

陈丹利, 刘冠男, 行正松, 等. 河南栾川钼铅锌多金属矿集区土壤重金属累积及源解析[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 839-851. doi: 10.15898/j.ykcs.202208090147.

CHEN Danli, LIU Guannan, XING Zhengsong, et al. Accumulation and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Molybdenum-Lead-Zinc Polymetallic Ore Concentration Area of Luanchuan[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 839-851. doi: 10.15898/j.ykcs.202208090147.

河南栾川钼铅锌多金属矿集区土壤重金属累积及源解析

陈丹利^{1,2}, 刘冠男^{3*}, 行正松^{1,2}, 刘伟^{1,2}, 潘飞飞^{1,2}, 徐建军^{1,2}, 赵元艺³

(1. 河南省地质矿产勘查开发局第三地质勘查院, 河南 郑州 450014;

2. 河南省金属矿产深孔钻探工程技术研究中心, 河南 郑州 450014;

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

摘要: 河南栾川钼铅锌多金属矿集区内长期矿产资源开发产生了大量的重金属, 目前研究区农田表层土壤重金属累积及不同种类矿业活动对其影响尚不明晰。本文选取研究区内 5 个典型小流域, 采集河流沿岸 29 条水平土壤剖面上 95 件农田表层土壤样品, 采用极谱法测定 Mo, 电感耦合等离子体质谱法测定 Cd, X 射线荧光光谱法测定 Cr、Cu、Pb 和 Zn, 原子荧光分光光度法测定 Hg 和 As 含量, 通过地累积指数法、内梅罗综合污染指数法和潜在生态风险指数法分别评价重金属的累积特征、污染程度和生态风险; 采用多元统计分析和 PMF 模型对表层土壤重金属的来源进行解析。结果表明: 研究区农田表层土壤中主要污染物为 Mo, 局部为 Hg; 除 Cr 外, 其他重金属均不同程度地受到周边矿业活动的影响; 5 个流域土壤重金属富集程度依次是: 北沟河>洧河>石宝沟>陶湾北沟>伊河。北沟河土壤总体为重污染, 中等生态风险, 其他流域土壤总体污染程度为轻度, 生态风险等级为轻微; 但不同流域均存在重金属污染较重和生态风险较强的点位。典型横向土壤剖面分析表明, 近岸部分土壤重金属富集程度明显高于远岸土壤。研究区农田表层土壤重金属来源于自然源(32.9%)、铅锌矿矿业活动(30.6%)、钼矿矿业活动(26.8%)和金矿矿业活动(9.7%)。

关键词: 钼铅锌多金属矿集区; 重金属; 土壤; 累积; PMF 模型; 源解析

要点:

(1) 矿业活动导致研究区内小流域沿岸农田表层土壤重金属累积明显。

(2) 铅锌矿和钼矿对土壤重金属的贡献率分别为 30.6% 和 26.8%。

(3) 随着与河流距离的增加河流阶地部分土壤重金属含量逐渐减少。

中图分类号: S151.93; O657.63

文献标识码: A

矿产资源开发一方面对国民经济发展作出巨大贡献, 另一方面产生大量的废水、废气和废渣, 对周边生态环境产生严重的负面影响, 其中重金属污染是重要的环境问题^[1]。土壤重金属具有高毒性、累积性和不可降解性^[2], 因此矿山周边土壤重金属污染受到国内外广泛关注。前人针对钼矿区农田^[3-4]、选

矿场周边的农田^[5]、矿区不同区域^[6]、铜钼矿采选区和尾矿库周边^[7]土壤重金属污染分别开展了相关研究, 表明矿区和选矿场周边农田重金属污染原因除了成土作用、矿物伴生及其转化等自然过程外, 还与受污染地下水灌溉、矿石开采及运输、大气降尘等有关, 同时距矿区越远, 潜在的生态风险也随之降低。

收稿日期: 2022-08-09; **修回日期:** 2023-04-23; **接受日期:** 2023-05-16

基金项目: 河南省自然资源厅科技攻关项目“栾川矿集区地球化学环境累积效应和预警方法研究”(〔2019〕373-10 号); 河南省地质矿产勘查开发局局管地质科研项目“陆浑水库上游矿业活动对水源地安全影响研究”(豫地矿科研〔2019〕6 号)

第一作者: 陈丹利, 工程师, 主要从事矿山生态环境调查及治理研究。E-mail: dlc0715@126.com。

通信作者: 刘冠男, 博士, 副研究员, 主要从事矿山生态环境修复研究。E-mail: liu.guannan@126.com。

毛香菊等^[7]研究表明内蒙古某铜钼矿区土壤 Cu 污染最为严重,重度污染率达 30%,表层土壤中的重金属含量高于深层土壤,且主导风向对矿区不同方位土壤重金属污染水平影响较为显著;王涛等^[6]对陕西某钼矿区土壤重金属污染特征进行了研究表明矿坑下游河岸区域和露天采矿区域为强潜在生态风险,周边农田区域为轻微潜在生态风险;Ghazaryan 等^[8]用地累积指数法、污染负荷指数等方法对亚美尼亚铜钼矿周边土壤重金属累积研究发现,周边土壤 Mo 和 Cu 污染严重,部分点位土壤 Mo 和 Cu 含量可分别高达 1527mg/kg 和 3480mg/kg,且表层重金属含量较深层土壤高。尽管国内外对钼矿周边土壤重金属污染开展了大量研究,且均认为矿山开采是周边土壤重金属的重要来源,但对于多金属矿集区内不同种类矿山开采活动对土壤重金属累积的贡献还鲜有研究。

河南栾川县地处特殊的地理位置,是中国黄河流域和长江水系分水岭区,栾川县西北部的丹江口水库是南水北调工程重要的水源涵养地,南部是黄河流域二级支流伊河发源地,其在生态文明建设中的地位十分重要。同时,栾川县是中国“钼都”,也是中国重要的钼、钨、金、铅锌等多金属矿产资源保障地^[9]。栾川县大规模矿产资源开采及选冶活动有 30 多年的历史(河南省地质矿产勘查开发局第三地质勘查院.河南省栾川县南泥湖矿区钼矿资源储量核实报告.2021),造成了矿山周边农田土壤重金属污染。前期研究表明栾川北沟河流域下游某铅锌尾矿库周边农田区、山林区、生活区土壤均已遭受明显的外源重金属污染^[10]。

本文选择栾川县矿业活动分布最为密集的钼铅锌多金属矿集区,通过地累积指数法、内梅罗综合污染指数法和潜在生态风险指数法评价研究区内农田表层土壤中重金属的累积特征、污染程度和生态风险;通过河流阶地土壤重金属含量分布规律研究矿业活动对土壤重金属的影响;最后通过主成分分析、相关分析和 PMF 模型对研究区农田表层土壤的重金属来源进行解析,以期为栾川矿集区土壤污染防治提供科学依据和数据支撑。

1 研究区概况

研究区位于河南省洛阳市栾川县西部,属黄河流域和长江流域分水岭地区(图 1),总面积约 730km²,区内地形总体西北高东南低,矿业活动多沿河床分布。区域上属暖温带大陆性季风气候,年均

降雨量 964.7mm,最小降雨量 403.3mm。

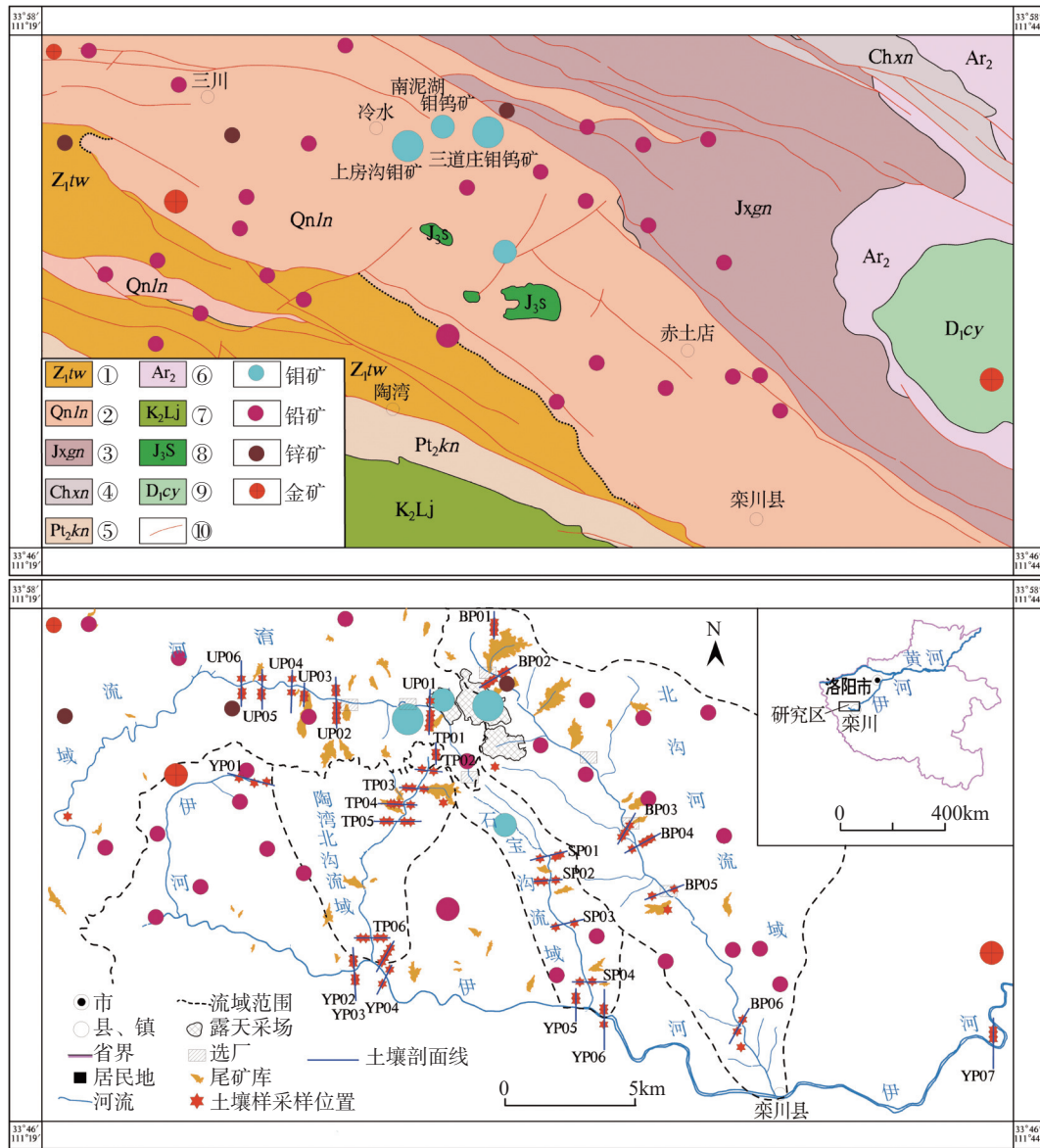
研究区是中国著名南泥湖—三道庄—上房沟超大型斑岩-矽卡岩型钼矿产地(图 1)。区内分布大型钼矿床 2 处,中型钼矿床 2 处;中型铅矿床 1 处,小型铅矿床 27 处;小型锌矿床 3 处;中型金矿床 2 处,小型金矿床 1 处[洛阳市自然资源和规划局.洛阳市矿产资源总体规划(2016—2020).2018],这些矿床均存在不同程度的开采,其中以南泥湖—三道庄—上房沟钼矿开采历史最久,强度最高,自 1969 年发现后有零星的采矿活动,1985 年后开始大规模的开采,开采方式主要为露天开采。钼矿石中主要金属矿物有辉钼矿(MoS₂)、白钨矿(CaWO₄)、黄铜矿(CuFeS₂)、闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、黄铁矿(FeS₂)、磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)和磁铁矿(Fe₃O₄)等^[11]。大型尾矿库主要位于北沟河小流域上游,多为山谷型尾矿库。

2 实验部分

2.1 样品采集和分析测试

选择钼铅锌多金属矿集区内伊河源区、北沟河、石宝沟、陶湾北沟和涪河 5 个典型小流域,按照上、中、下游布设农田表层土壤水平采样剖面,矿业活动集中区域加密采样剖面。每条采样剖面横切河流阶地,并在阶地的农田内采集表层土壤样品(0~20cm),共部署采样剖面 29 条,其中伊河源区 7 条,北沟河小流域 6 条,石宝沟小流域 4 条,陶湾北沟小流域 6 条,涪河小流域 6 条;共采集表层土壤样品 95 件,其中伊河源区 21 件,北沟河小流域 22 件,石宝沟小流域 10 件,陶湾北沟小流域 20 件,涪河小流域 22 件。剖面及表层土壤样品分布见图 1。农田表层土壤样品采集采用 5 点法,对每点采集的样品进行混合,置于采样袋中。采集完的样品去除草根、砾石等杂物后,自然风干,过 100 目筛,待测。

土壤样品在安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心)进行分析。Mo 含量采用极谱分析仪(POL, JP-2D 型,中国),Cd 含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7900 型,美国),Cr、Cu、Pb 和 Zn 含量采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, ZSX100e 型,日本),Hg 和 As 含量采用原子荧光分光光度计(AFS, AFS-8330 型,中国)进行测定。每批样品加 10% 空白样与平行样进行质量控制,分析方法准确度和精密度采用国家一级土壤标准物质(GBW07456、GBW07386、GBW07389、GBW07451)控制。标样 As、Hg、Mo、Cr、Cu、Zn、



①—陶湾群; ②—栾川群; ③—官道口群; ④—熊耳群; ⑤—宽坪群; ⑥—晚太古代变质岩系; ⑦—老君山花岗岩超单元; ⑧—石宝沟花岗岩单元; ⑨—长岭花岗岩侵入体; ⑩—区域性深断裂。

图1 栾川钼铅锌多金属矿集区剖面及表层土壤点位图

Fig. 1 Location of soil profiles and surface soils in Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area of Luanchuan.

Pb 和 Cd 的准确度平均值分别为 0.021、0.010、0.019、-0.005、0.026、-0.004、0.009 和 0.002, 满足质控要求(≤ 0.1); 平行样 As、Hg、Mo、Cr、Cu、Zn、Pb 和 Cd 相对双差平均值分别为 4.85%、0.78%、0.40%、0.12%、0.25%、0.27%、0.07% 和 0.76%, 满足质控要求($\leq 25\%$)。

2.2 土壤污染评价方法

2.2.1 地累积指数法

应用地累积指数对重金属累积程度进行评价^[12-13]。计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_i}{k B_i} \right] \quad (1)$$

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_i 为样品中元素 i 的浓度, mg/kg; k 为修正指数, 是考虑成土母岩差异可能引起的背景值变动系数, 取值为 1.5; B_i 是元素 i 的背景值, mg/kg。背景值采用研究区水系沉积物测量获得这些元素含量的平均值^[14][河南省地质矿产厅区域地质调查队. 区域地球化学调查报告: 水系地球化学测量(栾川幅). 1989]。水系沉积物 Mo、Cd、Hg、As、Cr、Cu、Pb 和 Zn 含量平均值分别为 0.98、0.187、0.036、7.92、75.8、29.6、31.6 和 101.4mg/kg。根据

I_{geo} 计算结果, 土壤中重金属的累积程度共分为 7 级: $I_{geo} < 0$, 无累积; $0 < I_{geo} \leq 1$, 无-中度累积; $1 < I_{geo} \leq 2$, 中度累积; $2 < I_{geo} \leq 3$, 中-强累积; $3 < I_{geo} \leq 4$, 强累积; $4 < I_{geo} \leq 5$, 强-极强累积; $I_{geo} > 5$, 极强累积。

2.2.2 内梅罗综合污染指数法

内梅罗综合污染指数法是较常用的综合评价方法^[15]。计算公式如下:

$$P_N = \sqrt{\frac{\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\max}^2 + \left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\text{ave}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P_N 为某土壤样品的综合污染指数; C_i 为土壤中重金属 i 的含量, mg/kg; S_i 为土壤中重金属的评价标准, mg/kg, 采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的农用地土壤污染风险筛选值。该标准未给出 Mo 的风险筛选值, 因此, Mo 元素不参与内梅罗综合污染指数和潜在生态风险指数评价; $(C_i/S_i)_{\max}$ 为土壤中各重金属的环境质量指数最大值; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 为土壤中各重金属的环境质量指数平均值。内梅罗污染指数评价划分标准为: $P_N \leq 0.7$, 清洁; $0.7 < P_N \leq 1.0$, 尚清洁; $1.0 < P_N \leq 2.0$, 轻污染; $2.0 < P_N \leq 3.0$, 中污染; $P_N > 3.0$, 重污染。

2.2.3 潜在生态风险指数法

重金属的生态风险常用潜在生态风险指数(E_i) 进行评价^[16-17]。计算公式为:

$$E_i = T_i \times \left(\frac{C_i}{S_i}\right) \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i \quad (4)$$

式中: (C_i/S_i) 为土壤中污染元素的单因子污染指数; T_i 为不同金属生物毒性响应因子; RI 为多种重金属综合潜在生态危害指数。本研究涉及的重金属元素

毒性响应系数: $Cd=30 \times (\sqrt{5}/\sqrt{BPI})$ 、 $Hg=40 \times (5/BPI)$ 、 $As=10 \times 1$ 、 $Cr=2 \times (\sqrt{5}/\sqrt{BPI})$ 、 $Cu=5 \times (\sqrt{5}/\sqrt{BPI})$ 、 $Pb=5 \times (\sqrt{5}/\sqrt{BPI})$ 、 $Zn=1 \times (\sqrt{5}/\sqrt{BPI})$, BPI 取 5^[16,18]。当 $RI < 150$, 生态风险等级为轻微; 当 $150 \leq RI < 300$, 生态风险等级为中等; 当 $300 \leq RI < 600$, 生态风险等级为强; 当 $600 \leq RI$, 生态风险等级为很强^[13]。

2.3 数学统计及源解析

2.3.1 数学统计

数据分析与统计采用 Microsoft Excel 和 Origin 2017 完成, K-S 检验、单因素方差分析、主成分分析和相关性分析采用 SPSS 26.0 完成。

2.3.2 土壤重金属源解析

主成分分析、相关性分析和 PMF 模型用于土壤重金属源解析。主成分分析可以将多个指标转化为少数几个综合指标来反映原始数据的信息, 在土壤研究中用以分析各重金属来源^[19]。相关性分析是土壤重金属来源分析的简单方法之一, 相关系数越高, 说明同源可能性越大^[19]。本次采用 PMF 软件模型(EPA PMF 5.0)计算研究区各污染源对农田表层土壤重金属的贡献^[20-23]。

3 结果与讨论

3.1 土壤重金属分布与累积特征

3.1.1 土壤重金属含量总体分布特征

农田表层土壤重金属含量特征如表 1 所示。研究区 5 个小流域沿岸 95 件农田表层土壤样品 Mo、Cd、Hg、As、Cr、Cu、Pb、Zn 平均含量分别是土壤背景值的 73.23、6.47、2.25、2.56、0.87、2.51、4.41、3.11 倍, 结果表明研究区农田表层土壤中 Mo、Cd、Pb、Zn 元素富集明显, Cu、As、Hg 次之, Cr 富集最弱。农田表层土壤中 Mo 和 Hg 属于强变异, Cd、As、Cr、Cu、Pb 和 Zn 属于中等变异。尽管农田表层土

表 1 栾川钼铅锌多金属矿集区农田表层土壤重金属含量特征($N=95$)

Table 1 Characteristics of heavy metal contents in agricultural surface soils in Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area ($N=95$).

重金属元素	最大值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	中位数 (mg/kg)	算术平均值 (mg/kg)	标准差	变异系数 (%)	土壤背景值 (mg/kg)
Mo	366.85	1.31	32.35	71.77	81.60	113.69	0.98
Cd	6.56	0.12	0.85	1.23	1.17	95.14	0.19
Hg	0.78	0.01	0.05	0.09	0.12	131.35	0.04
As	124.20	2.71	15.00	20.27	18.96	93.56	7.92
Cr	120.00	18.70	67.10	66.31	17.75	26.77	75.80
Cu	438.80	25.70	52.70	74.19	57.88	78.02	29.60
Pb	595.60	16.60	82.70	139.33	130.87	93.93	31.60
Zn	1226.00	86.30	229.70	315.54	240.46	76.21	101.40

壤中 Hg 含量相对较低, 但个别点位因附近金矿历史遗留堆渣土壤 Hg 含量很高。结果表明 Mo 和 Hg 受矿业活动等人类活动影响显著, Cd、Pb、As、Cu 和 Zn 受人类活动影响中等, Cr 受人类活动影响相对较小。

3.1.2 不同流域土壤重金属含量特征

研究区农田表层土壤重金属含量按 5 个流域各自进行统计分析, 结果如图 2 所示。北沟河、石宝沟流域、伊河源区农田表层土壤特征污染元素基本一致, Mo、Cd 和 Pb 是主要污染元素, 其他元素污染相对较弱。北沟河流域农田表层土壤中 Mo、Cd 和 Pb 平均含量分别为 125.88、2.20 和 232.94mg/kg, 显著高于背景值, 分别是背景值的 128.45、11.57 和 7.37 倍。石宝沟流域农田表层土壤的污染强度较北沟河流域低, Mo、Cd、Pb 平均含量分别为 75.63、0.95 和 189.07mg/kg, 分别是背景值的 77.17、4.99 和 5.98 倍。陶湾北沟流域农田表层土壤中主要污染元素 Mo 和 Cd 平均含量分别为 61.03 和 0.79mg/kg, 分别是背景值的 62.28 和 4.17 倍。伊河流域农田表层土壤中污染元素与其支流北沟河、石宝沟和陶湾

北沟基本一致, 但污染强度明显较低, 主要污染元素是 Mo、Cd 和 Pb, 平均含量分别为 27.84、0.92 和 138.80mg/kg。清河流域农田表层土壤中 Mo 和 Cd 平均含量分别为 74.78 和 1.09mg/kg。5 个流域农田表层土壤中除 Cr 低于背景值外, 其余元素含量均值均高于背景值, 说明受到了矿业活动不同程度的影响。北沟河、石宝沟、陶湾北沟和清河流域源区是南泥湖—三道庄—上房沟超大型钼矿集区, 钼矿开采活动历史悠久, 强度高, 中下游有零星的铅锌矿开采活动, 造成农田表层土壤中与钼、铅锌矿矿业相关的 Mo、Cd 和 Pb 含量较高; 伊河流域受以上汇入支流影响, Mo、Cd 和 Pb 含量相对较高。

由地累积指数结果可知(图 3), 研究区农田表层土壤 8 种重金属的总体累积程度由强至弱依次为: Mo>Cd>Pb>Zn>Cu>As>Hg>Cr, Mo 元素地累积指数平均值为 4.50, 达到强-极强累积, Cd、Pb 元素地累积指数平均值为 1.65、1.06, 达到中度累积, Zn、Cu、As 元素为无-中度累积水平, Hg、Cr 元素无累积。研究区农田表层土壤不同重金属的总体累积程度由强至弱依次为: 伊河流域 Mo>Cd>Pb>As>Zn>Hg>Cu>Cr,

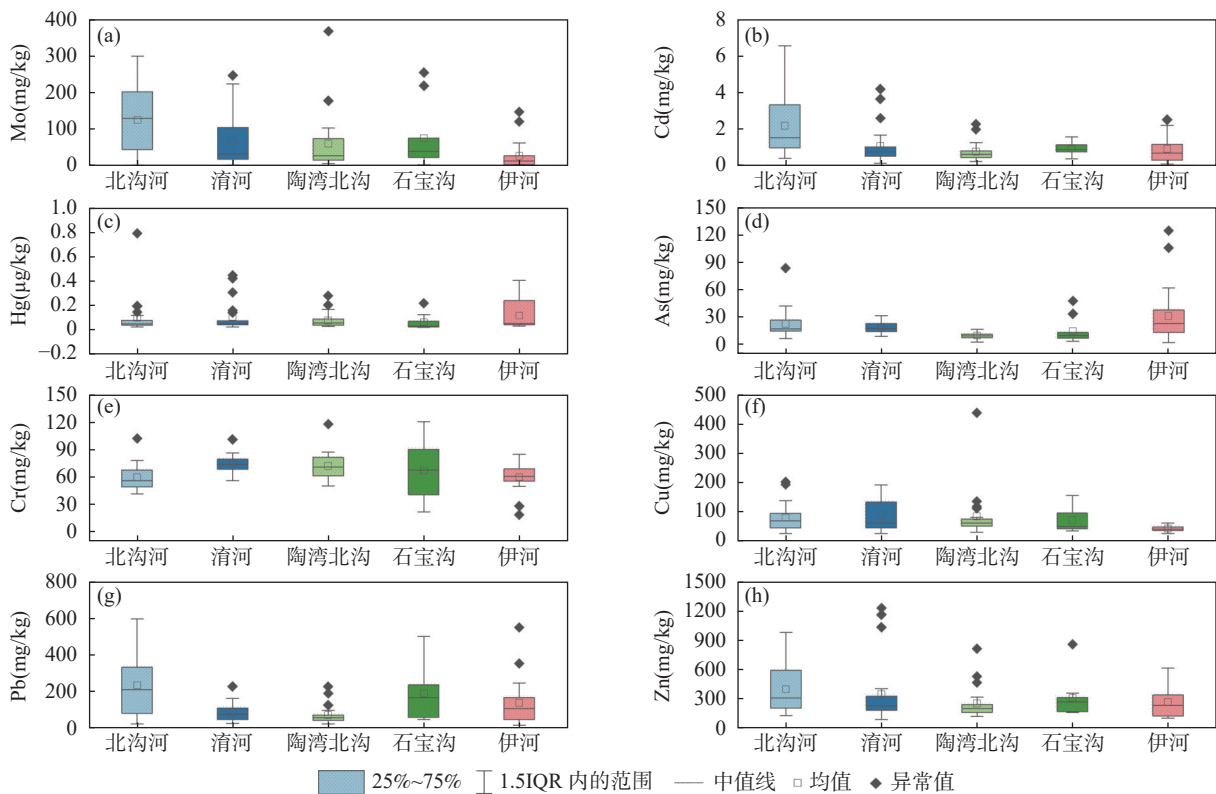


图2 栾川钼铅锌多金属矿集区土壤(a)Mo、(b)Cd、(c)Hg、(d)As、(e)Cr、(f)Cu、(g)Pb 和(h)Zn 含量

Fig. 2 Contents of heavy metals in Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area. (a) Mo, (b) Cd, (c) Hg, (d) As, (e) Cr, (f) Cu, (g) Pb and (h) Zn.

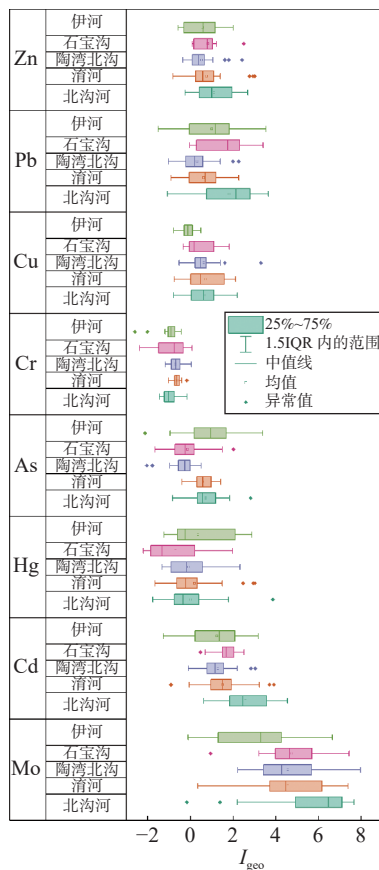


图3 栾川钼铅锌多金属矿集区土壤重金属地累积指数

Fig. 3 I_{geo} of soil heavy metals in Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area.

北沟河流域 $Mo>Cd>Pb>Zn>As>Cu>Hg>Cr$, 陶湾北沟流域 $Mo>Cd>Cu>Zn>Pb>Hg>As>Cr$, 石宝沟流域 $Mo>Cd>Pb>Zn>Cu>As>Hg>Cr$, 清河流域 $Mo>Cd>Zn>Cu>Pb>As>Hg>Cr$ 。

3.2 土壤重金属污染评价和生态风险评价

采用内梅罗综合指数法和潜在生态指数法,对 5 个流域沿岸农田表层土壤重金属生态风险进行评价。不同流域内梅罗综合指数和潜在生态指数均值通过 K-S 检验,表明均符合正态分布;采用单因素方差分析中不假定等方差(方差不齐)的 Tamhane 检验进行多重均值比较,结果如图 4 所示。结果显示北沟河、清河、陶湾北沟、石宝沟、伊河沿岸农田表层土壤 P_N 均值分别为 3.1、1.8、1.3、1.5 和 1.6。其中北沟河为重度污染,其他流域为轻度污染。不同流域相比较,仅北沟河 P_N 显著高于陶湾北沟和石宝沟 P_N ($P<0.05$),与其他流域相较均未达到显著水平。潜在生态指数法结果表明,北沟河为中等生态风险 ($RI=202.6$),其余 4 条流域为轻微风险等级。与内梅罗综合指数法评价结果相似,仅北沟河 RI 均值显著

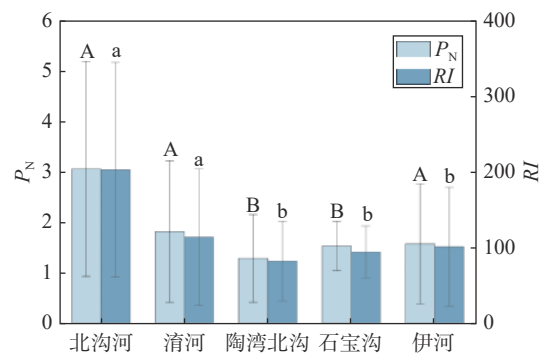


图4 栾川钼铅锌多金属矿集区土壤重金属污染评价和生态风险评价,不同字母表示不同流域 P_N 和 RI 均值差异显著 ($P<0.05$, 单因素方差分析)

Fig. 4 Pollution assessment and ecological risk assessment of heavy metals in soils of Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area. Different letters within the P_N and RI indicate significant differences ($P<0.05$, one-way ANOVA).

高于陶湾北沟和石宝沟 RI ($P<0.05$),与伊河和清河相较均未达到显著性。同一流域所采集样品重金属含量差异较大,除伊河外,其他流域均存在重金属污染较重和生态风险较强的点位。

3.3 矿业活动对河流阶地土壤重金属的影响

研究区设置的 29 条土壤采样剖面部分与河床间有浆砌石墙阻隔,部分有公路贯穿,为了避免土壤重金属含量受其他人类活动因素影响,选取北沟河 (BP03)、清河 (UP01)、伊河 (YP06、YP07) 4 条仅受矿业活动单一影响的典型剖面,研究栾川钼铅锌多金属矿业活动对农田表层土壤的影响。

北沟河流域中游剖面 BP03 农田表层土壤样品中 Cr、As 元素含量整体变化趋势不明显,且 Cr 元素含量远低于土壤背景值(图 5);河床农田表层土壤中 Mo、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn 元素含量均随河流距离的增加而降低。与 BP03 剖面结果相似,清河流域源区剖面 UP01 农田表层土壤样品中 Cr、As 元素含量整体变化趋势不明显;其他元素含量自山前向河流先降低后升高,岸边明显高于其他地区,表明可能受到污染地表水的影响。右岸样品虽然距岸边距离较远,但受钼矿石渣堆影响,Mo、Pb 元素含量显著高于左岸。总体来看,北沟河和清河小流域沿岸农田表层土壤中 Cr、As 元素受矿业活动影响较小,Mo、Cd、Pb、Zn、Cu 等元素含量均受到了矿业活动的影响。伊河流域土壤剖面重金属含量变化如图 6 所示,石宝沟支流汇入后农田表层土壤采样剖面上 (YP06) 土

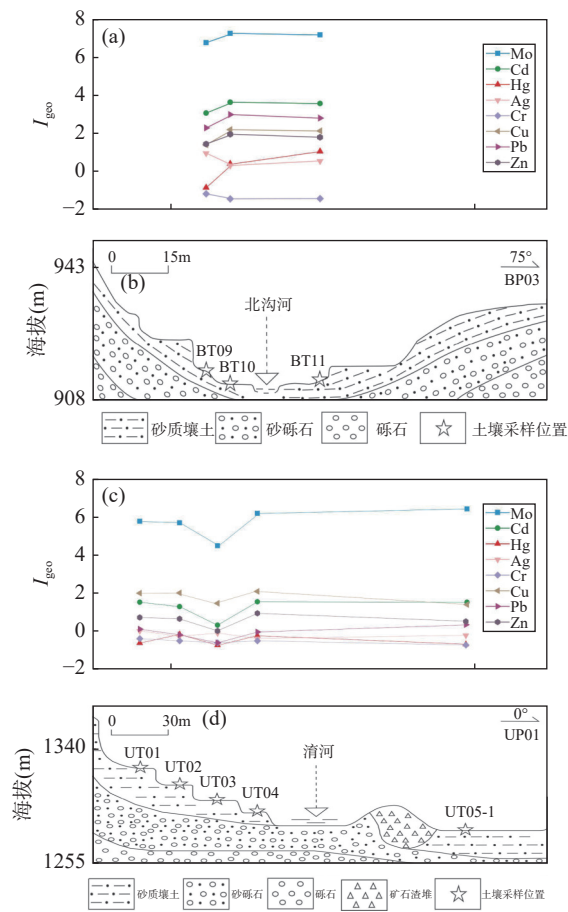


图5 北沟河和清河典型土壤剖面(b、d)重金属累积(a、c)特征

Fig. 5 Characteristics of heavy metal accumulation in typical soil profiles of Beigou (a, b) and Yu River (c, d).

壤样品中 Cr 元素含量整体变化趋势不明显, 接近土壤背景值; 伊河左岸 Cd、Pb、Zn 元素含量近河床区域明显高于远离河床采样点位, Cu、Hg、As 元素含量变化趋势不明显; 伊河右岸 Cu、As、Cu、Zn 元素含量显著高于左岸, 可能是因为右岸采样点位距河床较近, 受污染地表水影响较为明显。伊河流出钼铅锌多金属矿集区剖面上(YP07)Cr 元素含量整体变化趋势不明显, 接近土壤背景值; Cd、As、Cu、Pb、Zn 元素含量自河床向远处山边明显呈递减趋势。赵元艺等^[24]研究了江西德兴铜矿乐安江河流阶地土壤重金属污染情况发现, 第一阶地(距河面高度 6~15m)土壤较第二阶地(12~22m)土壤重金属含量高, 结果与本研究类似, 说明含有大量重金属的河水可能是河床沿岸土壤重金属的主要来源。

3.4 土壤重金属源解析

采用主成分分析、相关性分析和 PMF 模型来解析研究区表层土壤中 8 种重金属的来源^[25-26]。

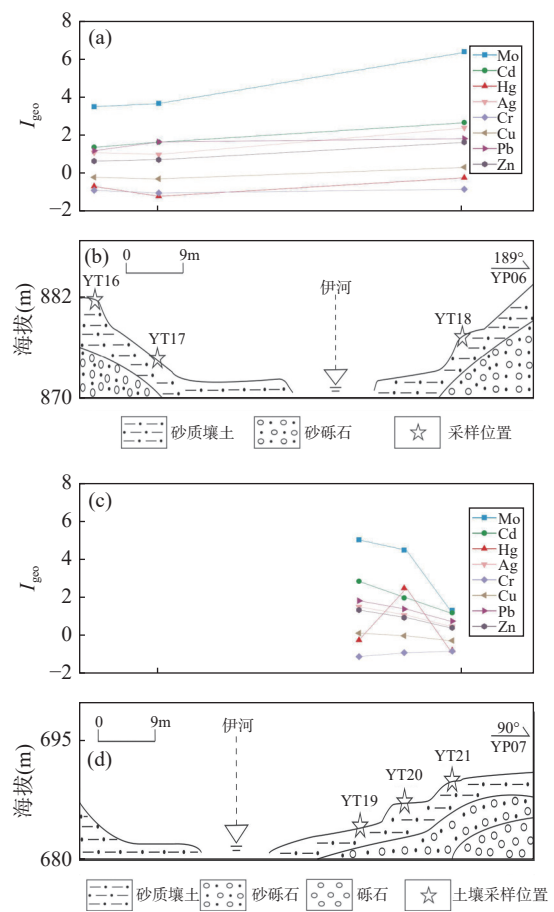


图6 伊河流域典型土壤剖面(b、d)重金属累积(a、c)特征

Fig. 6 Characteristics of heavy metal accumulation (a, c) in typical soil profiles (b, d) of Yihe River Basin.

3.4.1 土壤重金属源统计分析

除 Cr 外, 其余 7 种重金属均为非正态分布, 因此采用 Spearman 相关分析(表 2)。Mo 与 Cd、Zn、Cu、Pb 相关系数分别为 0.552、0.537、0.359、0.381, 具有显著相关性($P < 0.01$); Cd 与 Zn、Pb、As、Cu 相关系数分别为 0.830、0.612、0.402 和 0.299, 具有显著相关性; Pb 与 Mo、Cd、As 和 Zn 显著相关 ($P < 0.01$); As 与 Cd、Pb 和 Zn 显著相关 ($P < 0.01$); Cu 和 Zn 显著相关 ($P < 0.01$)。调查区域土壤中 Mo、Pb、Cd、Cu、As 和 Zn 含量较高, 明显受到矿业活动影响, 且几种元素显著相关, 说明 Mo、Pb、Cd、Cu 和 Zn 来源于同一污染源, 即矿业活动。除此之外, Cr 和 Cu 也具有一定的相关性($P < 0.05$)。

主成分分析提取出 4 个因子, 分别解释了总因子的 32.49%、21.75%、16.03% 和 12.72%, 4 个因子累计贡献率达到 82.98%, 表明研究区农田表层土壤重金属可能存在 4 种来源(表 3)。根据主成分分析结果, Cd、As、Pb、Zn 元素具有最高的载荷, 为第一

表 2 栾川钼铅锌多金属矿集区土壤重金属 Spearman 相关关系矩阵(N=95)

Table 2 Spearman's correlation matrix for heavy metals in soils of Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area (N=95).

元素	Mo	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Pb	Zn
Mo	1							
Cd	0.552**	1						
Hg	-0.104	-0.057	1					
As	0.142	0.402**	-0.063	1				
Cr	-0.301**	-0.073	0.011	0.02	1			
Cu	0.359**	0.299**	0.006	-0.105	0.263*	1		
Pb	0.381**	0.612**	-0.122	0.446**	-0.139	0.157	1	
Zn	0.537**	0.830**	0.002	0.376**	0.008	0.436**	0.607**	1

注: **表示在 0.01 的水平上显著相关; *表示在 0.05 水平上显著相关。

表 3 主成分分析因子载荷系数

Table 3 Factor loading factor of PCA.

重金属元素	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Mo	0.364	0.587	-0.526	-0.103
Cd	0.780	0.423	-0.151	0.004
Hg	-0.049	-0.005	0.010	0.995
As	0.819	-0.320	0.137	-0.032
Cr	-0.020	0.165	0.940	-0.011
Cu	0.046	0.885	0.228	0.008
Pb	0.788	0.142	-0.160	-0.107
Zn	0.750	0.532	-0.052	0.068

组分; Mo、Cu、Zn 为第二组分; Cr 与 Hg 元素分别为第三组分和第四组分。不同元素同一分组说明它们主要来源于同一污染源。自然源、钼矿开采、铅锌矿开采、金矿开采都可能是土壤中不同元素的主要来源。主成分分析结果将与 PMF 结果一起讨论。

3.4.2 PMF 源解析

通过对研究区 95 件农田表层土壤样品解析分析, 栾川钼铅锌多金属矿集区农田表层土壤中重金属主要有 4 种来源, 其与因子分析结果一致(图 7), 说明 PMF 结果可信。PMF 源解析可给出各种因子对某个元素的贡献率^[27]。因子 1 中 Pb、Cd、Zn 和 As 的贡献最大, 分别占 81.5%、60.8%、50.4% 和 41.5%, 其次是 Mo, 占 10.5%。研究表明铅锌矿周边表层土壤中 Pb、Zn、Cd 会发生明显富集^[28]。除此之外, 根据《河南省地质矿产勘查开发局第三地质勘查院. 栾川矿集区地球化学环境累积效应和预警方法研究报告. 2022》, 研究区铅锌矿尾砂中富集 Cd、Pb、Zn 和 S, 据此推测因子 1 代表铅锌矿床的采矿活动。因子 2 中 Mo 贡献最大, 占 88.2%, 其次是 Cu、Cd、Zn 和 Pb, 分别占 39.6%、37.8%、26.7% 和 16.9%, 多个前期研究表明钼矿区周边土壤均受到 Cu、Zn、Cd、

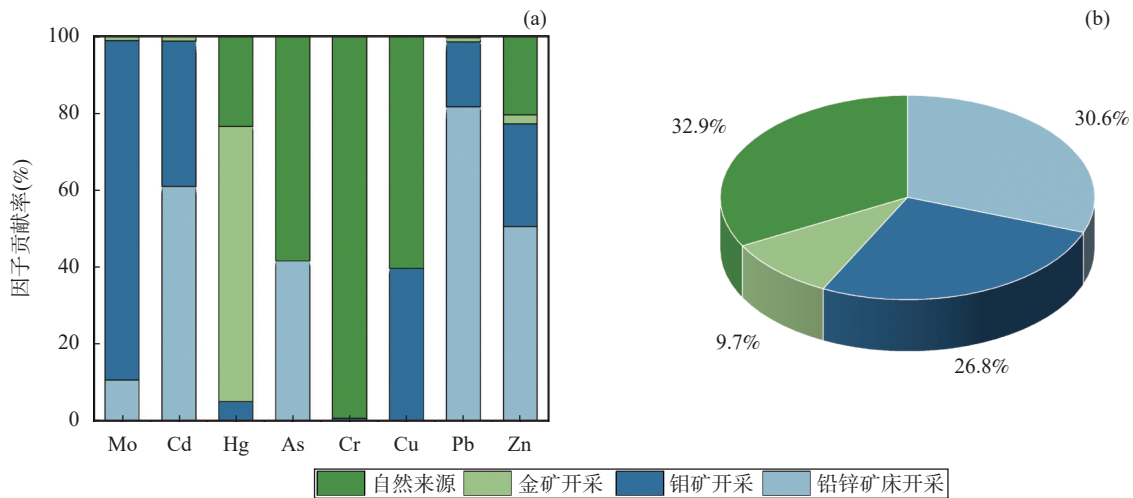


图7 栾川钼铅锌多金属矿集区土壤重金属 PMF 源解析: (a)不同源对各元素贡献率; (b)不同源对重金属总体贡献

Fig. 7 Source apportionment of heavy metals in soils of Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area by PMF method:

(a) contribution of different source to various heavy metals; (b) contribution of different source to whole soil heavy metals.

Pb等重金属的污染^[4,29]。研究区钼矿石中主要金属矿物有辉钼矿、白钨矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿等^[11],其中辉钼矿、黄铜矿、方铅矿可向环境中释放Mo、Cu、Cd等重金属元素,因此因子2可推断代表钼矿开采活动。因子3中Cr贡献最大,占99.4%,其次是Cu和As,分别占60.4%和58.5%,研究区表层土壤中Cr含量基本不受矿业活动影响,因此因子3应代表土壤成土过程中的母岩风化,是自然源。因子4中Hg贡献最大,占71.5%,其次为Zn、Cd、Mo和Pb,分别占比2.3%、1.4%、1.3%和1.1%。野外调查时发现研究区部分点位存在金矿历史遗留堆浸废渣,且堆渣附近农田表层土壤中Hg含量异常,因此推测因子4代表金矿开采活动。

四种来源中自然源对农田表层土壤中元素贡献率最大,达32.9%,其次是铅锌矿床的开采、选矿等矿业活动,贡献率为30.6%,再次是钼矿的开采、选矿等,贡献率为26.8%,金矿矿床的开采、选矿等矿山矿业活动对农田表层土壤中元素贡献率最小,为9.7%,说明自然源是研究区农田表层土壤中重金属的重要来源。小规模铅锌矿床的选采活动、钼矿选采活动和历史金矿选采活动是研究区农田表层土壤中重金属的主要来源。

3.5 环境意义

研究区为钼铅锌多金属矿集区,区内分布大中型钼矿床4处,中小型铅锌矿床31处,中小型金矿床3处,因此富集金属元素的岩石风化成土过程是造成研究区农田表层土壤中重金属含量较高的主要原因之一。高背景地区土壤重金属总量高,但其生

物可利用性可能较低^[30]。因此有必要进一步开展研究区土壤重金属形态和农作物可食用部分重金属含量分析,最终提出更具有针对性的建议,保障当地居民饮食安全。

根据研究结果可知,矿业活动是导致研究区农田表层土壤重金属含量异常的重要原因。尤其是部分土壤样品重金属含量极高,Mo元素含量最高值可达到背景值的374.34倍,Cd元素含量最高值是筛选值的10.94倍,具有非常高的环境风险。不同矿业活动对农田土壤重金属富集的贡献不同,小规模零星的铅锌矿采选活动较大型钼矿采选活动影响较大。该结论可为研究区内土壤重金属污染防治提供科学依据。

4 结论

对栾川钼铅锌多金属矿集区的5个小流域沿岸农田表层土壤进行重金属污染程度、累积特征和生态风险评价及污染源解析。结果表明5个流域沿岸农田表层土壤重金属Mo、Cd、Hg、As、Cu、Pb、Zn均存在明显累积,其中Mo和Hg受矿业活动影响较大。北沟河农田表层土壤总体为重污染、中等生态风险,其他流域总体污染程度为轻度,生态风险等级为轻微。

研究区5个流域沿岸农田表层土壤中重金属累积程度受周边矿山企业类型、矿业活动密集程度及矿山开采规模的影响。土壤重金属源解析结果表明研究区农田表层土壤重金属来源于自然源(32.9%)、铅锌矿矿业活动(30.6%)、钼矿矿业活动(26.8%)、金矿矿业活动(9.7%)。该研究可为多金属矿集区土壤重金属污染防治工作的开展提供数据支撑和科学依据。

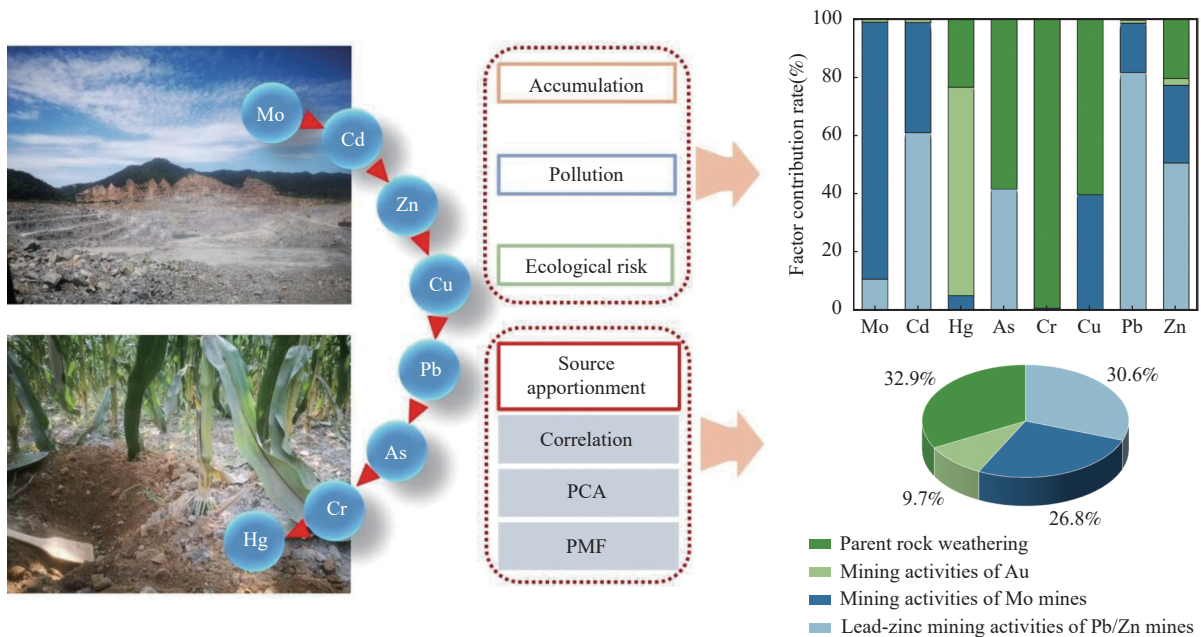
Accumulation and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Molybdenum-Lead-Zinc Polymetallic Ore Concentration Area of Luanchuan

CHEN Danli^{1,2}, LIU Guannan^{3*}, XING Zhengsong^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, PAN Feifei^{1,2}, XU Jianjun^{1,2}, ZHAO Yuanyi³

- (1. The No.3 Geological Exploration Institute, Henan Provincial Bureau of Geo-exploration and Mineral Development, Zhengzhou 450014, China;
2. Engineering Technology Research Center for Deep Hole Drilling for Metal Minerals in Henan Province, Zhengzhou 450014, China;
3. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources; Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Mining activities lead to prominent accumulation of heavy metals in agricultural soil along the rivers in the studied area.
- (2) A Pb/Zn mine and a Mo mine contribute to accumulation of soil heavy metals by 30.6% and 26.8%, respectively.
- (3) The concentrations of heavy metals in the part of the soil from river terraces gradually decrease with the distance from the rivers.

**ABSTRACT**

BACKGROUND: The Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area, located in Henan Province, China, has a long-term history of mining activities. Heavy metals have been liberated during mining, which induces heavy metal pollution of water and soil near the mines. There have been many studies about the pollution of heavy metals by mining activities, but it is still unclear as to the impact of various mine types in a polymetallic ore concentration area on accumulation of heavy metals in soil.

OBJECTIVES: To study the impact of various mine types on accumulation of soil heavy metals, pollution level and ecological risk, and to identify the sources of soil heavy metals.

METHODS: A total of 95 surface soil samples were collected from 29 soil profiles along the rivers in five typical basins in the Luanchuan Mo-Pb-Zn polymetallic ore concentration area, Henan Province, China. Mo, Hg, As, Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in soil were measured by polarography, atomic fluorescence spectrophotometry (AFS) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The I_{geo} , Nemerow index and potential ecological risk index were used to study the accumulation, pollution level and source apportionment of heavy metals.

RESULTS: The results showed that Mo was the main pollutant, and part of the soil was obviously polluted by Hg. Cd, Pb, Zn, Cu and As in soil were also affected by the mining activities in the study area to some extent. Accumulation extent of heavy metals in soil from various river basins followed Beigou River > Yu River > Shibao River > Taowanbei River > Yi River. Soil samples from the Beigouhe River Basin were heavily polluted and posed

a moderate risk level. In addition, soil samples from other river basins contained a low level of pollution and ecological risk. However, some sites which possessed a higher pollution level and ecological risk were found in all of the river basins. It was worth noting that soil samples near a river in a soil profile can accumulate more heavy metals than other soil samples, indicating that accumulation of heavy metals in the soil is affected by the river. The main sources of heavy metals in the surface soil were parent rock weathering (32.9%), lead zinc mining activities of Pb/Zn mines (30.6%), mining activities of Mo mines (26.8%), and mining activities of Au (9.7%), respectively.

CONCLUSIONS: Mining activities cause heavy metal accumulation in the soil to some extent, and Mo and Hg pollution more heavily. Pb/Zn mines account for 30.59% of the source of soil heavy metals, which are higher than Mo mines and Au mines, indicating mining activities of Pb/Zn should be paid more attention. More heavy metals from parent rock (32.9%) indicate that it is necessary to measure the speciation of soil heavy metals and concentrations of heavy metals in crops.

KEY WORDS: Mo-Pb-Zn molybdenum ore concentration area; heavy metals; soil; accumulation; PMF model; source apportionment

参考文献

- [1] 孙厚云,卫晓锋,贾凤超,等.承德伊逊河钒钛磁铁矿小流域土壤重金属地球化学基线及生态风险累积效应[J].地质学报,2021,95(2):588-604.
Sun H Y, Wei X F, Jia F C, et al. Geochemical baseline and ecological risk accumulation effect of soil heavy metals in the small-scale drainage catchment of V-Ti-magnetite in the Yixun River Basin, Chengde[J]. Acta Geologica Sinica, 2021, 95(2): 588-604.
- [2] 宋绵,龚磊,王艳,等.河北阜平县表层土壤重金属对人体健康的风险评估[J].岩矿测试,2022,41(1):133-144.
Song M, Gong L, Wang Y, et al. Risk assessment of heavy metals in topsoil on human health in Fuping County, Hebei Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 133-144.
- [3] 丛俏,袁星,曲蛟,等.钼矿区周边农田土壤中重金属污染状况的分析与评价[J].中国环境监测,2009,25(1):47-51.
Cong Q, Yuan X, Qu J, et al. The analysis and assessment on the pollution condition of heavy metals in the soil in the farmland around the molybdenum ore areas[J]. Environmental Monitoring in China, 2009, 25(1): 47-51.
- [4] 贾婷,贾洋洋,余淑娟,等.闽东某钼矿周边农田土壤钼和重金属的污染状况[J].中国环境监测,2015,31(1):45-49.
Jia T, Jia Y Y, Yu S J, et al. Pollution of molybdenum and heavy metals of the soils and rice near a molybdenum mining site in Eastern Fujian[J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(1): 45-49.
- [5] 曲蛟,袁星,丛俏,等.钼矿区选矿场周边农田土壤重金属污染状况分析与评价[J].生态环境,2008,17(2):677-681.
Qu J, Yuan X, Cong Q, et al. Analysis and assessment on the pollution condition of heavy metals in the soil in the farmland around the collection areas of molybdenum ore[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(2): 677-681.
- [6] 王涛,司万童,欧阳琰,等.陕西某钼矿区土壤重金属污染特征及评价[J].环境工程技术学报,2019,9(4):440-446.
Wang T, Si W T, Ouyang Y, et al. Characteristics and evaluation of soil heavy metals pollution in the molybdenum mine area in Shaanxi[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(4): 440-446.
- [7] 毛香菊,马亚梦,邹安华,等.内蒙古草原某铜钼矿区土壤重金属污染特征研究[J].环境科学与技术,2016,39(6):156-161.
Mao X G, Ma Y M, Zou A H, et al. Characteristics of heavy metals in soils from a copper-molybdenum mining area of grassland in Inner Mongolia[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(6): 156-161.
- [8] Ghazaryan K A, Movsesyan H S, Khachatryan H E, et al. Geochemistry of potentially toxic trace elements in soils of mining area: A case study from Zangezur copper and molybdenum combine, Armenia[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101(6): 732-737.
- [9] 郑红星,赵荣军,吴澎,等.河南省三川—赤土店地区

- 地球化学特征[J]. 物探与化探, 2004, 28(4): 294-297.
- Zheng H X, Zhao R J, Wu P, et al. Geochemical characteristics of Sanchuan—Chitudian area, Henan Province[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2004, 28(4): 294-297.
- [10] 张浩, 王辉, 汤红妍, 等. 铅锌尾矿库土壤和蔬菜重金属污染特征及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3): 1085-1094.
- Zhang H, Wang H, Tang H Y, et al. Heavy metal pollution characteristics and health risk evaluation of soil and vegetables in various functional areas of lead-zinc tailings pond[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(3): 1085-1094.
- [11] 何玉良, 韩江伟, 云辉, 等. 河南省栾川钨矿集区深部发现世界级钨钼矿[J]. 中国地质, 2020, 47(6): 1934-1936.
- He Y L, Han J W, Yun H, et al. The discovery of a world-class tungsten and molybdenum ore deposit from deep exploration in the Luanchuan molybdenum ore concentration area, Henan Province[J]. Geology in China, 2020, 47(6): 1934-1936.
- [12] 于泓, 王伟, 于扬, 等. 川西九龙地区锂铍矿区土壤重金属分布特征及生态风险评估[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 408-424.
- Yu F, Wang W, Yu Y, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soils from Jiulong Li-Be mining area, Western Sichuan Province, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 408-424.
- [13] 孙建伟, 贾煦, 刘向东, 等. 豫西金矿集区矿业活动对周边农田土壤重金属影响研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 192-202.
- Sun J W, Jia X, Liu X D, et al. Influence of mining activities in the gold ore concentration area in Western Henan on the heavy metals in surrounding farmland soil[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 192-202.
- [14] Chen Z Y, Zhao Y Y, Chen D L, et al. Ecological risk assessment and early warning of heavy metal accumulation in the soils near the Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration area, Henan Province, central China[J]. China Geology, 2023, 6(1): 15-26.
- [15] Wang L F, Bai Y X, Gai S N. Single-factor and Nemerow multi-factor index to assess heavy metals contamination in soils on railway side of Harbin—Suifenhe railway in Northeastern China[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 71-78: 3033-3036.
- [16] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [17] 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估[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 726-738.
- Zhang S, Yu Y, Wang D H, 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.
- [18] 马建华, 韩昌序, 姜玉玲. 潜在生态风险指数法应用中的一些问题[J]. 地理研究, 2020, 39(6): 1233-1241.
- Ma J H, Han C X, Jiang Y L. Some problems in the application of potential ecological risk index[J]. Geographical Research, 2020, 39(6): 1233-1241.
- [19] 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 等. 包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1139-1146.
- Zhang L K, Li H P, Huang X M, et al. Soil heavy metal spatial distribution and source an analysis around an aluminum plant in Baotou[J]. Environmental Science, 2016, 37(3): 1139-1146.
- [20] 魏迎辉, 李国琛, 王颜红, 等. PMF模型的影响因素考察——以某铅锌矿周边农田土壤重金属源解析为例[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2549-2559.
- Wei Y H, Li G C, Wang Y H, et al. Investigating factors influencing the PMF model: A case study of source apportionment of heavy metals in farmland soils near a lead-zinc ore[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(11): 2549-2559.
- [21] 韩琳, 徐夕博. 基于PMF模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 5114-5124.
- Han L, Xu X B. Quantitative evaluation of human health risk of heavy metals in soils based on positive matrix factorization model and geo-statistics[J]. Environmental Science, 2020, 41(11): 5114-5124.
- [22] Liu Y B, Ma Z H, Liu G N, et al. Accumulation risk and source apportionment of heavy metals in different types of farmland in a typical farming area of Northern China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2021, 40(7): 1195-1202.
- [23] 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 等. 基于PMF模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 432-441.
- Xia Z S, Bai Y R, Wang Y Q, et al. Spatial distribution

- and source analysis of soil heavy metals in a small watershed in the mountainous area of Southern Ningxia based on PMF model[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 432-441.
- [24] 赵元艺, 王晓亮, 赵希涛, 等. 赣东北乐安江德兴铜矿段河流阶地的发育及环境意义[J]. *地球学报*, 2014, 35(4): 454-462.
- Zhao Y Y, Wang X L, Zhao X T, et al. Terraces development of the Le'an river in the Dexing copper mine of Northeast Jiangxi and its environmental significance[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, 35(4): 454-462.
- [25] 高健翁, 龚晶晶, 杨剑洲, 等. 海南岛琼中黎母山—湾岭地区土壤重金属元素分布特征及生态风险评价[J]. *地质通报*, 2021, 40(5): 807-816.
- Gao J W, Gong J J, Yang J Z, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metal pollution in the soil of Limu Mountain—Wanling Town, Qiongzong, Hainan Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(5): 807-816.
- [26] 陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 等. 南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(2): 909-916.
- Chen J L, Li R Y, Xie X J, et al. Distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in greenbelt soils of Nanjing City[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2): 909-916.
- [27] 史国良. 大气颗粒物来源解析复合受体模型的研究和应用[D]. 天津: 南开大学, 2010.
- Shi G L. Study and application of complex receptor model for atmospheric particulate matter source analysis[D]. Tianjin: Nankai University, 2010.
- [28] 焦振恒. 辽宁某铅锌矿周边农田土壤重金属污染特征与风险评价[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2021.
- Jiao Z H. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in farmland soil around a lead-zinc mine in Liaoning Province[D]. Shenyang: Shenyang University, 2021.
- [29] 郭俊刚, 赵恒勤, 卞孝东, 等. 江西于都某钨矿区土壤重金属特征及生态风险评价[J]. *地质通报*, 2021, 40(7): 1195-1202.
- Guo J G, Zhao H Q, Bian X D, et al. Characteristics and ecological risk of soil heavy metals of a Tungsten mine in Yudu, Jiangxi Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(7): 1195-1202.
- [30] 姚红胜, 杨涛明, 和丽萍, 等. 滇东喀斯特镉砷高背景值区耕地土壤重金属污染现状及潜在生态风险评估[J]. *西北林学院学报*, 2022, 37(4): 29-36.
- Yao H S, Yang T M, He L P, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of the soils in karst farmland with high background levels of cadmium and arsenic in Eastern Yunnan[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2022, 37(4): 29-36.