb availability in contaminated arable soils in mining area of Guizhou. *Soils*, **49**(2): 328-336.]
- 赵胜男, 李畅游, 史小红. 2013. 乌梁素海沉积物重金属生物活性及环境污染评估. 生态环境学报, **22**(3): 481-489. [Zhao SN, Li CY, Shi XH, et al. 2013. Bioavailability and environment pollution evaluation of sediments heavy metals in Wuliangsu lake. *Ecology and Environmental Sciences*, **22**(3): 481-489.]
- Doabi SA, Karami M, Afyuni M, et al. 2018. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **163**: 153-164.
- Guo WH, Liu XB, Liu ZG, et al. 2010. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjing Harbor, Tianjin. *Procedia Environmental Sciences*, **2**: 729-736.
- Gupta SK, Chabukdhara M, Kumar P, et al. 2014. Evaluation of metal contamination in river Gomti, India: A biomonitoring approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **110**: 49-55.
- Kang MJ, Kwon YK, Yu S, et al. 2019. Assessment of Zn pollution and apportionment in agricultural soils impacted by a Zn smelter in South Korea. *Journal of Hazardous Materials*, **364**: 475-487.
- Meena R, Datta SP, Golui D, et al. 2016. Long-term impact of sewage irrigation on soil properties and assessing risk in relation to transfer of metals to human food chain. *Environmental Science & Pollution Research*, **23**: 14269-14283.
- Šajin R, Aliu M, Stafilov T, et al. 2013. Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. *Journal of Geochemical Exploration*, **134**: 1-16.
- Sundaray SK, Nayak BB, Lin S, et al. 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, **186**: 1837-1846.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**: 844-851.
- Wei W, Ping W, Fang Y, et al. 2018. Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. *Science of the Total Environment*, **630**: 53-61.
- Zhao FJ, Ma Y, Zhu YG, et al. 2015. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies. *Environmental Science & Technology*, **49**: 750-759.

作者简介 高月女, 1994年生, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学与污染. E-mail: 2982837160@qq.com  
责任编辑 魏中青