

张塞, 于扬, 王登红, 等. 赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 726 - 738.

ZHANG Sai, YU Yang, WANG Deng - hong, et al. Forms Distribution of Heavy Metals and Their Ecological Risk Evaluation in Soils of Ion Adsorption Type in the Rare Earth Mining Area of Southern Jiangxi, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 726 - 738.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201911050152】

## 赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评价

张塞<sup>1,2</sup>, 于扬<sup>1\*</sup>, 王登红<sup>1</sup>, 王伟<sup>3</sup>, 张洪果<sup>4</sup>, 岑况<sup>2</sup>

(1. 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100084;

3. 四川省地质矿产勘查开发局地质矿产科学研究所, 四川 成都 610036;

4. 四川华地勘探股份有限公司, 四川 成都 610200)

**摘要:** 稀土矿的露天开采易造成土壤重金属污染等环境问题。已有研究表明赣南离子吸附型稀土矿区土壤存在以 Cd、Pb 为主的轻、中度重金属污染。常见环境质量评价以主要污染因子(如重金属总量)作为衡量污染程度的指标, 仅能反映重金属的富集程度。为查明赣南稀土矿区土壤重金属的赋存状态、迁移能力以及生物有效性, 本文在利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤重金属各形态含量的基础上, 采用地累积指数法、潜在生态危害指数法及 RAC 风险评价法对赣南稀土矿区土壤重金属的生态风险进行评价。结果表明: ①研究区土壤重金属主要以残渣态存在, 占总量的 65.5%。②土壤样品中 Cd、Pb 含量平均值分别是江西省土壤背景值的 1.72 倍和 2.14 倍; 流域内位于矿山下游河流沿岸农田土壤 Cd 的平均值、尾矿库附近农田 Pb 的平均值分别是土壤背景值的 2.33 倍和 3.06 倍, 22.7% 样品的 Cd 或 Pb 含量超过风险筛选值, 其中可交换态所占比例仅次于残渣态, 分别占总量的 47.1% 和 13.5%。③地累积指数与潜在生态风险评价结果表明 Cd、Pb 累积程度及生态风险水平较高, Co、Ni、Cu、Zn 较低; RAC 风险评价结果显示 Cd 生态风险较高, Co、Zn、Pb 生态风险中等, Cu、Ni 生态风险低。④针对矿区农田土壤的三种评价方法各有侧重, 其评价结果异中有同, 均表明研究区土壤 Cd 具有较高的污染程度和迁移活性, 生态风险较高。本研究结果将为识别稀土矿周边农田土壤的潜在环境风险, 提出有效的防范、应急与减缓措施提供科学依据。

**关键词:** 离子型稀土矿; 重金属形态; 电感耦合等离子体质谱法; 地累积指数; 潜在生态风险指数; RAC 风险评价法

**要点:**

(1) 稀土矿区周边农田土壤 Cd、Pb 存在累积现象且可交换态占比较高。

(2) 综合多种生态风险评价结果表明矿区农田土壤中 Cd 生态风险等级较高。

(3) 流域内位于矿山下游河旁农田土壤中 Cd 污染程度高, 位于矿山上游河旁农田土壤中 Cd 迁移活性高。

中图分类号: S151.93; P618.7; O657.63

文献标识码: A

收稿日期: 2019-11-05; 修回日期: 2020-02-28; 接受日期: 2020-05-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(41202254); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(K1209); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160056, DD20160055, DD20190173)

作者简介: 张塞, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: zhangsai1017@foxmail.com。

通讯作者: 于扬, 博士, 副研究员, 从事矿产资源和环境地球化学研究。E-mail: yuyang\_cags@sina.com。

我国稀土产业的发展在取得了令人瞩目成绩的同时<sup>[1]</sup>,也引发了环境成本急剧上升、一定程度的环境破坏与污染问题,其中土壤重金属污染因其隐蔽性强、长时间残留、不易降解、强毒性和不可逆<sup>[2-3]</sup>,是稀土矿露天开采引发的主要环境问题之一<sup>[4]</sup>。重金属在生态系统中易通过食物链(网)危害生物健康<sup>[5]</sup>,近年来受到国内外学者的广泛关注<sup>[6-8]</sup>。目前国际上对土壤重金属污染及生态风险评价的研究方法主要有地累积指数法、潜在生态危害指数法、内梅罗综合指数法等<sup>[9]</sup>。各方法均存在一定的局限性:地累积指数法侧重单一金属,没有考虑生物有效性、各因子的污染贡献比及地理空间差异;潜在生态危害指数法的加权具有主观性,适合大区域范围内评价;内梅罗综合指数法没有考虑污染物对作物毒害的差别,仅反映污染的程度而难以反映污染的质变特征<sup>[10]</sup>。国外学者对各类矿区土壤重金属的生态风险评价通常会采取两种以上的评价方法<sup>[11-14]</sup>,我国学者在实际应用中也常采用多种方法来综合评价重金属污染。

赣南是江西省重要的粮食和脐橙产区,也是我国南方典型的离子吸附型稀土矿区<sup>[15]</sup>。如龚胜芳<sup>[16]</sup>、陈优良等<sup>[17]</sup>、苏文湫等<sup>[18]</sup>、贺灵等<sup>[19]</sup>均对该地区土壤进行了重金属生态风险评价,采用单因子、综合因子、模糊数学、内梅罗指数、潜在生态危害指数等多种评价方法,揭示了研究区土壤存在以Cd、Pb为主的轻、中度重金属污染,取得较丰富的研究成果。以上评价均以重金属总量作为衡量污染程度的指标,但随着对土壤重金属污染研究的深入,大量专家学者指出土壤中的重金属总量仅能反映其富集程度,不能反映元素的赋存状态、迁移能力以及生物有效性<sup>[20]</sup>。事实上,重金属的生物毒性在很大程度上取决于它们的化学形态<sup>[21]</sup>。风险评价代码(Risk Assessment Code, RAC)则是一种基于重金属形态学的生态风险评价方法<sup>[22-23]</sup>,通过分析活性形态含量来评价其对环境的风险。RAC风险评价法相比其他总量风险评价法,能更有效地揭示土壤重金属的迁移活性以及生物有效性<sup>[9]</sup>。目前仅有刘丹等<sup>[9]</sup>采用RAC风险评价法对赣南某钨矿周边土壤生态风险进行评价。

基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等现代地球化学分析技术,本文通过测定赣南离子吸附型稀土矿区土壤中6种重金属元素(Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn)含量,运用Tessier五步顺序提取法分析稀土矿区周边农田土壤重金属元素含量、空间变化及形

态分布特征。在此基础上,采用地累积指数法、潜在生态危害指数法和RAC风险评价法对赣南稀土矿区土壤重金属生态风险进行评价,为识别稀土矿区周边农田土壤的潜在环境风险,提出有效的防范、应急与减缓措施提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集

22件土壤样品分别采集于江西省龙南县某重稀土矿区、安远县某中重稀土矿区及寻乌县某轻稀土矿区周边农田,流域内有东江、桃江及濂水等水系及其支流分布。采样点的分布(表1<sup>[24]</sup>)涵盖了尾矿库周边农田、流经重点矿山上下游河旁农田,共选取11个采样点,每个采样点采集1~4个样品。使用塑料铲子采集1kg表层土壤(0~20cm)于密实袋中,对样品进行编号并记录采样信息。

表1 采样信息

Table 1 Sample information

矿区位置	采样点	采样数	样品号	采样点描述
江西安远	AY-1	4	AS-1~AS-4	尾矿库附近农田
	AY-2	2	AS-5, AS-6	矿山上游河旁农田
	AY-3	1	AS-7	尾矿库附近农田
	AY-4	1	AS-8	矿山下游河旁农田
	AY-5	2	AS-9, AS-10	矿山上游河旁农田
	AY-6	2	AS-11, AS-12	尾矿库附近农田
江西龙南	LN-1	2	LS-1, LS-2	矿山下游河旁农田
	LN-2	2	LS-3, LS-4	尾矿库附近农田
	LN-3	2	LS-5, LS-6	矿山上游河旁农田
	LN-4	2	LS-7, LS-8	矿山上游河旁农田
江西寻乌	XW-1	2	XS-1, XS-2	矿山下游河旁农田

### 1.2 样品测试和分析结果评价方法

#### 1.2.1 样品前处理

样品取回实验室后用滤纸包裹放入烘箱,在60~70℃温度下烘至恒重(约7天),挑出植物根茎等杂物,充分混合后采用四分法取样,研磨后过0.075mm(200目)国家标准筛,过筛后样品质量要求大于100g,装入纸袋备用。每加工完一个样品,加工用具均进行全面清扫,保证样品不受污染。

重金属形态提取参考Tessier五步顺序提取法<sup>[25-28]</sup>,分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态及残渣态。提取过程中所用的容器均在4mol/L硝酸中浸泡48h以上,25mL容量瓶为聚四氟乙烯材质,实验用水采用去离子水。重金属各形态提取过程如下。

(1)可交换态:取1.00g过筛后的土壤样品,加入8mL 1mol/L氯化镁溶液(pH=7),25℃条件下振荡1h,4000r/min下离心5min,用3mL水洗涤,离心液和洗涤液归入25mL容量瓶中,用去离子水定容,清液被定义为可交换态。

(2)碳酸盐结合态:第一步完成后的不溶物,加入8mL 1mol/L乙酸钠溶液(pH=5),25℃条件下振荡5h,4000r/min下离心5min,用3mL水洗涤,离心液与洗涤液一并归入25mL容量瓶中,用去离子水定容,清液被定义为碳酸盐结合态。

(3)铁锰氧化物结合态:第二步完成后的不溶物,加入20mL 0.04mol/L盐酸羟胺溶液(25%的乙酸作底液,pH=2),96±3℃水浴下间歇性振荡6h,4000r/min下离心5min,用3mL水洗涤,离心液和洗涤液一并归入25mL容量瓶中,用去离子水定容,清液被定义为铁锰氧化物结合态。

(4)有机质结合态:第三步完成后的不溶物,加入3mL 0.02mol/L硝酸(pH=2),并加入5mL 30%过氧化氢,85±2℃水浴下间歇性振荡2h,之后加入3mL 30%过氧化氢在85±2℃水浴下间歇性振荡3h,冷却后25℃下加入5mL 3.2mol/L乙酸铵(pH=2,20%硝酸)振荡0.5h,4000r/min下离心5min,用3mL水洗涤,离心液与洗涤液一并归入25mL容量瓶中,去离子水定容,清液被定义为有机质结合态。

(5)残渣态:第四步完成后的不溶物,采用氢氟酸-盐酸-高氯酸-硝酸消解体系在密封罐电热板上完全消解,在25mL容量瓶中用去离子水定容,清液被定义为残渣态。

### 1.2.2 测试方法和质量控制

土壤重金属形态含量测试由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所完成,测试方法参考《生态地球化学评价样品分析技术》(DD 2005-03)<sup>[29-30]</sup>采用ICP-MS法进行测定。测试结果通过国家土壤重金属顺序提取形态标准物质(GBW07436、GBW07437、GBW07438)进行质量控制,总形态含量和总量的相对误差在5%以内。另外,插入重复样品用于质量监控,重复样测量值的相对误差在1%~32%之间,平均相对误差为16%,其中主要以可交换态Cd和碳酸盐结合态Cd的相对偏差较大,其他形态分析质量均较好,符合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)测试质量要求。

## 1.3 土壤重金属评价方法

### 1.3.1 地累积指数法

地累积指数法(Index of geoaccumulation,  $I_{geo}$ )是

1969年德国科学家Müller<sup>[31]</sup>提出的土壤重金属污染评价方法。其能够定量地反映重金属在土壤中的累积程度,同时考虑了人为因素和土壤环境地球化学背景值对重金属污染的影响,已经广泛应用于土壤重金属污染评价<sup>[32]</sup>。计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 \left\{ \frac{C_i}{1.5 \times B_i} \right\}$$

式中: $C_i$ 是样品中元素*i*的实测浓度; $B_i$ 是土壤中元素*i*的地球化学背景值。

重金属地累积指数( $I_{geo}$ )与累积程度的关系为: $I_{geo} < 0$ ,无累积; $0 < I_{geo} < 1$ ,轻度累积; $1 < I_{geo} < 2$ ,偏中度累积; $2 < I_{geo} < 3$ ,中度累积; $3 < I_{geo} < 4$ ,偏重累积; $4 < I_{geo} < 5$ ,重度累积; $5 < I_{geo}$ ,严重累积。

### 1.3.2 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数法是由瑞典科学家Hakanson<sup>[33]</sup>于20世纪80年代创建的。该方法以土壤重金属的元素背景值为基础,结合重金属的生物毒性系数,计算出重金属的生态危害系数( $E$ )和潜在生态风险指数( $RI$ )。已广泛应用于国内外土壤重金属对生态危害的评价<sup>[33-36]</sup>。计算公式如下:

$$RI = \sum E_r^i = T_r^i \times C_r^i = T_r^i \times \frac{C_s^i}{C_n^i}$$

式中: $RI$ 值为某一点土壤多种重金属综合潜在生态风险指数; $E_r^i$ 为土壤中第*i*种重金属生态危害系数; $T_r^i$ 为第*i*种重金属的毒性系数,反映重金属的毒性强度及水体对重金属的敏感程度,重金属Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn元素的毒性系数分别为30、5、2、5、5、1<sup>[36]</sup>; $C_r^i$ 为第*i*种重金属的污染系数; $C_s^i$ 为土壤第*i*种重金属实测值( $\mu\text{g/g}$ ); $C_n^i$ 为土壤背景值( $\mu\text{g/g}$ )。

$E_r^i$ 和 $RI$ 与潜在生态危害程度的关系为: $E_r^i < 40$ 、 $RI < 150$ ,轻微生态风险; $40 < E_r^i < 80$ 、 $150 < RI < 300$ ,中等生态风险; $80 < E_r^i < 160$ 、 $300 < RI < 600$ ,强生态风险; $160 < E_r^i < 320$ 、 $RI > 600$ ,很强生态风险; $E_r^i > 320$ ,极强生态风险。

### 1.3.3 RAC 风险评价法

RAC(Risk Assessment Code)风险评价法是基于形态学研究而产生的一种评价方法<sup>[22-23]</sup>。RAC风险评价法的核心内容为:重金属活性形态占各形态之和的比例越高,其对环境危害风险越大。以活性形态占各形态之和的比例作为评价重金属对环境危害的风险评价指标,活性形态所占比例与风险等级的对应关系为:活性态占比小于1%,无风险等级;活性态占比为1%~10%,低风险等级;活性态占比

为10%~30%,中等风险等级;活性态占比为30%~50%,高等风险等级;活性态占比大于50%,极高风险等级<sup>[37]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土矿区土壤重金属元素含量

矿区周边农田22件土壤样品Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn含量见表2。所有土壤样品的Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn含量分别是江西土壤背景值<sup>[38]</sup>的0.43~

3.12倍、0.31~1.47倍、0.64~2.12倍、0.42~1.38倍、1.17~4.45倍、0.96~1.70倍,其中矿区土壤样品Cd、Cu、Pb、Zn平均值含量是江西土壤背景值的1.72倍、1.20倍、2.14倍、1.31倍,样品LS-1的Cd含量和样品AS-4的Pb含量分别达到了背景值的3.12倍和4.45倍,矿山上游、尾矿库和矿山下游旁农田土壤的Cd平均值分别是背景值的1.80倍、1.31倍、2.33倍,Pb平均值分别是背景值的1.51倍、3.06倍、1.48倍。矿区土壤样品中Cd、Pb含量

表2 赣南典型稀土矿周边农田土壤重金属含量

Table 2 Heavy metal content in farmland around typical rare earth minerals in southern Jiangxi

采样点类型	采样点	样品号	重金属元素含量(μg/g)					
			Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
尾矿库附近农田	AY-1	AS-1	0.24	3.90	13.17	8.11	81.22	111.49
		AS-2	0.13	11.16	37.96	14.91	136.60	86.85
		AS-3	0.07	14.75	43.00	14.47	138.20	73.22
		AS-4	0.14	10.90	38.76	14.53	143.64	82.54
		平均值	0.15	10.18	33.22	13.00	124.92	88.53
	AY-6	AS-11	0.05	13.04	31.66	14.35	70.87	66.67
		AS-12	0.05	16.93	30.63	14.38	72.40	68.37
		平均值	0.05	14.99	31.15	14.37	71.63	67.52
	LN-2	LS-3	0.16	7.17	17.64	15.27	86.39	101.52
		LS-4	0.17	7.00	16.90	14.81	82.81	94.34
平均值		0.17	7.09	17.27	15.04	84.60	97.93	
AY-3	AS-7	0.26	3.59	13.06	7.92	76.34	118.24	
矿山上游河旁农田	AY-2	AS-5	0.21	6.55	19.41	21.46	55.50	87.92
		AS-6	0.17	7.25	18.79	19.92	51.34	87.61
		平均值	0.19	6.90	19.10	20.69	53.42	87.76
	AY-5	AS-9	0.18	5.07	21.55	18.82	47.43	88.88
		AS-10	0.18	4.67	17.88	16.14	44.18	76.03
		平均值	0.18	4.87	19.72	17.48	45.80	82.46
	LN-3	LS-5	0.20	6.40	20.30	14.94	48.60	89.13
		LS-6	0.18	7.82	20.47	17.37	46.56	90.26
		平均值	0.19	7.11	20.38	16.15	47.58	89.69
	LN-4	LS-7	0.21	9.40	21.17	16.89	51.75	102.63
LS-8		0.21	7.89	17.59	13.25	45.04	101.13	
平均值		0.21	8.64	19.38	15.07	48.39	101.88	
AY-4	AS-8	0.27	11.43	30.40	19.99	72.30	100.27	
矿山下游河旁农田	LN-1	LS-1	0.34	10.68	36.67	25.17	44.18	107.95
		LS-2	0.32	10.64	36.67	26.00	43.88	113.14
		平均值	0.33	10.66	36.67	25.58	44.03	110.54
	XW-1	XS-1	0.20	8.46	16.77	16.19	41.08	77.88
		XS-2	0.14	7.59	14.09	14.22	37.72	74.47
平均值	0.17	8.03	15.43	15.21	39.40	76.18		
最小值		0.05	3.59	13.06	7.92	37.72	66.67	
最大值		0.34	16.93	43.00	26.00	143.64	118.24	
平均值		0.19	8.74	24.30	16.32	69.00	90.93	
标准差		0.07	3.36	9.25	4.30	31.64	14.45	
变异系数		39%	38%	38%	26%	46%	16%	
江西表层土壤背景值		0.11	11.50	20.30	18.90	32.30	69.40	
风险管制值		3.0	-	-	-	700.00	-	
风险筛选值		0.30	-	100.00	100.00	120.00	250.00	

均远低于《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)管制值。Cd 筛选值超标样品 2 个,超标率 9.1%,分布于 LN-1(矿山下游河流旁农田);Pb 筛选值超标样品 3 个,超标率 13.6%,分布于 AY-1(尾矿库周边农田);Cu、Ni、Zn 则低于 GB 15618—2018 中农用地土壤风险筛选值。以上结果表明,该矿区农田土壤存在着明显的 Cd、Pb 累积现象,分别以矿山下游河旁农田和尾矿库附近农田的累积程度较大。

## 2.2 稀土矿区土壤重金属形态

基于 Tessier 五步顺序提取法得到矿区 6 种重金属(Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn)的 5 种形态(可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态及残渣态)含量,采样点分为 3 类(A 类矿山上游河旁农田,B 类尾矿库附近农田,C 类矿山下游河旁农田)。由图 1 可知在稀土矿区周边农田土壤中,Cd 主要以可交换态和残渣态存在;Co 主要以残渣态存在;Cu 主要以残渣态和有机质结合态存在;Pb 主要以残渣态和可交换态存在;Zn 主要以残渣态和碳酸盐结合态存在。各类采样点土壤中,可交换态 Cd 占比:C 类>A 类>B 类;可交换态 Pb 占比:B 类>A 类>C 类;有机质结合态 Cu 占比:C 类>A 类>B 类;碳酸盐结合态 Zn 占比:A 类>B 类>C 类。

分析结果表明,矿区土壤重金属主要以残渣态存在,平均占比达 65.5%。此外,Cd、Pb 在可交换态,Cu 在有机质结合态,Zn 在碳酸盐结合态有较高富集,占比分别达到 47.1%、13.5%、18.8% 和 22.1%。矿山下游河旁农田土壤 Cd 的含量、可交换态所占比高,达到了 0.25 $\mu\text{g/g}$  和 52.6%;尾矿库附近农田土壤 Pb 的含量、可交换态所占比也较高,达到了 98.72 $\mu\text{g/g}$  和 21.4%。

## 2.3 稀土矿区土壤重金属污染评价结果

### 2.3.1 地累积指数法评价

参考江西省土壤背景值<sup>[38]</sup>,矿区地累积指数计

算结果如表 3 所示。赣南稀土矿区农田土壤 6 种重金属元素  $I_{\text{geo}}$  排序为:Pb(0.26) > Cd(0.03) > Zn(-0.24) > Cu(-0.43) > Ni(-0.77) > Co(-1.05),表明矿区土壤 Cd、Pb 存在轻微累积,其他重金属元素无污染。就采样点类型而言,Cd 的累积程度变化趋势为:矿山下游河旁农田(0.60) > 矿山上游河旁农田(0.26) > 尾矿库附近农田(-2.90);Pb 的累积程度为:尾矿库附近农田(0.85) > 矿山下游河旁农田(0.05) > 矿山上游河旁农田(0.01)。结果显示,矿区土壤 Cd、Pb 轻微累积,且分别以矿山下游河旁农田和尾矿库附近农田累积程度最大。

### 2.3.2 潜在生态风险评价

参考江西省土壤背景值<sup>[38]</sup>,矿区潜在生态风险指数计算结果如表 4 所示。所有土壤样品 Co、Cu、Ni、Pb、Zn 元素单项潜在生态危害系数( $E$ ) 在 0.96 ~ 22.24 之间,表明以上重金属元素生态危害程度为轻度。22 件土壤样品中,15 个样品的 Cd 元素单项潜在生态危害系数( $E$ ) 为 40.02 ~ 75.11,呈中等生态危害程度,分布于 AY-1、AY-2、AY-3、AY-4、AY-5、LN-2、LN-3、LN-4;2 个样品 Cd 元素单项潜在生态危害系数( $E$ ) 为 88.02、93.51,呈强生态危害程度,分布于 LN-1;其余样品  $E$  值小于 40,呈轻度生态危害程度,分布于 AY-1、AY-6、XW-1。各类采样点土壤 Cd 元素单项潜在生态风险系数( $E$ ) 排序:矿山下游河旁农田(70.73) > 矿山上游河旁农田(53.93) > 尾矿库附近农田(43.13)。所有样品综合潜在风险指数( $RI$ ) 小于 150,对所有样品的单项潜在生态危害系数( $E$ ) 求平均,计算各重金属对综合潜在生态危害的贡献率,可知 Cd、Pb 两种元素对土壤重金属综合潜在生态危害的贡献率之和达到了 84%,其中仅 Cd 就达到了 70%。

以上潜在生态风险评价结果显示,矿区土壤 Co、Cu、Ni、Pb、Zn 元素生态危害及综合潜在危害程

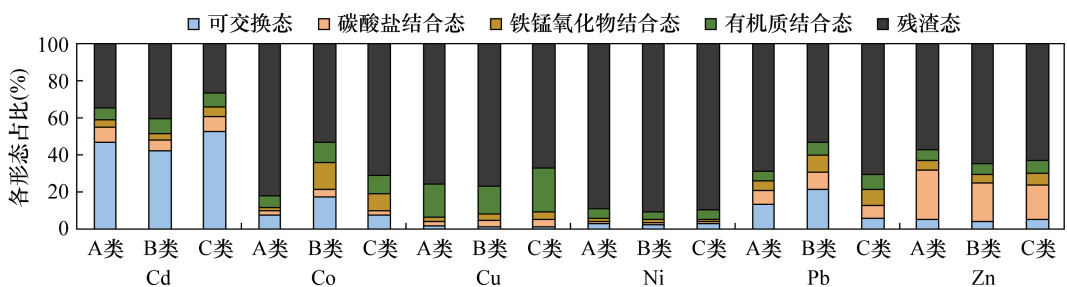


图 1 稀土矿区重金属的形态分布

Fig. 1 Distribution of heavy metals form in the rare earth mineral area

表3 稀土矿区地累积指数

Table 3 Geoaccumulation index in the rare earth mineral area

采样点类型	采样点	样品号	$I_{geo}$						
			Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	
尾矿库附近农田	AY-1	AS-1	0.56	-2.14	-1.21	-1.81	0.75	0.10	
		AS-2	-0.34	-0.63	0.32	-0.93	1.50	-0.26	
		AS-3	-1.23	-0.23	0.50	-0.97	1.51	-0.51	
		AS-4	-0.17	-0.66	0.35	-0.96	1.57	-0.33	
		平均值	-0.16	-0.76	0.13	-1.12	1.37	-0.23	
	AY-6	AS-11	-1.81	-0.40	0.06	-0.98	0.55	-0.64	
		AS-12	-1.61	-0.03	0.01	-0.98	0.58	-0.61	
		平均值	-1.71	-0.20	0.03	-0.98	0.56	-0.62	
		LN-2	LS-3	0.00	-1.27	-0.79	-0.89	0.83	-0.04
			LS-4	0.06	-1.30	-0.85	-0.94	0.77	-0.14
平均值	0.03		-1.28	-0.82	-0.91	0.80	-0.09		
AY-3	AS-7	0.69	-2.26	-1.22	-1.84	0.66	0.18		
矿山上游河旁农田	AY-2	AS-5	0.38	-1.40	-0.65	-0.40	0.20	-0.24	
		AS-6	0.10	-1.25	-0.70	-0.51	0.08	-0.25	
		平均值	0.25	-1.32	-0.67	-0.45	0.14	-0.25	
	AY-5	AS-9	0.16	-1.77	-0.50	-0.59	-0.03	-0.23	
		AS-10	0.17	-1.89	-0.77	-0.81	-0.13	-0.45	
		平均值	0.17	-1.83	-0.63	-0.70	-0.08	-0.34	
	LN-3	LS-5	0.30	-1.43	-0.59	-0.92	0.00	-0.22	
		LS-6	0.17	-1.14	-0.57	-0.71	-0.06	-0.21	
		平均值	0.24	-1.28	-0.58	-0.81	-0.03	-0.21	
	LN-4	LS-7	0.37	-0.88	-0.52	-0.75	0.09	-0.02	
LS-8		0.40	-1.13	-0.79	-1.10	-0.11	-0.04		
平均值		0.38	-1.00	-0.65	-0.91	0.00	-0.03		
AY-4	AS-8	0.74	-0.59	0.00	-0.50	0.58	-0.05		
矿山下游河旁农田	LN-1	LS-1	1.06	-0.69	0.27	-0.17	-0.13	0.05	
		LS-2	0.97	-0.70	0.27	-0.12	-0.14	0.12	
		平均值	1.01	-0.69	0.27	-0.15	-0.14	0.09	
	XW-1	XS-1	0.27	-1.03	-0.86	-0.81	-0.24	-0.42	
		XS-2	-0.22	-1.18	-1.11	-1.00	-0.36	-0.48	
平均值	0.05	-1.10	-0.98	-0.90	-0.30	-0.45			

度均为轻度水平,Cd生态危害为中、重度,以矿山下游河旁农田最为明显。可以看出,Cd是研究区土壤重金属潜在生态风险主要的贡献因子。在矿区土壤污染研究中,需重点关注重金属Cd的污染控制。

### 2.3.3 RAC 风险评价法

RAC 风险评价中<sup>[9,37,39-43]</sup>,通常以BCR三步提取法(弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态)作为形态分类参考<sup>[44]</sup>,以弱酸提取态作为活性形态进行评价。本次研究的形态分类则参考 Tessier 五步顺序提取法(可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态及残渣态)<sup>[25]</sup>,根据王亚平等<sup>[45]</sup>提出BCR法和Tessier法的对应关系,BCR法的弱酸提取态与Tessier法可交换态和碳酸盐结合态对应,二者地球化学意义相同。此外,部分RAC风险评价法的文献中以可交换态和碳酸结合态作为活性形态<sup>[46-47]</sup>。因此,本次研究也以可交换态与碳酸盐结

合态占总量的百分比作为RAC风险值计算,矿区土壤重金属的风险等级见表5。6种重金属RAC风险系数由强到弱: Cd(51.4) > Zn(27.4) > Pb(21.2) > Co(11.1) > Cu(4.0) > Ni(3.4)。各类采样点土壤中,Cd的生态风险排序:矿山上游河旁农田(54.4) > 矿山下游河旁农田(51.4) > 尾矿库附近农田(44.8); Pb的生态风险排序:尾矿库附近农田(27.4) > 矿山上游河旁农田(20.6) > 矿山下游河旁农田(12.9); Zn的生态风险排序:矿山上游河旁农田(31.3) > 尾矿库附近农田(23.8) > 矿山下游河旁农田(23.5)。

矿区RAC风险评价结果表明矿区土壤重金属Cd生态风险极高,Co、Zn、Pb中等,Cu和Ni低。就采样点类型而言,尾矿库附近农田土壤Cd生态风险高,Pb、Co、Zn中等;矿山上游河旁农田土壤Cd生态风险极高,Zn高,Pb中等;矿山下游河旁农田土壤Cd生态风险极高,Pb、Zn中等。

表4 稀土矿区潜在生态风险指数

Table 4 Potential ecological risk index in the rare earth mineral area

采样点类型	采样点	样品号	E						RI
			Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	
潜在生态危害贡献率(%)			70	5	3	6	14	2	
尾矿库附近农田	AY-1	AS-1	66.39	1.70	1.30	2.14	12.57	1.61	85.71
		AS-2	35.52	4.85	3.74	3.94	21.15	1.25	70.45
		AS-3	19.18	6.41	4.24	3.83	21.39	1.06	56.11
		AS-4	40.02	4.74	3.82	3.84	22.24	1.19	75.85
		平均值	40.28	4.43	3.27	3.44	19.34	1.28	72.03
	AY-6	AS-11	12.87	5.67	3.12	3.80	10.97	0.96	37.38
		AS-12	14.70	7.36	3.02	3.80	11.21	0.99	41.07
		平均值	13.78	6.52	3.07	3.80	11.09	0.97	39.23
	LN-2	LS-3	44.92	3.12	1.74	4.04	13.37	1.46	68.66
		LS-4	46.84	3.05	1.67	3.92	12.82	1.36	69.64
平均值		45.88	3.08	1.70	3.98	13.10	1.41	69.15	
AY-3	AS-7	72.60	1.56	1.29	2.09	11.82	1.70	91.06	
矿山上游河旁农田	AY-2	AS-5	58.73	2.85	1.91	5.68	8.59	1.27	79.02
		AS-6	48.30	3.15	1.85	5.27	7.95	1.26	67.78
		平均值	53.51	3.00	1.88	5.47	8.27	1.26	73.40
	AY-5	AS-9	50.39	2.20	2.12	4.98	7.34	1.28	68.32
		AS-10	50.75	2.03	1.76	4.27	6.84	1.10	66.75
		平均值	50.57	2.12	1.94	4.62	7.09	1.19	67.53
	LN-3	LS-5	55.52	2.78	2.00	3.95	7.52	1.28	73.06
		LS-6	50.47	3.40	2.02	4.59	7.21	1.30	68.99
		平均值	52.99	3.09	2.01	4.27	7.37	1.29	71.02
		LS-7	58.00	4.09	2.09	4.47	8.01	1.48	78.13
LN-4	LS-8	59.28	3.43	1.73	3.51	6.97	1.46	76.38	
	平均值	58.64	3.76	1.91	3.99	7.49	1.47	77.25	
AY-4	AS-8	75.11	4.97	3.00	5.29	11.19	1.44	101.00	
矿山下游河旁农田	LN-1	LS-1	93.51	4.64	3.61	6.66	6.84	1.56	116.81
		LS-2	88.02	4.63	3.61	6.88	6.79	1.63	111.56
		平均值	90.76	4.63	3.61	6.77	6.82	1.59	114.19
	XW-1	XS-1	54.28	3.68	1.65	4.28	6.36	1.12	71.37
XS-2		38.66	3.30	1.39	3.76	5.84	1.07	54.02	
	平均值	46.47	3.49	1.52	4.02	6.10	1.10	62.70	

2.3.4 三种评价结果对比

地累积指数法、潜在生态危害指数法和 RAC 风险评价法均表明赣南稀土矿区土壤,尤其是稀土矿山上下游河旁农田土壤中 Cd 具有较高生态风险,说明稀土矿开采活动提升了周边农田土壤 Cd 的含量及迁移活性。此外,由于地累积指数法和潜在生态危害指数法均采用重金属总量作为评价因子,得出某些一致的结论:研究区域土壤重金属总体生态风险水平较低,Cd 的累积和生态风险呈“矿山下游 > 矿山上游 > 尾矿库”的空间变化趋势。

三种评价方法的结果在几个方面也有所差异。首先作为主要的重金属污染元素,地累积指数显示 Cd、Pb 生态风险程度均为轻度且 Cd 累积程度低于 Pb,而潜在生态风险评价表明 Cd 达到了中、强的生

态风险,Pb 生态风险程度反而低于 Cd 为轻度,RAC 指数则显示 Cd 生态风险极高,Pb 中等。其次,地累积指数法和潜在生态指数法等总量评价结果表明 Co、Zn 无污染,而 RAC 指数这样的形态学评价方法则指出 Co、Zn 存在中等生态风险;Cd 总量评价指数和形态学评价指数的最高点分别为矿山下游和矿山上游,表明矿山下游河旁农田土壤中 Cd 累积程度最高,而矿山上游河旁农田土壤中 Cd 活性最高。

地累积指数法虽能够反映土壤重金属相比区域背景的累积特征,但没有考虑各重金属元素的生物有效性。而潜在生态危害指数引入了主观性较强的重金属毒性响应系数,突出 Cd 等毒性较高的重金属元素对生态环境风险的冲击。此外,地累积指数、潜在生态危害指数皆未考虑重金属赋存形态对环境

表5 稀土矿区 RAC 风险值

Table 5 Risk assessment code index in the rare earth mineral area

采样点类型	采样点	样号	活性形态所占比例(%)					
			Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
尾矿库附近农田	AY-1	AS-1	55.2	12.2	6.1	6.4	34.5	24.9
		AS-2	59.0	16.1	3.2	3.1	25.9	25.1
		AS-3	32.5	53.8	4.4	4.6	47.6	21.5
		AS-4	56.7	26.2	3.7	3.2	32.1	26.4
		平均值	53.7	32.1	4.0	4.1	35.1	24.6
	AY-6	AS-11	36.7	28.0	6.0	2.1	13.0	23.9
		AS-12	33.6	7.9	5.6	2.1	6.4	24.2
		平均值	35.0	16.7	5.8	2.1	9.7	24.1
	LN-2	LS-3	42.3	4.5	2.9	2.7	36.3	30.4
		LS-4	41.7	4.4	3.7	2.5	36.9	23.9
		平均值	42.0	4.5	3.3	2.6	36.6	27.3
	AY-3	AS-7	48.3	7.9	3.8	4.4	28.3	19.2
矿山上游河旁农田	AY-2	AS-5	52.8	8.5	3.5	3.4	26.2	31.1
		AS-6	59.7	17.8	3.9	4.7	24.3	34.9
		平均值	55.9	13.4	3.7	4.0	25.3	33.0
	AY-5	AS-9	55.0	5.6	2.0	2.5	19.4	21.4
		AS-10	54.7	7.2	2.3	3.2	21.2	25.5
		平均值	54.8	6.3	2.2	2.8	20.3	23.3
	LN-3	LS-5	57.8	7.7	4.0	4.2	20.5	61.5
		LS-6	54.6	5.3	2.5	2.7	16.3	23.1
		平均值	56.3	6.4	3.2	3.4	18.5	42.2
	LN-4	LS-7	50.9	8.9	4.2	4.6	18.5	28.8
		LS-8	50.2	7.7	4.7	3.6	17.8	24.7
		平均值	50.5	8.4	4.4	4.2	18.2	26.8
AY-4	AS-8	39.6	5.3	2.7	2.4	11.1	25.0	
矿山下游河旁农田	LN-1	LS-1	61.9	7.9	5.6	2.8	15.4	23.8
		LS-2	61.1	6.1	6.5	2.9	12.9	25.5
		平均值	61.5	7.0	6.0	2.9	14.1	24.7
	XW-1	XS-1	53.8	2.3	2.8	3.5	8.6	18.9
XS-2		52.2	8.3	3.7	4.7	18.6	23.1	
平均值		53.1	5.1	3.2	4.1	13.3	21.0	

造成的毒理效应。RAC 风险评价则关注于重金属迁移活性对环境的风险,与总量无关。总而言之,土壤的重金属生态风险受重金属浓度、种类数、毒性和赋存形态等因素的综合影响<sup>[48]</sup>,单一方法评价方法难以避免有所侧重或缺。三种评价法所得结果可以相互补充,结合总量评价和形态学评价对赣南稀土矿区土壤重金属生态风险进行评估,能更全面、客观地反映重金属对环境的污染和潜在风险状况。

### 3 结论

将 Tessier 五步顺序提取法和 ICP-MS 分析技术应用于稀土矿区农田土壤重金属元素含量及形态分布特征研究,结合地累积指数、潜在生态风险评价、RAC 风险评价,以识别稀土矿周边农田土壤的潜在环境风险。研究结果表明:①研究区土壤重金

属主要以残渣态存在,占总量的 65.5%。除此之外,Cd、Pb 在可交换态、Cu 在有机质结合态、Zn 在碳酸盐结合态也有较大富集;②矿区周边土壤存在着 Cd、Pb 累积现象,分别以矿山下游河旁农田、尾矿库附近农田的累积程度最高。22.7% 样品的 Cd 或 Pb 含量超过风险筛选值;③总量评价与形态学评价结果在 Pb、Co、Zn 的生态风险程度及空间分布等方面有所差异,但均表明赣南稀土矿区周边土壤,尤其是矿山上下游河旁农田土壤 Cd 具有较高的累积程度和生态风险。

本次研究工作通过综合总量与形态学的生态风险评价方法,针对离子吸附型稀土矿周边农田土壤得出较为全面、客观的重金属生态风险状况。Cd 化合物具有较大的生物毒性,易累积于人体诱发“骨痛病”等慢性疾病,因此针对稀土矿区土壤中高风险



险 Cd 污染的研究,对矿区周边居民健康与农业安全生产具有重要意义,需格外关注流经矿山河流旁农田土壤的 Cd 污染和迁移活性,应定期监测,并施用“凹凸棒石”等防治材料降低农田土壤中 Cd 的活性,减少人体 Cd 暴露风险。

#### 4 参考文献

- [1] 邓家姝,邓家恂. 坚持科学发展观 实现我国稀土产业可持续发展[J]. 世界有色金属,2005,14(2):10-13.  
Deng J S, Deng J X. Adhering to the scientific development concept and realizing the sustainable development of China's rare earth industry[J]. World Nonferrous Metals,2005,14(2):10-13.
- [2] 高志强,周启星. 稀土矿露天开采过程的污染及对资源和生态环境的影响[J]. 生态学杂志,2011,30(12):2915-2922.  
Gao Z Q, Zhou Q X. Contamination from rare earth or estrip mining and its impacts on resources and eco-environment[J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(12):2915-2922.
- [3] 王友生,侯晓龙,吴鹏飞,等. 长汀稀土矿废弃地土壤重金属污染特征及其评价[J]. 安全与环境学报,2014,14(4):259-262.  
Wang Y S, Hou X L, Wu P F, et al. Analysis of the characteristics and the evaluation of heavy metal pollutions in the deserted land - area left - over by the rare earth mining in Changting, Fujian [J]. Journal of Safety and Environment,2014,14(4):259-262.
- [4] 余爱华,卢秀琳,周舒宇,等. 城市不同功能区土壤重金属特性分析——以南京市玄武区为例[J]. 森林工程,2014,30(6):33-38.  
Yu A H, Lu X L, Zhou S Y, et al. Characteristics of heavy metals in soil of different urban areas—A case study of Xuanwu District in Nanjing [J]. Forest Engineering, 2014,30(6):33-38.
- [5] 唐翔宇,朱永官. 土壤中重金属对人体生物有效性的体外试验评估[J]. 环境与健康杂志,2004,21(3):183-185.  
Tang X Y, Zhu Y G. Advance in vitro tests in evaluating of bioavailability of heavy metals in contaminated soil via oral intake [J]. Journal of Environment and Health, 2004,21(3):183-185.
- [6] Humsa T Z, Srivastava R K. Impact of rare earth mining and processing on soil and water environment at Chavara, Kollam, Kerala: A case study [J]. Procedia Earth & Planetary Science,2015,11(15):566-581.
- [7] Ali S H. Social and environmental impact of the rare earth industries[J]. Resources,2014,3(1):123-134.
- [8] 张军,胡方洁,卢陈彬,等. 稀土矿区土壤重金属污染控制研究的几点建议[J]. 应用化工,2018,47(6):1254-1257.  
Zhang J, Hu F J, Lu C B, et al. Some suggestions on controlling heavy metal pollution in soil of rare earth mining area [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(6):1254-1257.
- [9] 刘丹,赵永红,周丹,等. 赣南某钨矿区土壤重金属污染生态风险评价[J]. 环境化学,2017,36(7):1556-1567.  
Liu D, Zhao Y H, Zhou D, et al. Ecological risk assessment of heavy metals pollution in a tungsten mine soil in south of Jiangxi Province [J]. Environmental Chemistry,2017,36(7):1556-1567.
- [10] 范拴喜. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报,2010,26(17):310-315.  
Fan S X. Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2010,26(17):310-315.
- [11] Baran A, Wiczorek J, Mazurek R, et al. Potential ecological risk assessment and predicting zinc accumulation in soils [J]. Environmental Geochemistry & Health, 2018,40(1):435-450.
- [12] Adlane B, Xu Z, Xu X, et al. Evaluation of the potential risks of heavy metal contamination in rice paddy soils around an abandoned Hg mine area in southwest China [J]. Acta Geochimica,2020,39(1):85-95.
- [13] Zawadzki J, Fabijanczyk P. Geostatistical evaluation of lead and zinc concentration in soils of an old mining area with complex land management[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2012, 10(4):729-742.
- [14] Kusin F M, Awang N H C, Hasan S N M S, et al. Geo-ecological evaluation of mineral, major and trace elemental composition in waste rocks, soils and sediments of a gold mining area and potential associated risks[J]. CATENA,2019,183(10):1-13.
- [15] 蔺亚青,胡方洁,张军,等. 赣南离子型稀土矿区土壤吸附铜的特征研究[J]. 应用化工,2018,47(3):434-437.  
Tong Y Q, Hu F J, Zhang J, et al. Adsorption features of copper in Gannan ion - type rare earth mining soil [J]. Journal of Applied Chemical Industry, 2018, 47(3):434-437.
- [16] 龚胜芳. 原子光谱技术在果园土壤重金属监测中的应用研究[D]. 赣州:赣南师范学院,2012.  
Gong S F. Application of atomic spectroscopy in orchard

- soil heavy metal monitoring [ D ]. Ganzhou: Gannan Normal University, 2012.
- [17] 陈优良,史琳,王兆茹. 基于模糊数学的矿区土壤重金属污染评价——以信丰稀土矿区为例[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(4): 127-133.  
Chen Y L, Shi L, Wang Z R. Assessment of heavy metal pollution in mining area based on fuzzy mathematics—A case study of Xinfeng rare earth mining area [ J ]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2016, 7(4): 127-133.
- [18] 苏文湫,祝怡斌. 赣州稀土矿山废弃地土壤重金属污染现状评价[J]. 有色金属(矿山部分), 2016, 68(4): 81-85.  
Su W Z, Zhu Y B. Evaluation of the soil heavy metal pollution in Ganzhou rare earth mine wasteland[J]. Non-Ferrous Metals (Mining Section), 2016, 68(4): 81-85.
- [19] 贺灵,曾道明,魏华玲,等. 赣南脐橙种植区典型果园土壤重金属元素评价[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(2): 292-297.  
He L, Zeng D M, Wei H L, et al. Evaluating heavy metals of navel orange orchard soil in Gannan area[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2014, 53(2): 292-297.
- [20] Alonso E, Santos A, Callejon M, et al. Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadamar river basin[J]. Chemosphere, 2004, 56(6): 561-570.
- [21] Pagnanelli F, Moscardini E, Giuliano V, et al. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: Pollution detection and affinity series [ J ]. Environmental Pollution, 2004, 132(2): 189-201.
- [22] Jain C K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India[J]. Water Research, 2004, 38(3): 569-578.
- [23] Singh K P, Mohan D, Singh V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti River sediments—A tributary of the Ganges, India[J]. Journal of Hydrology, 2005, 312(1): 14-27.
- [24] 于扬,李德先,王登红,等. 溶解态稀土元素在离子吸附型稀土矿区周边地表水中的分布特征及影响因素[J]. 地学前缘, 2017, 24(5): 172-181.  
Yu Y, Li D X, Wang D H, et al. Distribution and impact factor of dissolved rare earth elements in surface waters in the suburb of typical ion-adsorption rare earth orefield [ J ]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(5): 172-181.
- [25] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [ J ]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [26] 马强,冯志刚,孙静,等. 新疆某地浸砂岩型铀矿中铀赋存形态的研究[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 501-506.  
Ma Q, Feng Z G, Sun J, et al. Study on chemical speciation of uranium in samples from *in-situ* leaching sandstone-type uranium deposit in Xinjiang [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 501-506.
- [27] 李晓阁,潘静,奚旦立,等. 印染污泥中重金属形态分析及生物有效性[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 10-14.  
Li X G, Pan J, Xi D L, et al. Bioavailability and speciation analysis of heavy metals in textile dyeing sludge [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 10-14.
- [28] 王志罡,谢宏,杨旭,等. 贵州铜仁坝黄磷矿中铀赋存状态的逐级化学提取研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(3): 256-265.  
Wang Z G, Xie H, Yang X, et al. Stepwise extraction study on the occurrence of uranium in Tongren Bahuang phosphorite, Guizhou [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 256-265.
- [29] 孙彬彬,曾道明,刘占元,等. 风成砂覆盖区地电化学提取前后土壤中元素赋存状态变化研究[J]. 物探与化探, 2018, 42(3): 93-102.  
Sun B B, Zeng D M, Liu Z Y, et al. Variation of modes of occurrence of elements in soil before and after the geo-electrochemical extraction in eolian sand covered area [ J ]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2018, 42(3): 93-102.
- [30] 孙凯,孙彬彬,周国华,等. 福建龙海土壤重金属含量特征及影响因素研究[J]. 现代地质, 2018, 32(6): 197-205.  
Sun K, Sun B B, Zhou G H, et al. Study on concentration characteristics and influencing factors of heavy metals in soils in Longhai, Fujian Province [ J ]. Modern Geology, 2018, 32(6): 197-205.
- [31] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [ J ]. Geojournal, 1969, 2(3): 108-118.
- [32] Alhaidarey M J S, Hassan F M, Alkubaisy A R A, et al. The geoaccumulation index of some heavy metals in Al-Hawizeh Marsh, Iraq [ J ]. Journal of Chemistry, 2015, 7(S1): S157-S162.
- [33] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [ J ]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [34] Guo W, Liu X, Liu Z, et al. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin [ J ]. Procedia

- Environmental Sciences, 2010, 2(1): 729 - 736.
- [35] Singovszka E, Balintova M, Holub M. Assessment of heavy metals concentration in sediments by potential ecological risk index [J]. Inzynieria Mineralna, 2014, 15(2): 137 - 140.
- [36] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112 - 115.
- Xu Z Q, Ni S J, Tou X G, et al. Calculation of heavy metals' power toxicity coefficients in the evaluation of potential ecological risk index [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 31(2): 112 - 115.
- [37] Guillén M T, Delgado J, Albanese S, et al. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 119 - 120(6): 32 - 43.
- [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 value of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [39] Gupta S K, Chabukdhara M, Kumar P, et al. Evaluation of ecological risk of metal contamination in river Gomti, India: A biomonitoring approach [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2014, 110: 49 - 55.
- [40] Mireles A, Solís S C, Andrade E, et al. Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico City [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2004, 219(1): 187 - 190.
- [41] 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.
- Chen Y, Ji H B, Zhu X F, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in soils around the gold mine of Detiangou—Qifengcha, Beijing City, China [J]. Journal of Agro - Environment Science, 2012, 31(11): 2142 - 2151.
- [42] 陆泗进, 王业耀, 何立环. 风险评价代码法对农田土壤重金属生态风险的评价[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1857 - 1863.
- Lu S J, Wang Y Y, He L H. Ecological risk of heavy metals in agricultural soils assessed by risk assessment code [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(11): 1857 - 1863.
- [43] 许柏宁, 王鹏, 王建壹, 等. 北京某环路两侧土壤重金属污染风险评价[J]. 环境化学, 2014, 33(12): 2152 - 2161.
- Xu B N, Wang P, Wang J Y, et al. Evaluation of heavy metal pollution in the soil sampled from a ring road in Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(12): 2152 - 2161.
- [44] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1-4): 231 - 235.
- [45] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 728 - 734.
- Wang Y P, Huang Y, Wang S M, et al. Chemical speciation of elements in sediments and soils and their sequential extraction process [J]. Chinese Journal of Geology, 2005, 24(8): 728 - 734.
- [46] 孙瑞瑞, 陈华清, 李杜康. 基于土壤中铅化学形态的生态风险评价方法比较[J]. 安全与环境工程, 2015, 22(5): 47 - 51.
- Sun R R, Chen H Q, Li D K. Comparison of ecological risk assessment methods based on the chemical forms of lead in soil [J]. Safety and Environmental Engineering, 2015, 22(5): 47 - 51.
- [47] 冯艳红, 郑雨萍, 应蓉蓉, 等. 黔西北炼锌矿区土壤重金属形态分析及风险评价[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(2): 142 - 149.
- Feng Y H, Zheng L P, Ying R R, et al. Forms of heavy metals in soils of zinc mining area in northwestern Guizhou Province and their environmental risks [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017, 33(2): 142 - 149.
- [48] 王鹏. 北京某公路两侧土壤重金属污染现状及风险评价研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2014.
- Wang P. Study on the status and risk assessment of heavy metal pollution in soil on both sides of a highway in Beijing [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2014.

# Forms Distribution of Heavy Metals and Their Ecological Risk Evaluation in Soils of Ion Adsorption Type in the Rare Earth Mining Area of Southern Jiangxi, China

ZHANG Sai<sup>1,2</sup>, YU Yang<sup>1\*</sup>, WANG Deng-hong<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>3</sup>, ZHANG Hong-guo<sup>4</sup>, CEN Kuang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

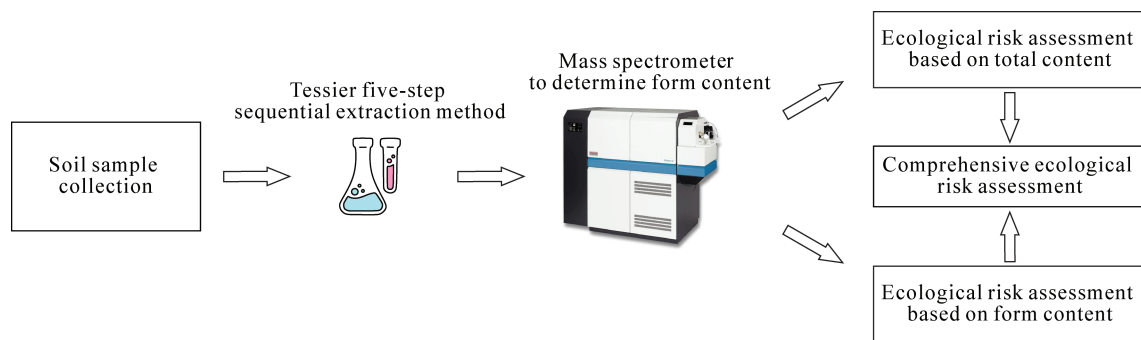
2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100084, China;

3. Scientific Institute of Geology and Mineral Resources, Sichuan Exploration Bureau of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610036, China;

4. Sichuan Huadi Exploration Co., LTD, Chengdu 610200, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) Cd and Pb in the soil around the rare earth mining area were cumulated and the proportion of the exchangeable forms was relatively high.
- (2) The results of multiple ecological risk assessments indicated that the ecological risk level of Cd was relatively high in the farmland soil of the mining area.
- (3) The Cd pollution was high in riverside farmland downstream of the mine, whereas the Cd activity was high in riverside farmland upstream of the mine.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** The open – pit mining of rare earth mines easily causes heavy metal pollution problems. Studies have shown that the soil of the rare earth mining area in southern Jiangxi has been polluted by heavy metals of Cd and Pb in low and moderate degrees. Environmental quality assessment usually uses pollution factors (total heavy metal content) as indicators of the degree of pollution, which can only reflect the degree of enrichment of heavy metals.

**OBJECTIVES:** To investigate the forms of heavy metals in the soil of the rare earth mining area in southern Jiangxi Province, migration ability and bioavailability.

**METHODS:** Based on the forms analysis of soil heavy metals measured by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS), the ecological risk of soil heavy metals in the rare earth mining area was evaluated using the geoaccumulation index method, potential ecological hazard index method and RAC risk assessment.

**RESULTS:** The heavy metals in the soil in the study area mainly existed in the residual form, accounting for 65.5% of the total. The average content of Cd and Pb in the soil samples was 1.72 times and 2.14 times the soil background value of Jiangxi Province, respectively. The average value of Cd in the soil in the farmland along the river downstream of the mine and the average value of Pb in the farmland near the tailing pond were 2.33 times and 3.06 times background value, respectively. The Cd or Pb content of the 22.7% samples exceeded the risk screening value. Among them, the exchangeable form of Cd and Pb accounted for 47.1% and 13.5% of the total amount, respectively, secondary to the residual form. Geoaccumulation index and potential ecological risk assessment results show that the accumulation degree and ecological risk level of Cd and Pb were higher, and Co, Ni, Cu, and Zn were lower. RAC risk assessment results show that Cd ecological risk was higher, whereas Co, Zn, and Pb was medium and Cu and Ni was low. Although the focal point and some results of the three evaluation methods were also different, the comprehensive conclusion showed that the soil Cd pollution and migration activities in the mining area were high, and the ecological risk was high.

**CONCLUSIONS:** The research results provide scientific basis for identifying the potential environmental risks of farmland soil in rare earth mining areas and propose effective prevention, emergency response and mitigation procedures.

**KEY WORDS:** ion adsorption type rare earth ore; heavy metal form; inductively coupled plasma – mass spectrometry; geoaccumulation index; potential ecological risk index; RAC risk assessment method