

doi: 10.12029/gc20200619

邬光海, 王晨昇, 陈鸿汉. 2020. 内蒙古废弃钨钼矿区周围土壤重金属污染生态环境评价及成因分析[J]. 中国地质, 47(6): 1838–1852.

Wu Guanghai, Wang Chensheng, Chen Honghan. 2020. Eco-environmental assessment and genetic analysis of heavy metal pollution in the soil around the abandoned tungsten-molybdenum mine area in Inner Mongolia [J]. *Geology in China*, 47(6):1838–1852(in Chinese with English abstract).

内蒙古废弃钨钼矿区周围土壤重金属污染生态环境 评价及成因分析

邬光海^{1,2}, 王晨昇^{1,2}, 陈鸿汉¹

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 北京矿产地质研究院, 北京 100012)

摘要:为研究内蒙古赤峰市废弃钨钼矿区周围土壤重金属污染特征、潜在生态风险及成因分析,共采集 83 份表层土壤样品和 6 个土壤钻孔。采用 ArcGIS 空间插值分析方法研究 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Mo 和 Zn 的空间分布,构建重金属扰动指数函数研究重金属受人类活动的污染程度,利用地累积指数法验证矿区周围土壤重金属污染程度,通过相关性分析判断重金属来源并讨论污染成因。结果表明:矿区周围土壤 As、Cd、Cu、Pb、Zn 和 Mo 平均含量明显高于矿区周边背景值,高含量主要分布尾矿库周围,主要来源为矿山采选活动;Cr 和 Ni 基本无污染,主要来源为母岩风化。通过重金属扰动指数函数计算发现:采用区域背景值对矿区周围进行重金属污染评价夸大了矿山采选活动对矿区周围土壤重金属的污染,矿区周围土壤重金属污染是由于天然重金属富集和采矿活动共同作用下的“双驱动模式”导致,尾矿库周围土壤重金属污染程度随着与尾矿库水平距离的增加和深度的加大而逐渐降低。降水量丰富程度是影响重金属迁移能力的关键因素,该矿处于降水量匮乏地区,尾矿库对周围土壤重金属污染范围有限,对生态环境影响轻微。

关键词:废弃钨钼矿;重金属污染;重金属扰动指数;污染评价;生态环境;成因分析;环境地质调查工程;赤峰;内蒙古

中图分类号: X132 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2020)06-1838-15

Eco-environmental assessment and genetic analysis of heavy metal pollution in the soil around the abandoned tungsten-molybdenum mine area in Inner Mongolia

WU Guanghai^{1,2}, WANG Chensheng^{1,2}, CHEN Honghan¹

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China)

Abstract: In order to study the heavy metal pollution characteristics, potential ecological risks and causes of the soil in the

收稿日期: 2019-07-18; 改回日期: 2020-04-13

基金项目: 中国地质调查局项目“内蒙古赤峰有色金属基地综合地质调查”(DD20160072)资助。

作者简介: 邬光海, 男, 1993 年生, 硕士生, 水文地质学专业; E-mail: wuguanghai1686@163.com。

通讯作者: 陈鸿汉, 男, 1956 年生, 教授, 博士生导师, 水文地质学专业; E-mail: chenhh@cugb.edu.cn。

abandoned tungsten and molybdenum mine area in Chifeng City, Inner Mongolia, the authors collected 83 surface soil samples and 6 soil borehole samples. The spatial distribution of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Mo and Zn was studied by ArcGIS spatial interpolation analysis. Heavy metal disturbance index was constructed to study the anthropogenic pollution degree. The geo-accumulation index method was used to verify the pollution degree of heavy metals in the mining area. The correlation analysis was used to judge the sources of heavy metals and discuss the causes of pollution. The results show that the average content of As, Cd, Cu, Pb, Zn and Mo in the soil around mining area is obviously higher than the background value around the mining area, and the high content is mainly distributed around the tailings pond, and the main source is mining activities of the mine. Cr and Ni are basically pollution-free, and the main source is the weathering of the parent rock. Through the calculation of the heavy metal disturbance index function, it is found that the use of regional background values to evaluate heavy metal pollution around the mining area exaggerates the pollution of heavy metals by the mining activities of the mine. The heavy metal pollution in the soil around the mining area is caused by the "double-drive mode" under the combined action of natural heavy metal enrichment and mining activities. The degree of heavy metal pollution in the soil around the tailings pond gradually decreases with the increase of the horizontal distance from the tailings pond and the increase of the depth. At the same time, the richness of precipitation is a key factor affecting the migration capacity of heavy metals. However, the mine is located in an area where precipitation is scarce, which makes the tailing pond exhibit a limited range of heavy metal pollution in the surrounding soil and slight impact on the ecological environment.

Keywords: abandoned tungsten-molybdenum mine; heavy metal pollution; heavy metal disturbance index; pollution assessment; ecological environment; genetic analysis; environmental geological survey project; Chifeng; Inner Mongolia

About the first author: WU Guanghai, male, born in 1993, master candidate, majors in hydrogeology; E-mail: wuguanghai1686@163.com.

About the corresponding author: CHEN Honghan, male, born in 1956, professor, supervisor of doctor candidates, majors in hydrogeology; E-mail: chenhh@cugb.edu.cn.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey "Comprehensive Geological Survey of Chifeng Nonferrous Metal Base in Inner Mongolia (No. DD20160072)".

1 引言

矿产资源是人类赖以生存、繁衍和发展的基本条件,而采选矿产资源时往往将引起污染和生态环境问题。由于土壤污染具有隐秘性、滞后性、积累性、不可逆性以及治理难度大等特点(秦普丰等, 2010; Feng et al., 2017),加强对矿区及周围土壤监控和评价对人类健康十分重要。

国内外学者针对矿区及周围土壤重金属进行了大量研究,主要专注于重金属污染现状分析、空间分布、危害评价、生态修复和评价方法等方面(邢宇鑫等, 2016; Li et al., 2018; Li et al., 2019; Lin et al., 2019; Morales Ruano et al., 2019)。Chen et al. (2018)利用单因子、内梅罗污染指数及综合生态风险指数对苏仙区某矿区重金属进行污染评价,表明苏仙区土壤受到严重污染。Timofeev Ivan et al. (2018)对贝加尔湖钨钼矿周围土壤进行有毒重金属影响评价,表明在尾矿库周围重金属Cd、Cu、As、Pb、Zn、Mo和Bi等远远超过背景值。Tepanosyan

Gevorg et al. (2018)对亚美尼亚Kajaran铜-钼矿附近城市土壤样品进行分析及健康评价,发现Mo和Cu及其附属元素Pb和Zn为主要污染元素,而Ti、Mn、Fe和Co主要为天然成分。孙厚云等(2019)对新疆东天山某铜矿区进行土壤重金属污染与生态风险评价,发现重金属污染潜在生态风险危害较轻。郭祥义等(2018)对内蒙古某铅锌矿区土壤进行重金属污染生态环境评价,结果表明矿区土壤属于轻微生态危害。支传顺(2019)博士在研究华北平原浅层地下水重金属成因模式提出地下水重金属成因模式分为自然驱动模式、人为扰动模式及人为输入模式。Tang et al. (2019)通过对云浮黄铁矿周围重金属的来源研究认为浅层土壤重金属的来源主要包括母岩来源、工业来源和采矿来源。张江华等(2020)以小秦岭金矿区农田土壤和小麦为研究对象,对土壤、小麦重金属的累积污染现状进行了评价,结果表明评价农田土壤重金属污染的危害,需要结合作物效应、区域土壤、大气、灌水等因素的影响综合考虑。矿山开采和选矿产生大量富

集重金属的矿山废料,通过风或水的运输及不断的浸出导致周围土壤污染,本文以内蒙古赤峰市钨钼矿所在的山谷小流域为评价区,与赣南地区钨矿重金属分布进行对比,研究半干旱地区矿山重金属污染特征、潜在生态风险及成因分析。以往对有色金属矿山重金属污染评价主要以中国土壤重金属含量或各省份土壤重金属含量作为背景值而进行(息朝庄等,2008;毛香菊等,2016;周艳等,2018),实际上有色金属矿区周围土壤天然重金属含量往往较一般地区的重金属含量高,若以一个区域重金属含量作为背景值对不同地区的有色金属矿山进行重金属污染评价,常常会影响矿山重金属污染评价结果的准确性。本文采用ArcGIS空间插值分析方法研究As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Mo和Zn的空间分布特征,构建重金属扰动指数函数用于研究重金属受人类活动的污染程度,利用地累积指数法验证矿区周围土壤重金属污染程度。通过相关性分析判断重金属来源,探讨尾矿库与土壤中重金属的分布关系,利用Hakanson潜在生态危害指数法评价土壤重金属的生态环境风险,并对结果进行成因分析,旨在为矿区周围重金属污染控制和生态恢复提供科学依据。

2 研究区概况

研究区位于内蒙古赤峰市巴林左旗(图1),属于内蒙古东部大兴安岭南段东坡中低山区。矿区最高海拔为934.07 m,最低海拔为790.76 m。主要矿石类型为含辉钼矿黑钨矿毒砂黄铁矿石英脉型、浸染状细脉状辉钼矿黑钨矿毒砂黄铁矿蚀变岩型、含黑钨矿毒砂黄铁矿辉钼矿石英细脉型和含黑钨矿褐铁矿云英岩型,该矿现已废弃。本区属半干旱大陆性季风气候,年平均气温4.8~7.8℃,年均降水量约298.87 mm,年蒸发量1374~1870 mm,年均相对湿度44%~55%,四季多风,最大风速为12.7~19.0 m/s。矿山周围主要为林地、草地及耕地,南东3 km为村庄,北西5 km为沙那水库,主要人类活动为放牧及农耕。

3 样品采集与分析

3.1 样品采集与处理

样品于2017年8月采集,参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)进行样品布点、样品采集、样品处理。评价区2 km外采集25个区域背景土壤样品,由于评价区北部为山脊未采集区域背景

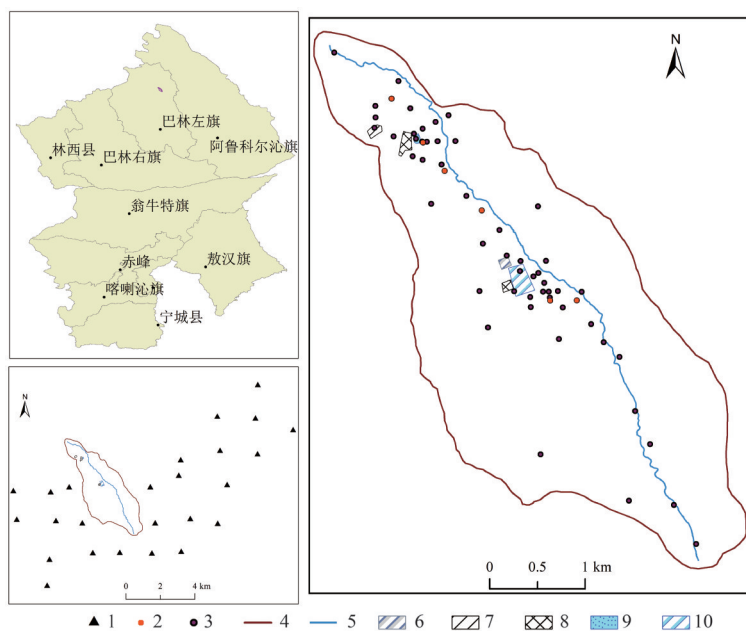


图1 研究区地理位置及采样点

1—区域背景样品;2—剖面样品;3—A层样品;4—评价区;5—季节性河流;6—办公区;7—开采区;8—工业区;9—1号尾矿库;10—2号尾矿库
Fig.1 Location map of the studied area and sampling points
1—Regional background samples; 2—Section sample; 3—A layer sample; 4—Evaluation area; 5—Seasonal river; 6—Office area; 7—Mining area; 8—Industrial area; 9—No. 1 tailing pond; 10—No. 2 tailing pond

样品,区域背景土壤样品间距大约2 km。矿区上游1 km内采集4个矿区背景土壤样品,矿区周围共采集58个表层土壤样品,采用网格布点法,局部采用放射性十字剖面法布点,取样深度为0~20 cm,各采样点由梅花布点法采集5个5~20 cm表层土壤混合而成取足量样品装入塑料袋。同时在矿区上游、尾矿库和废石堆场下部取6个土壤钻孔(38个土壤样品),采样点位置如图1所示。所有样品放置在阴凉通风处自然风干,剔除动植物残体和石块,磨碎过20目尼龙筛。采样过程中采用密码样、监控样等多种监控手段进行质量控制,以保证数据的准确度和精度。

将野外采集的混合土壤样品按四分法取1 kg左右,风干,利用玛瑙研钵在振动研磨仪中磨碎,过100目尼龙筛,放入编号的塑料自封袋备用。土壤样品分析由华北有色地质勘查局燕郊中心实验室承担,利用HF、HNO₃和HClO₄的混合溶液中进行消化(Chenery et al., 2012; Qin et al., 2016)。As含量使用氢化物发生原子荧光仪测定,Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Mo和Zn含量通过ICP-OES(PE, USA)测定,pH利用点位法测定,称取风干试样10 g于50 mL高型烧杯中,加去除CO₂的水25 mL,用搅拌器搅拌1 min,使土粒充分分散,放置30 min后进行测定,将电极插入试样悬液中,轻轻转动烧杯以除去电极的水膜,待读数稳定时记下pH值。为了使测试结果更可靠,土壤样品分析过程采用国家一级土壤标准物质(GBW07349)进行质量控制,同时分析样品的重复数为10%~15%。整个分析过程所用试剂均为优级纯,所用水均为超纯水。

3.2 数据处理

分别利用Excel 2013进行数据统计分析,

ArcGIS 10.2软件完成采样点分布图的制作及空间插值分析,SPSS 22.0进行相关分析,Origin 9.1完成重金属含量分布图和地累积指数箱型图的制作。

4 矿区周围重金属空间分布特征及污染评价

4.1 重金属及pH值的统计特征分析

由表层土壤样品重金属含量分析及统计表(表1,表2),As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和Mo平均含量分别为248.69 mg/kg、3.33 mg/kg、45.58 mg/kg、67.13 mg/kg、22.44 mg/kg、388.62 mg/kg、473.76 mg/kg和5.61 mg/kg。pH值范围2.26~7.67,平均值为6.97,属于酸性-中性土壤。矿区周边背景值明显高于区域背景值,As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和Mo明显高于矿区周边背景值,Cr和Ni接近于矿区周边背景值,但明显高于区域背景值。

重金属元素的变异系数可反映总体样本中各采样点平均变异程度,若变异系数越大,表明重金属含量空间分布越不均匀,存在外源物质进入导致的局部污染(牛真茹等,2016; Li et al., 2017; 向龙等, 2017)。As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和Mo的变异系数分别为126.01%、224.66%、24.17%、203.46%、19.13%、178.90%、158.88%和108.73%,As、Cd、Cu、Pb、Zn和Mo变异系数均大于100%,Cr和Ni的变异系数小于30%,说明As、Cd、Cu、Pb、Zn和Mo受矿山采选活动影响较大,外源物质对其影响较大,而Cr和Ni受到矿山采选活动的影响较小。偏度和峰度是描述数据是否符合正态分布的两个重要指标,当二者都为0时表明数据符合标准的正态分布。8种重金属元素的数据分布形态都不是标准的正态

表1 表层土壤样品重金属含量(mg/kg)及pH值统计特征

重金属元素	最小值(M)	最大值(X)	平均值(E)	标准偏差	偏度	峰度	变异系数	背景值*	背景值**
As	14.30	1000.00	248.69	313.37	1.45	0.76	126.01%	10.76	83.97
Cd	0.09	45.90	3.33	7.48	3.76	18.10	224.66%	0.10	0.23
Cr	3.02	71.71	45.58	11.02	-1.10	2.84	24.17%	39.22	48.62
Cu	16.06	997.50	67.13	136.58	5.82	38.94	203.46%	13.53	20.35
Ni	1.34	31.10	22.44	4.29	-1.93	9.09	19.13%	19.25	22.57
Pb	20.41	2000.00	388.62	695.24	1.76	1.42	178.90%	21.30	39.89
Zn	53.30	2000.00	473.76	752.73	1.55	0.50	158.88%	49.25	80.53
Mo	0.30	16.60	5.61	6.10	0.94	-0.70	108.73%	-	0.88
pH	2.26	7.67	6.97	0.76	-4.50	25.79	10.95%	-	-

注:背景值*为矿区外围25个土壤样品重金属含量平均含量;背景值**为矿区周边样品含量。

表2 表层土壤样品重金属含量分析结果(mg/kg)及pH值

样品编号	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mo	pH
B1708101	25.6	0.85	3.02	106	1.34	73.9	66.2	-	2.26
B1708102	710	0.52	51.7	39.3	24.4	60.3	140	16.5	7.32
B1708103	378	0.24	53.5	23.0	24.7	41.0	85.9	-	6.64
B1708104	27.8	0.24	53.0	25.4	24.7	32.6	79.3	-	7.03
B1708105	1000	0.30	45.8	36.3	22.8	40.9	108	5.29	6.71
B1708106	32.7	0.41	39.3	77.4	17.8	38.5	103	-	5.56
B1708107	685	0.19	39.4	27.1	19.2	29.7	68.5	-	7.28
B1708108	92.2	0.12	44.6	16.1	19.5	26.0	54.4	-	6.82
B1708109	143	0.21	59.4	29.5	27.9	33.4	75.8	-	6.33
B1708110	436	0.26	53.9	27.1	24.1	31.8	91.8	-	6.95
B1708111	79.9	0.16	49.4	21.3	23.6	32.9	71.7	-	6.91
B1708112	24.5	0.15	45.8	17.3	19.9	28.6	61.6	-	6.65
B1708113	100	0.14	50.0	18.3	23.7	30.8	67.3	-	6.95
B1708114	138	0.11	57.7	17.9	24.8	73.5	64.7	13.9	6.49
B1708115	36.0	0.14	56.2	19.1	24.1	39.7	69.9	-	6.85
B1708116	1000	1.31	50.2	34.9	21.3	39.8	143	4.99	6.83
B1708117	74.2	0.18	49.8	19.4	21.9	31.6	69.0	-	6.52
B1708118	27.5	0.15	44.2	16.7	19.2	29.0	62.6	-	6.92
B1708119	59.1	0.18	43.5	18.7	19.2	31.2	70.4	0.88	6.72
B1708120	33.5	0.13	55.6	22.0	25.3	23.3	67.4	0.65	6.66
B1708121	71.4	0.089	46.9	18.9	21.6	25.0	59.6	-	6.98
B1708122	74.7	0.14	44.2	18.1	20.2	27.5	63.5	-	6.85
B1708123	34.2	0.12	51.8	16.6	22.3	27.2	59.8	-	6.73
B1708124	31.3	0.18	52.9	17.9	23.7	41.1	71.3	-	6.95
B1708125	43.4	0.32	53.6	21.6	26.1	48.1	97.8	-	6.86
B1708126	363	45.9	71.7	998	31.1	1963	2000	-	6.69
B1708127	97.1	1.04	54.2	30.4	27.5	553	247	-	7.31
B1708128	43.5	11.1	33.4	240	17.7	930	2000	-	7.52
B1708129	643	11.1	31.2	111	18.6	1455	2000	-	7.12
B1708130	80.5	0.33	37.4	18.9	18.8	49.4	95.2	-	7.35
B1708131	791	3.73	40.4	78.3	19.5	476	849	11.5	7.41
B1708132	1000	15.7	27.0	232	18.4	2000	2000	-	7.21
B1708133	492	13.2	34.1	178	24.0	2000	2000	16.6	7.44
B1708134	485	9.95	31.8	124	21.4	1973	2000	-	7.48
B1708135	197	1.71	33.5	31.4	17.0	395	439	--	7.28
B1708136	1000	14.1	28.5	189	20.6	2000	2000	-	7.40
B1708137	794	15.2	28.8	104	22.0	2000	2000	-	7.47
B1708138	80.2	0.38	51.4	24.2	25.7	59.6	116	1.33	7.25
B1708139	44.6	0.20	44.4	18.0	20.1	33.1	70.8	0.83	7.43
B1708140	464	9.09	53.9	115	24.7	878	1972	-	7.18
B1708141	14.7	0.11	57.3	19.4	26.1	36.3	70.5	-	7.31
B1708142	14.3	0.11	49.7	17.5	21.6	30.3	58.3	0.74	7.41
B1708143	60.7	17.8	26.0	183	22.6	2000	2000	-	7.22
B1708144	258	1.05	55.3	32.1	26.3	160	259	-	7.25
B1708145	67.2	0.27	55.3	21.9	26.7	42.6	96.1	0.3	7.36
B1708146	173	0.66	46.1	27.3	23.1	77.1	154	2.68	7.18
B1708147	83.8	0.41	36.7	22.6	17.5	45.0	107	-	7.27
B1708148	31.8	0.21	49.5	19.9	21.9	30.9	71.6	0.63	7.40
B1708149	15.1	0.15	56.6	20.8	26.7	21.8	64.9	-	7.35
B1708150	86.2	0.11	51.8	18.9	24.2	20.4	53.3	-	7.28
B1708151	30.7	0.25	40.7	25.1	19.8	32.8	77.9	-	7.23
B1708152	34.2	0.27	40.8	21.3	20.1	30.1	74.8	-	7.34
B1708531	27.2	0.12	54.4	18.4	28.2	25.8	64.4	-	7.10
B1708538	1000	0.40	49.3	47.7	27.8	33.4	157	7.34	5.32
B1708545	136	0.14	48.5	20.2	25.4	32.1	69.7	-	7.48
B1708550	71.5	10.1	32.3	126	20.0	2000	2000	-	7.18
B1708557	225	1.16	47.5	30.4	26.0	191	268	-	7.67
B1708563	162	0.19	48.8	23.5	26.8	30.4	70.9	-	7.42

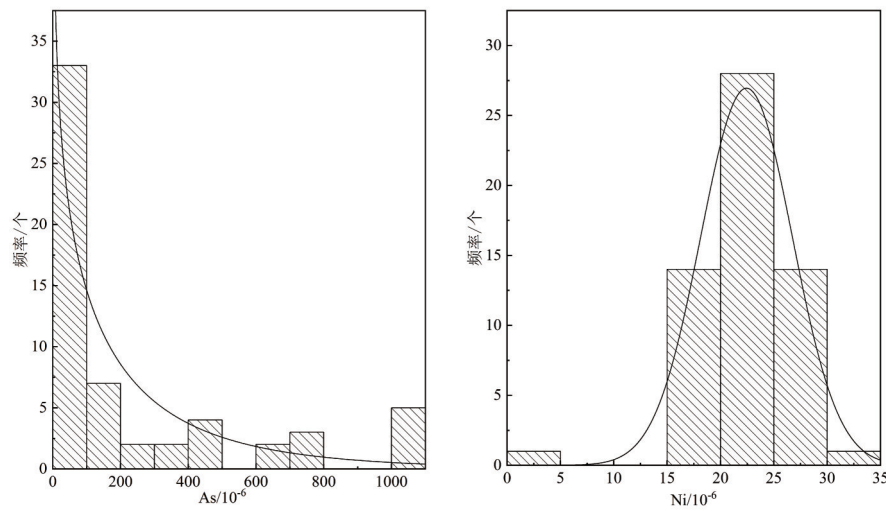


图2 土壤重金属含量频率分布图

Fig.2 Frequency distribution of heavy metal content in soil

分布,选取变异系数大的As和变异系数小的Ni元素含量频率分布图(图2),发现As不符合正态分布,Ni基本符合正态分布,说明As的含量受到外界活动的影响,而Ni的含量近似符合天然条件下重金属的分布特征。

4.2 矿区周围重金属的空间分布特征

通过空间分布可以有效地识别污染地区(Wu et al., 2018),利用ArcGIS空间插值方法中的反距离权重法进行空间插值分析,此方法广泛用于研究重金属空间分布(Zhang et al., 2015; 邢宇鑫等,2016; Chen et al., 2018;)。由空间插值分析结果可知(图3),pH值空间分布表明土壤整体为中性土壤,但1号尾矿库周围土壤呈局部酸化,pH值最低达2.26。As高含量值主要分布在矿区1号尾矿库、2号尾矿库周围。Cd、Cu、Pb和Zn的整体分布基本一致,高含量值主要分布2号尾矿库周围。可见尾矿库周围为矿山开采主要污染区域,且具有集中分布和复合污染的特点(Hu et al., 2018)。Cr和Ni的空间分布基本一致,高含量值分布与采矿生产活动区叠合程度较低,总体上间接性河流西侧含量比东侧含量高。Mo高含量主要分布在开采区和尾矿库周围,且分布范围较小。

4.3 矿区周围重金属的污染评价

为进一步确定矿山采选活动对土壤中As、Cd、Cu、Pb、Zn、Cr和Ni的影响,本文将土壤重金属的实测含量值与背景值的比值定义为重金属扰动指数

(R_{ij}),并通过重金属扰动指数来评价土壤受人类活动的污染程度。计算公式如下:

$$R_{ij} = \frac{C_i}{S_{ij}} \quad (1)$$

式中 R_{ij} 为重金属扰动指数; C_i 为重金属*i*实测含量值(mg/kg); S_{ij} 为重金属*i*的背景值(mg/kg)(S_{i1} 为区域背景值, S_{i2} 为矿区周边背景值)。根据重金属扰动指数的高低将土壤重金属污染程度划分5级,污染程度划分见表3。

扰动指数空间插值分析可得(图4),As、Zn、Cd、Pb和Cu的 R_{i1} 明显高于 R_{i2} ,而Cr和Ni的 R_{i1} 与 R_{i2} 基本一致,区域和矿区周边两种背景值得的重金属扰动指数分布图差异程度由高到低排序As、Zn、Cd、Pb、Cu、Cr和Ni。重金属污染面积统计及对比详见表4,根据As区域背景值得到中度污染程度以上的污染面积达评价区面积的62.65%,而根据As矿区周边背景值得到中度污染程度以上的污染面积为零,只有轻微污染和轻度污染。根据Zn区域背景值得到中度污染程度以上的污染面积为评价区面积的30.40%,而根据Zn矿区周边背景值得到中度污染程度以上的污染面积占评价区面积的15.62%,且极严重污染面积为零。根据Cd、Pb和Cu区域背景值得到中度污染程度以上的污染面积分别占评价区面积的46.27%、40.00%、2.5%,而根据Cd、Pb和Cu矿区周边背景值得到中度污染程度以上的污染面积分别占评价区面积的36.84%、

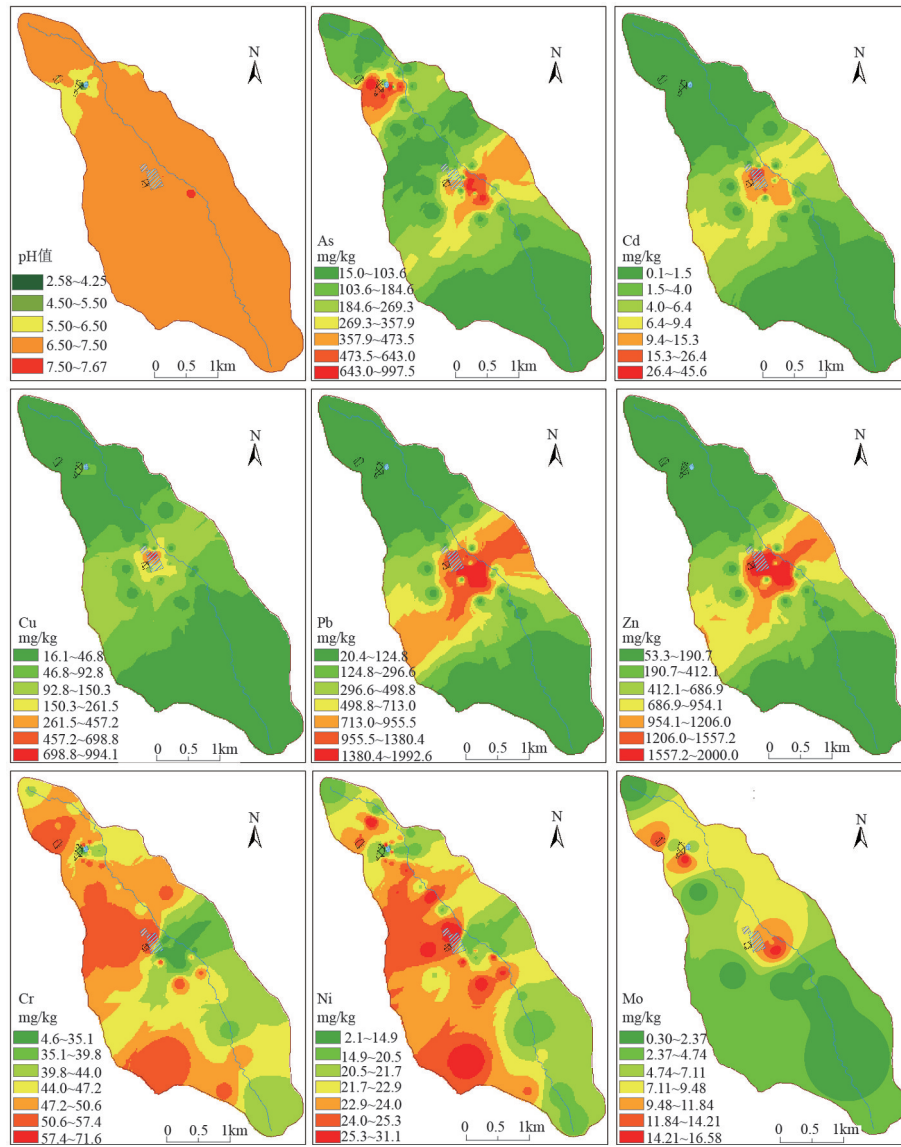


图3 矿区表层土壤pH及重金属含量空间分布图
Fig.3 Spatial distribution of pH and concentrations of heavy metals in top soil

30.12%、0.73%。根据Cr和Ni区域背景值和矿区周边背景值得到其污染程度均为轻微污染。本文认为两种背景值下所得的污染程度差异的主要原因为与采选相关的重金属在矿区周围是天然重金属富集区,矿区周围土壤重金属含量远远高于区域土壤重金属含量,同时矿山采选活动对土壤重金属具有活化作用,加速重金属的富集,从而导致区域背景值所得到的污染程度超过矿区周边背景值所得的污染程度,说明矿区周围土壤重金属污染是由天然土壤重金属富集和矿山采选活动共同作用下的

表3 土壤重金属污染程度分级
Table 3 Classification of disturbance degree of heavy metals in soil

分级	轻微污染	轻度污染	中度污染	重度污染	极严重污染
分级标准(R_f)	<5	$5 \leq R_f < 10$	$10 \leq R_f < 20$	$20 \leq R_f < 30$	≥ 30

“双驱动模式”所导致。

4.4 地累积指数法

地累积指数(I_{geo})广泛用于研究沉积物中重金属污染程度的定量指标(Howari et al., 2001; Li et al.,

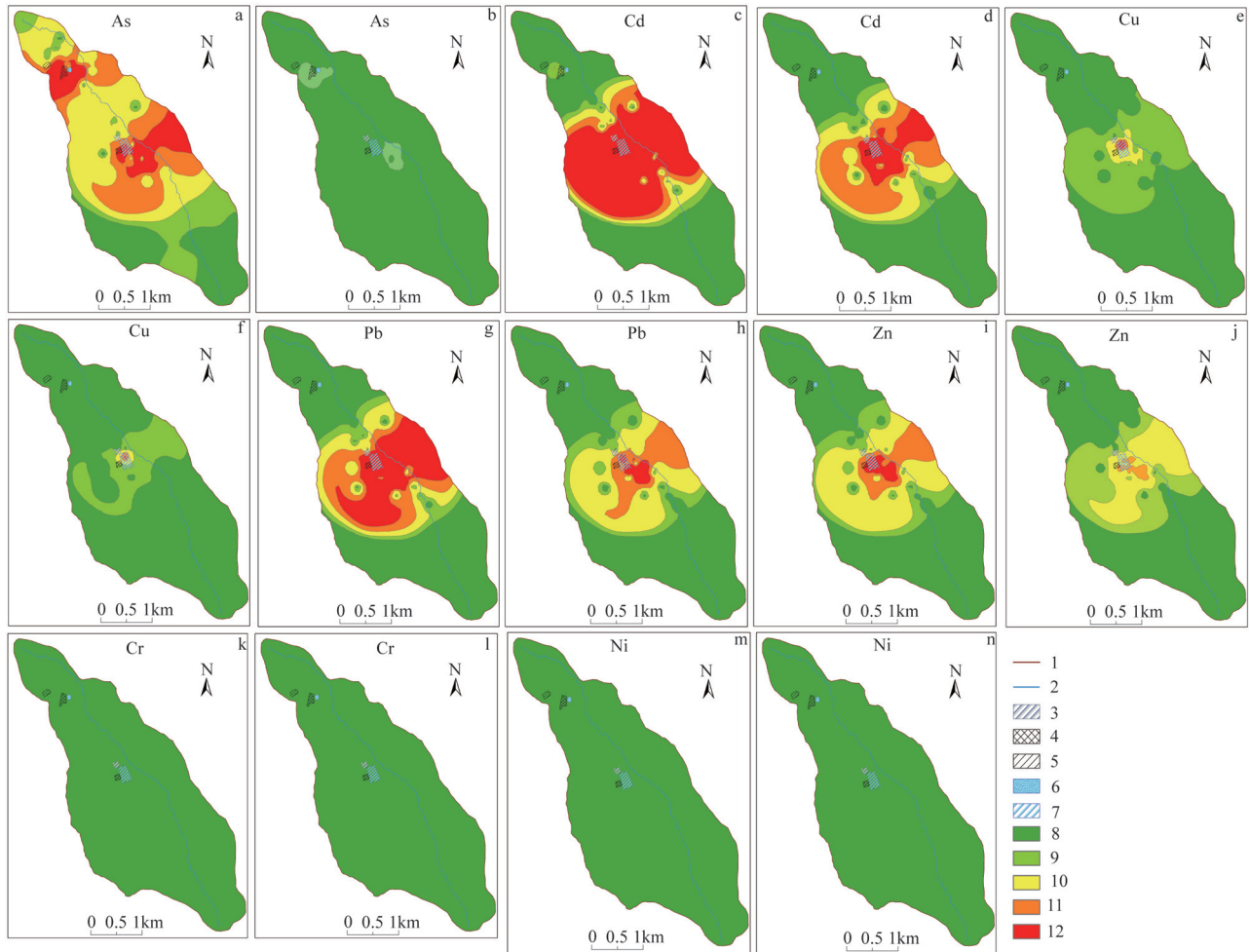


图4 表层土壤重金属污染程度空间分布图

1—评价区;2—季节性河流;3—办公区;4—开采区;5—工业区;6—1号尾矿库;7—2号尾矿库;8—轻微污染;9—轻度污染;10—中度污染;11—重度污染;12—极严重污染

(图a,c,e,g,i,k,m—背景值为区域背景值,图b,d,f,h,j,l,n—背景值为矿区上游背景值)

Fig. 4 Spatial distribution map of heavy metal disturbance degree in surface soil

1-Evaluation area; 2- Seasonal river; 3-Office area; 4-Mining area; 5-Industrial area; 6-1 tailing pond; 7-2 tailing pond; 8- slight pollution; 9- light pollution; 10- Middle level pollution; 11- Heavy pollution; 12- Extreme pollution

(a, c, e, g, i, k, m - Background value is taken as regional background value; b, d, f, h, j, l, n - Background value is taken as the upstream background value of the mining area.)

2017; Zhuang et al., 2018; Bouzekri Siham et al., 2019), 本文采用地累积指数法分析表层土壤中8种重金属元素污染特征, 计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1.5B_i} \right) \quad (2)$$

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_i 为实测重金属元素 i 的浓度 (mg/kg); B_i 是重金属元素 i 的重金属背景值。根据所得的 I_{geo} 值对重金属污染程度进行分类: $I_{geo} < 0$ 为0级(无污染); $0 \leq I_{geo} < 1$ 为1级(未受污染至中等污染); $1 \leq I_{geo} < 2$ 为2级(中度污染); $2 \leq I_{geo} < 3$ 为

3级(中度至重污染), $3 \leq I_{geo} < 4$ 为4级(重污染); $4 \leq I_{geo} < 5$ 为5级(严重污染至极严重受污染); $I_{geo} \geq 5$ 为第6级(极严重污染)。为更加准确评价土壤重金属污染程度, 本文以矿区周边背景值进行土壤重金属污染评价。

图5中地累积指数范围排序为Cd(-1.61~7.41)、Pb(-1.55~5.06)、As(-3.14~2.99)、Cu(-0.93~5.03)、Mo(-2.14~3.65)、Zn(-1.18~4.05)、Cr(-4.59~-0.02)、Ni(-4.66~-0.12), As、Cd、Pb、Zn、Mo和Cu都有地累积指数大于零的样品, 而Cr和Ni的地积

表 4 重金属污染面积统计及对比

Table 4 Statistics and comparison of heavy metal pollution area

序号	污染程度	污染面积/m ²		污染面积所占百分比/%	
		区域背景值	矿区周边背景值	区域背景值	矿区周边背景值
As	轻微污染	2464793	11003367	21.70	96.85
	轻度污染	1777848	357340	15.65	3.15
	中度污染	3735790	-	32.88	-
	重度污染	2210906	-	19.46	-
	极严重污染	1171370	-	10.31	-
Cd	轻微污染	5481873	6272961	48.25	55.22
	轻度污染	622129	902102	5.48	7.94
	中度污染	808858	1524350	7.12	13.42
	重度污染	641794	1738558	5.65	15.30
	极严重污染	3806054	922736	33.50	8.12
Cu	轻微污染	8132522	9695069	71.58	85.34
	轻度污染	2944675	1582570	25.92	13.93
	中度污染	238356	64787	2.10	0.57
	重度污染	26999	16521	0.24	0.15
	极严重污染	18156	1759	0.16	0.02
Pb	轻微污染	6027183	6751302	53.05	59.43
	轻度污染	789436	1187601	6.95	10.45
	中度污染	1224372	2243680	10.78	19.75
	重度污染	1230199	995652	10.83	8.76
	极严重污染	2089519	182473	18.39	1.61
Zn	轻微污染	6608482	7478379	58.17	65.83
	轻度污染	1298990	2107463	11.43	18.55
	中度污染	2506556	1648456	22.06	14.51
	重度污染	746407	126410	6.57	1.11
	极严重污染	200272	-	1.76	-
Cr	轻微污染	11360707	11360707	100.00	100.00
Ni	轻微污染	11360707	11360707	100.00	100.00

累指数都小于零,说明矿区周围土壤已经被 As、Cd、Pb、Zn、Mo 和 Cu 污染,Cr 和 Ni 未污染矿区周围土壤。同时 Cd、Cu、Pb 和 Zn 均存在地累积指数(I_{geo})超过 4 的土壤样品,说明 Cd、Cu、Pb 和 Zn 局部达到严重污染至极严重污染程度,Mo 存在地累积指数(I_{geo})超过 3 的土壤样品,说明 Mo 局部达到重污染,As 存在地累积指数(I_{geo})超过 2 的土壤样品,说明 As 局部达到中度至重污染。矿区周围土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 污染最严重,其次为 Mo 和 As,Cr 和 Ni 未污染矿区周围土壤。

5 矿区周围重金属污染特征及成因分析

5.1 相关分析

相关分析广泛用于判断重金属污染来源,重金属之间的高度相关可能反映出这些重金属来源相

似(Barkett Mohammed Omer et al., 2018; Jiang et al., 2019; Teixeira Renato Alves et al., 2019)。通过 Pearson 相关性分析(表 5),As-Cd、Mo-Cd、Mo-Pb 和 Mo-Zn 在 0.05 水平上相关性是显著的,且 Cd-Cu、Cd-Pb、Cd-Zn 和 Cu-Mo 在 0.01 水平上相关性是显著的,说明 As、Cd、Cu、Pb、Zn 和 Mo 可能是同一个污染来源。Ni-Cr 在 0.01 水平上相关性是显著的,说明土壤中 Ni 和 Cr 的来源可能是一致的。pH-Cr 和 pH-Ni 在 0.05 水平上相关性是显著的,而与 As、Cd、Cu、Pb、Zn 和 Mo 无明显相关性。表明土壤中高含量的 As、Cd、Cu、Pb、Zn、Mo 主要来源于矿山采选活动;Cr 和 Ni 主要来源于母岩分化,pH 受采矿活动影响范围较小。

5.2 尾矿库周围土壤重金属污染特征及其成因分析

由重金属空间分布及相关性分析,尾矿库为矿区周围 As、Cd、Cu、Pb、Zn 和 Mo 主要污染来源。选

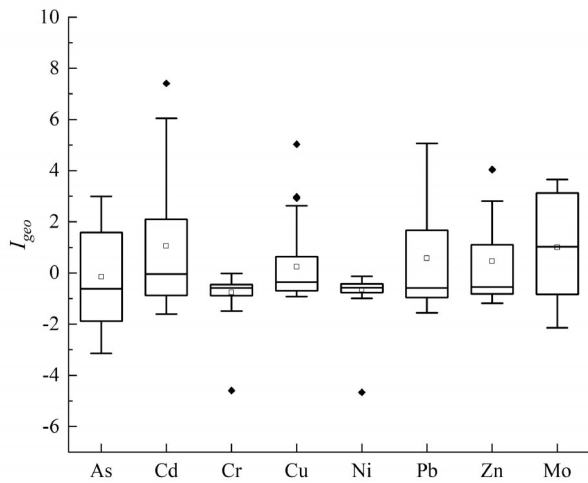


图5 地累积指数(I_{geo})箱线图

Fig.5 Boxplots of the geo-accumulation index(I_{geo})

取评价区内距离尾矿库不同距离的8个监测点表层土壤样品和评价区下游的1个区域背景监测点表层土壤样品中As、Cd、Pb和pH为研究对象(编号依次为S1, S2, …, S9),研究尾矿库对浅层土壤中重金属含量及pH的影响(图6)。S1位于矿区上游,1号尾矿库位于S1下游500 m,2号尾矿库位于S1下游2300 m;S2位于1号尾矿库下游70 m,2号尾矿库上游1730 m;S3位于1号尾矿库下游450 m,2号尾矿库上游1350 m;S4位于1号尾矿库下游1020 m,2号尾矿库上游780 m;S5位于1号尾矿库下游2200 m,2号尾矿库下游400 m;S6位于1号尾矿库下游2400 m,2号尾矿库下游600 m;S7位于1号尾矿库下游3150 m,2号尾矿库下游1350 m;S8位于1号尾矿库下游5200 m,2号尾矿库下游3400 m;S9位于

表5 表层土壤样品中重金属 Pearson 相关性

Table 5 Pearson correlation of heavy metals in top soil samples

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mo	pH
As	1.00								
Cd	0.32 *	1.00							
Cr	-0.21	-0.13	1.00						
Cu	0.21	0.94 **	0.03	1.00					
Ni	0.01	0.11	0.83 **	0.12	1.00				
Pb	0.42 **	0.83 **	-0.44 **	0.61 **	-0.04	1.00			
Zn	0.42 **	0.81 **	-0.43 **	0.61 **	-0.07	0.96 **	1.00		
Mo	0.51	0.57 *	-0.26	0.64 **	0.14	0.57 *	0.59 *	1.00	
pH	0.05	0.10	0.28 *	-0.04	0.49 *	0.20	0.21	-0.06	1.00

注:*表示在置信度(双测)为0.05时,相关性是显著的;**表示在置信度(双测)为0.01时,相关性是显著的。

矿区下游,1号尾矿库下游5600 m,2号尾矿库下游3800 m;S1和S9受矿山采选活动影响小,可视为背景值点。土壤的pH值在1号尾矿库下游的S2处最小,为5.32,呈酸性;随着采样点与距尾矿库距离的增加,土壤由酸性变为中性,但在2号尾矿库下游S5的pH值又略微变小(为7.18)。表明pH值随着与尾矿库水平距离的增加,影响逐渐降低,且pH受尾矿库影响的距离较短;土壤Cd和Pb含量的变化趋势基本一致,S2含量较S1有所增加,随着与1号尾矿库水平距离的增加,含量逐渐减小,在2号尾矿库下游的S5为含量的最大值(2000.00 mg/kg),在S7含量降低至S1水平,随后保持不变,又在S9降低至区域背景值水平;土壤的As含量在S2为含量最大值(1000.00 mg/kg),随后含量降低,然后在S6含量有所增加,在S7含量降低至S1水平,随后保持不变,也在S9降低至区域背景值水平。由此可得,随着与尾矿库水平距离的增加,土壤中的重金属含量均逐渐减少,并在离2号尾矿库1350 m左右降低至矿区背景值,在评价区外围迅速降低至区域背景值。其污染范围明显小于南方有色矿区的尾矿库污染范围,例如赣南某些钨矿尾矿库重金属2524 m的土壤Cd和Pb含量依然分别高达约7 mg/kg、180 mg/kg(陈明等,2015),重金属的迁移距离和含量明显高于本尾矿库污染范围。

尾矿库下游土壤重金属的污染程度主要取决于重金属的迁移机理,重金属元素的迁移主要受雨水淋滤作用与地下水径流作用以及土壤吸附作用的控制与影响,其中雨水淋滤作用是以离子键形式存在的重金属元素在水介质作用下发生水解反应而溶于水,并随雨水迁移;同时通过雨水影响土壤的pH来改变重金属元素的迁移能力(张明亮等,2007;周科平等,2015)。Haubrich和Tichomirowa研究表明金属矿区矿山酸性废水中硫酸盐主要来自大气降水和硫化物氧化,低品位矿石可能更易受大气降水淋滤释放 SO_4^{2-} (Haubrich et al., 2002)。而该矿床伴生闪锌矿、方铅矿、毒砂等硫化物矿物,硫化矿物的热力学不稳定性,易氧化,易水解,不仅使硫化物中所固定的重金属元素被“活化”释放出来,同时将还原态的硫最终氧化成硫酸,释放大量的 SO_4^{2-} (温冰,2017),其反应方程式(金世斌等,2013;李亚运,2016; Chiriță Paul, 2019)为:

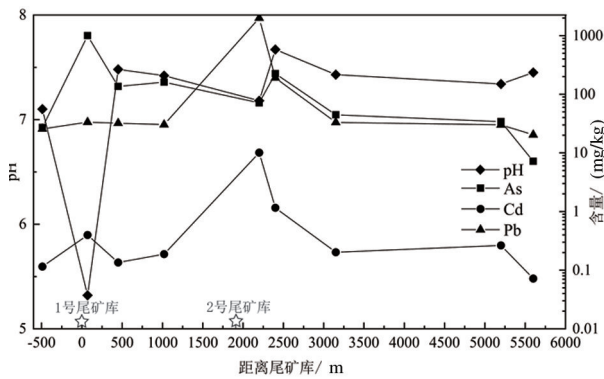
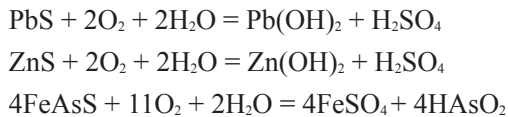


图6 表层土壤重金属含量与尾矿库水平距离关系图
Fig.6 Relationship between heavy metals content in top soil and horizontal distance of tailings pond



通过上述分析可知,降水量是雨水淋滤作用强度的关键控制因素。本研究区位于半干旱区,年降水量约298.87 mm,尾矿库的淋滤作用较弱,因此尾矿库对周围土壤重金属污染的范围有限。而赣南地区年降水量约1550.00 mm,雨水对尾矿库的淋滤作用明显大于本研究区尾矿库的淋滤作用,导致赣南钨矿尾矿库下游土壤受重金属影响的范围相对较大。由此可见,降水量丰富程度是影响重金属迁移距离的关键因素,半干旱地区降水量匮乏是尾矿库对周围土壤重金属污染范围有限的最主要原因。

为研究尾矿库对土壤剖面重金属含量的影响,选取 ZK001、ZK002、ZK003 和 ZK004 为研究对象

(图7)。ZK002的pH(5.32~7.55)变化范围较大,表层0~30 cm为pH值最小值5.32,土壤呈强酸性,30 cm以下土壤基本呈中性;随着深度的增加,各剖面的pH值接近,表明尾矿库对土壤剖面pH影响随着深度的增加影响逐渐降低。As浅层含量最高,随后含量减少再增加,最后含量减少并趋于稳定,每个剖面的含量增加与减少所在的深度范围不一致,可能由于不同土壤剖面上各土壤理化性质相似的厚度不同,从而影响重金属垂向的运移和富集(Bi et al.,2006)。同时尾矿库下游各剖面As的含量均高于ZK001的含量,说明As向下迁移能力较强,迁移深度超过240 cm;并且ZK002在240 cm含量高达176.5 mg/kg,这可能与ZK002地表As的高含量有关(Wu et al., 2018)。Cd的剖面分布,除ZK002外,其他剖面重金属表层含量最多,随着深度的增加重金属含量逐渐减少;而ZK002在0~90 cm重金属含量随着深度的增加而增加,90~160 cm重金属的含量随深度的增加而逐渐减少,160~240 cm重金属含量趋于稳定并接近其他剖面的含量。Pb的剖面分布,ZK001在0~90 cm含量随深度的增加也降低,90~120 cm含量有所增加,120~240 cm又随着深度的增加而减少;ZK003、ZK004在0~60 cm随深度的增加含量增加,随后随深度的增加含量逐渐减少;ZK002在0~60 cm含量随深度的增加含量增加,60~120 cm随着深度的增加而减少;120~160 cm含量增加至剖面含量最大值,160~240 cm随深度的增加又逐渐减少。这可能与ZK002剖面pH变化较大有关,张玉芬等(2015)通过通辽地区土壤对Pb、Hg、

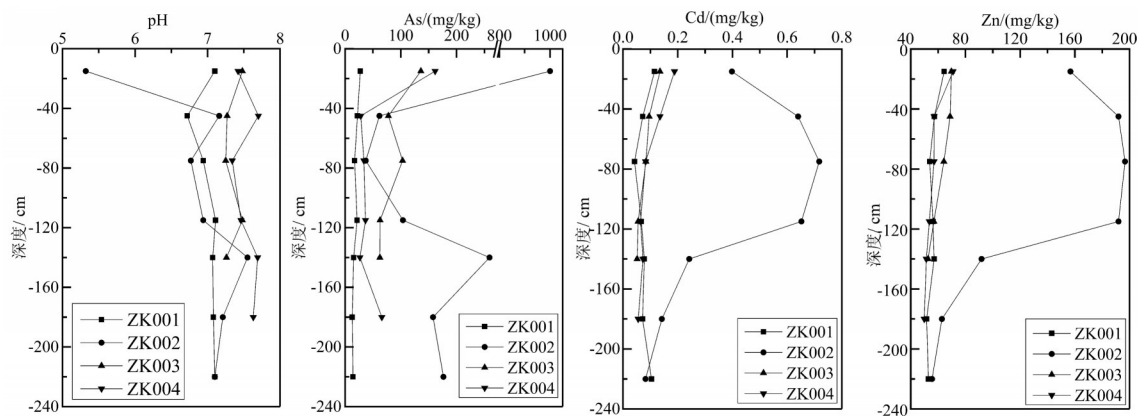


图7 不同土壤剖面重金属含量分布图
Fig.7 The distribution of heavy metal concentrations for the different soil profiles

Cd和As的吸附解析特征的研究发现随着pH值升高,Pb、Hg、Cd越容易被土壤吸附,而As越难被吸附,这与ZK002重金属分布结果一致。

5.3 生态环境影响评价与讨论

为确定尾矿库对林地、草地及耕地的生态环境影响,采用Hakanson潜在生态危害指数法评价土壤重金属的生态风险,该方法是目前生态风险评价广泛使用的方法(胡国成等,2015;吴健等,2018;鲍雨然等,2020)。其计算公式为:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times C_r^i) = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i}) \quad (3)$$

式中, C_r^i 为某一金属的污染指数; C_i 为土壤中某重金属的实测值; C_n^i 为某重金属参照值,采用矿区周围重金属背景值; E_r^i 为单项重金属潜在生态风险指数; T_r^i 为某重金属的毒性响应参数,各重金属毒性系数为: Zn=1 < Cr =2 < Cu=Ni=Pb=5 < As=10 < Cd=30(Hakanson Lars, 1980;周艳等,2018); RI 为总的潜在生态风险指数。根据 RI 将总潜在生态危害进行分级(表6)。

RI 进行空间插值(图8)及总潜在生态风险等级面积统计(表7),发现评价区存在轻微至极强的生态风险,主要以轻微生态风险为主,占评价区面积的79.43%;很强、强、中等及极强生态风险分别占评价区面积的5.03%、4.32%、6.07%和5.15%。极强风险等级主要位于2号尾矿库周围,1号尾矿库周围仅As含量较高,而其他重金属含量相对2号尾矿库周围较低,因此总潜在生态风险等级较弱。同时随着与尾矿库距离的增加,总潜在风险等级迅速降至轻微等级,大约在距离尾矿库900 m处总潜在生态等级为轻微,说明该矿区采矿活动对土壤生态风险影响范围很小。这主要因为该矿区位于山麓,无地表水系,降雨量较小,导致重金属的迁移距离很短,从而对生态环境影响轻微。

6 结论

通过对内蒙古赤峰市某废弃钨钼矿区及周围83份表层土壤样品和6个土壤钻孔的As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Mo和Zn等重金属含量的空间分析、污染评价、污染源及污染成因进行讨论,取得以下认识:

(1)统计分析表明矿区周围表层土壤中As、Cd、

Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和Mo明显高于矿区周边背景值,Cr和Ni接近于矿区周边背景值,但明显高于区域背景值;变异系数结果分析表明As、Cd、Cu、Pb、Mo和Zn受矿山采选活动影响较大,而Cr和Ni受到矿山采选活动的影响较小。空间插值分析表明,As、Cd、Cu、Pb、Mo和Zn高含量主要分布尾矿库周围,具有集中分布和复合污染的特点。

(2)扰动指数法重金属污染评价表明与矿山采选活动相关的重金属以区域背景值求得的重金属扰动指数高于以矿区周边背景值求得的重金属扰动指数,采用区域背景值对矿区周围进行重金属污染评价夸大了矿山采选活动对矿区土壤重金属的污染,矿区周围土壤重金属污染是由于天然重金属富集和矿山采选活动共同作用的“双驱动模式”

表6 Hakanson潜在生态危害评价指标
Table 6 Indices used to assess the potential ecological risk status

生态危害	轻微	中等	强	很强	极强
总潜在生态危害指数 RI	<150	150~300	300~600	600~1200	≥1200

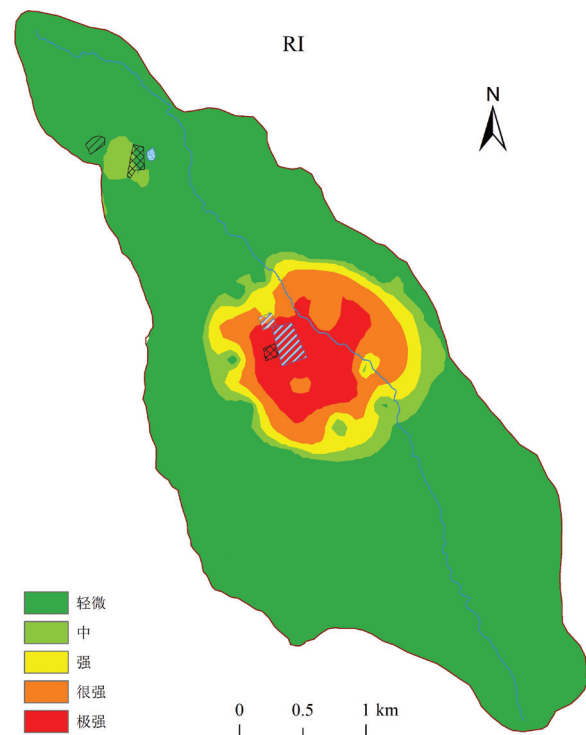


图8 土壤生态风险等级分布图
Fig.8 The spatial distribution of total potential ecological grade

表 7 潜在生态风险等级面积统计

Table 7 Area statistics of potential ecological risks level

生态危害	轻微	中等	强	很强	极强
面积	90227.74	5718.73	4912.57	6893.00	5846.73
所占百分比	79.43%	5.03%	4.32%	6.07%	5.15%

导致。扰动指数法与 Pearson 相关性分析表明矿区土壤已被 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 污染,主要来源于矿山采选活动;Cr 和 Ni 主要来源于母岩分化。尾矿库周围土壤重金属污染程度随着与尾矿库水平距离的增加和深度的加大而逐渐降低;地累积指数法表明矿区周围土壤 Cd、Cu 和 Pb 污染最严重,其次为 Mo、Zn 和 As, Cr 和 Ni 未污染。降水量丰富程度是影响重金属迁移能力的关键因素,因该矿处于降水量匮乏地区,使得尾矿库对周围土壤重金属污染范围很有限。

(3)生态环境影响评价结果表明总潜在生态风险等级极高区域仅位于尾矿库周围,且范围较小,同时随着与尾矿库距离的增加,总潜在风险等级迅速降至轻微等级。这是由于该矿区位于山麓,无地表水系,降雨量较小,导致重金属的迁移距离很短,从而对生态环境影响轻微。

致谢:感谢北京矿产地质研究院孙厚云、蕙玉泽等同志在野外调查中的帮助。论文撰写过程中得到了支传顺博士的建议,在此表示衷心的感谢!

References

- Barkett Mohammed Omer, Akün Ertan. 2018. Heavy metal contents of contaminated soils and ecological risk assessment in abandoned copper mine harbor in Yedidalga, Northern Cyprus[J]. *Environmental Earth Sciences*, 77.
- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Mingshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil in northwest Xiushan, Chongqing[J]. *Geology in China*, 47(6):1625–1636(in Chinese with English abstract).
- Bi Xiangyang, Feng Xinbin, Yang Yuangen, Qiu Guangle, Li Guanghui, Li Feili, Liu Taoze, Fu Zhiyou, Jin Zhisheng. 2006. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China[J]. *Environment International*, 32:883–890.
- Bouzekri Siham, El Hachimi Moulay Laarbi, Touach Nouredine, El Fadili Hamza, El Mahi Mohammed, Lotfi El Mostapha. 2019. The study of metal (As, Cd, Pb, Zn and Cu) contamination in superficial stream sediments around of Zaida mine (High

- Moulouya–Morocco)[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 154: 49–58.
- Chen Yixian, Jiang Xiaosan, Wang Yong, Zhuang Dafang. 2018. Spatial characteristics of heavy metal pollution and the potential ecological risk of a typical mining area: A case study in China[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 113:204–219.
- Chenery S R, Izquierdo M, Marzouk E, Klinck B, Palumbo–Roe B, Tye A M. 2012. Soil – plant interactions and the uptake of Pb at abandoned mining sites in the Rookhope catchment of the N. Pennines, UK – A Pb isotope study[J]. *Science of the Total Environment*, 433:547–560.
- Chiriță Paul. 2019. Galena Oxidation in Oxygen– Bearing Acidic Solutions[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00190
- Chen Ming, Yang Tao, Xu Hui, Cai Zhongping, Zhao Ling. 2015. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals Cd and Pb in soils around a tungsten mine of Gannan[J]. *Environmental Chemistry*, 34(12): 2257–2262(in Chinese with English abstract).
- Feng Daolun, Chen Xiaofei, Tian Wen, Qian Qun, Shen Hao, Liao Dexiang, Lü Baoyi. 2017. Pollution characteristics and ecological risk of heavy metals in ballast tank sediment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 24:3951–3958.
- Guo Xiangyi, Wang Yongkang, Zhang Bimin, Liao Jianguo, Han Zhixuan. 2018. Soil properties and pollution assessment of heavy metals in a lead–zinc mining area of semiarid grassland in Inner Mongolia[J]. *Environmental Chemistry*, 37(4): 851–859(in Chinese with English abstract).
- Hakanson Lars. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 14: 975–1001.
- Haubrich F, Tichomirowa M. 2002. Sulfur and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage– the polymetallic sulfide deposit “Himmelfahrt Fundgrube” in Freiberg (Germany) [J]. *Isotopes in Environmental & Health Studies*, 38: 121–138.
- Howari F M, Banat K M. 2001. Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg, and Pb in the Jordan and Yarmouk River sediments in relation to their physicochemical properties and sequential extraction characterization[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 132:43–59.
- Hu Zhigang, Wang Chensheng, Li Keqing, Zhu Xinyou. 2018. Distribution characteristics and pollution assessment of soil heavy metals over a typical nonferrous metal mine area in Chifeng, Inner Mongolia, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 77.
- Hu Guocheng, Zhang Lijuan, Qi Jianying, Yang Jian, Yu Yunjiang, Zheng Hai, Chen Feng, Chen Mianbiao, Wang Chengcheng, Li Huashou. 2015. Contaminant characteristics and risk assessment of heavy metals in soils from Wanshan mercury mine area, Guizhou Province[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 24(5): 879–885 (in Chinese with English abstract).

- Jiang Yefeng, Guo Xi. 2019. Multivariate and geostatistical analyses of heavy metal pollution from different sources among farmlands in the Poyang Lake region, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 19:2472–2484.
- Jin Shibin, Shi Jiyou, Lu Yuchun, Zhang Guping, Liu Peng, Wu Guoyu, Ye Puhong. 2013. Analysis of hot– pressure oxidation treatment conditions on refractory gold ores overseas[J]. *Gold*, 34(6):52–56(in Chinese with English abstract).
- Li Fei, Cai Ying, Zhang Jingdong. 2018. Spatial characteristics, health risk assessment and sustainable management of heavy metals and metalloids in soils from Central China[J]. *Sustainability*, 10: 91.
- Li Xin, Yang Hong, Zhang Chang, Zeng Guangming, Liu Yunguo, Xu Weihua, Wu Youe, Lan Shiming. 2017. Spatial distribution and transport characteristics of heavy metals around an antimony mine area in central China[J]. *Chemosphere*, 170: 17–24.
- Li Xinxin, Wang Xinlei, Chen Yuedong, Yang Xiaoyong, Cui Zhaojie. 2019. Optimization of combined phytoremediation for heavy metal contaminated mine tailings by a field–scale orthogonal experiment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168:1–8.
- Li Yayun. 2016. Study on the Migration and Transformation in Flotation System of Sulfur and Arsenic from Gold– Copper Sulphide Ore[D]. Wuhan:Wuhan Institute of Technology:71–75(in Chinese with English abstract)
- Lin Wenting, Wu Kangming, Lao Zhilang, Hu Wei, Lin Boji, Li Yanliang, Fan Hongbo, Hu Junjie. 2019. Assessment of trace metal contamination and ecological risk in the forest ecosystem of dexing mining area in northeast Jiangxi Province, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 167:76–82.
- Mao Xiangju, Ma Yameng, Zou Anhua, Xiao Fang, Feng Ansheng, Sun Tichang. 2016. Characteristics of heavy metals in soils from a copper– molybdenum mining area of grassland in Inner Mongolia[J]. *Environmental Science & Technology*, 39(6): 156–161,173(in Chinese with English abstract).
- Morales Ruano S, Martín–Peinado F J, Estepa Molina C M, Bagur–González M G. 2019. A quick methodology for the evaluation of preliminary toxicity levels in soil samples associated to a potentially heavy– metal pollution in an abandoned ore mining site[J]. *Chemosphere*, 222:345–354.
- Niu Zhenru, Qi Shuo, Wu Tingwen, Chen Honghan. 2016. The spatial variability and distribution of heavy metals in the shallow soil around a non– ferrous metal smelting site[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 47(3):738–745(in Chinese with English abstract).
- Qin Fanxin, Wei Chaofu, Zhong Shouqin, Huang Xianfei, Pang Wenpin, Jiang Xin. 2016. Soil heavy metal(loid)s and risk assessment in vicinity of a coal mining area from southwest Guizhou, China[J]. *Journal of Central South University*, 23: 2205–2213.
- Qin Pufeng, Liu Li, Hou Hong, Lei Ming, Chen Yana, Li Xihong, He Lin. 2010. The pollution and health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from different function areas in industrial city[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 19(7): 1668–1674(in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wu Dingding, Mao Qigui, Wei Xiaofeng, Zhang Huiqiong, Xi Yuze. 2019. Soil heavy metal pollution and ecological risk assessment in a copper mining area in East Tianshan, Xinjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 38(12):2690–2699(in Chinese with English abstract).
- Tang Zhihua, Ouyang Tingping, Li Mingkun, Huang Ningsheng, Kuang Yaoqiu, Hu Qiao, Zhu Zhaoyu. 2019. Potential effects of exploiting the Yunfu pyrite mine (southern China) on soil: Evidence from analyzing trace elements in surface soil[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191.
- Teixeira Renato Alves, de Souza Edna Santos, de Lima Mauricio Wilians, Dias Yan Nunes, Da Silveira Pereira Wendel Valter, Fernandes Antonio Rodrigues. 2019. Index of geoaccumulation and spatial distribution of potentially toxic elements in the Serra Pelada gold mine[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 19:2934–2945.
- Tepanosyan Gevorg, Sahakyan Lilit, Belyaeva Olga, Asmaryan Shushanik, Saghatlyan Armen. 2018. Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health[J]. *Science of the Total Environment*, 639:900–909.
- Timofeev Ivan, Kosheleva Natalia, Kasimov Nikolay. 2018. Contamination of soils by potentially toxic elements in the impact zone of tungsten–molybdenum ore mine in the Baikal region: A survey and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 642:63–76.
- Wen Bing. 2017. A Dissertation Submitted to China University of Geosciences For the Doctor Degree of Geology[D]. Wuhan: China University of Geosciences: 18–20(in Chinese with English abstract).
- Wu Jinnan, Long Jian, Liu Lingfei, Li Juan, Liao Hongkai, Zhang Mingjiang, Zhao Chang, Wu Qiusheng. 2018. Risk assessment and source identification of toxic metals in the agricultural soil around a Pb/Zn mining and smelting area in Southwest China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15:1838.
- Wu Jian, Wang Min, Zhang Huipeng, Huang Yuchi, Xu Zhihao, Li Qingqing, Chen Hao, Huang Shenfa. 2018. Heavy metal pollution and potential ecological risk of soil in reclaimed industrial sites and surrounding river sediments[J]. *Environmental Science*, 39(12): 5620–5627(in Chinese with English abstract).
- Xi Chaozhuang, Dai Tegen, Huang Danyan. 2008. Distribution and pollution assessments of heavy metals in soils in Zhuzhou, Hunan[J]. *Geology in China*, 35(3): 524–530(in Chinese with English abstract).
- Xiang Long, Liu Pinghui, Li Xin. 2017. GIS–based spatial variability and pollution evaluation of heavy metal in surrounding of hydrometallurgy plant area of a uranium mining area, East China[J]. *China Sciencepaper*, 12(03): 312–318+326(in Chinese

- with English abstract).
- Xing Yuxin, Yan Guangxin, Hou Qiuli, Sun Nan, Pan Xueting. 2016. Spatial distribution and pollution characteristics of heavy metals in soil of Mentougou mining area of Beijing City, China[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 33(6): 499–507(in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianghua, Xu Youning, Chen Huaqing, Ke Hailing, Qiao Gang. 2020. Comparative study of the accumulated effect of heavy metals on soil and wheat in Xiaqingling gold mining area[J]. Northwestern Geology, 53(3):284–294(in Chinese with English abstract).
- Zhang Lingyan, Guo Shuhai, Wu Bo. 2015. The source, spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil from the Pearl River Delta based on the national multi-purpose regional geochemical survey[J]. Plos One, 10(7):12.
- Zhang Mingliang, Wang Haixia. 2007. Characteristics on soil heavy metal pollution around coal mine waste piles[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 21(4): 189–192(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yufen, Liu Jinghui, Yang Yanming, Zhang Lei. 2015. Adsorption and desorption characteristics of lead, mercury, cadmium and arsenic in four typical soils of Tongliao[J]. Journal of China Agricultural University, 20(5): 111–118(in Chinese with English abstract).
- Zhi Chuanshun. 2019. Study on the Genetic Models of Heavy Metals and Formation of High Arsenic Groundwater in Shallow Groundwater of the North China Plain[D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing:38–59(in Chinese with English abstract).
- Zhou Keping, Lin Yun, Hu Jianhua, He Chuan, Gao Feng. 2015. Migration disciplinarian and pollution assessment of heavy metal of Dajiaoling tailings reservoir of lead and zinc[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), (5): 1953–1958(in Chinese with English abstract).
- Zhou Yan, Chen Qiang, Deng Shaopo, Wan Jinzhong, Zhang Shengtian, Long Tao, Li Qun, Lin Yusuo, Wu Yunjin. 2018. Principal component analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around a Pb–Zn mine in southwestern China[J]. Environmental Science, 39(6): 2884–2892 (in Chinese with English abstract).
- Zhuang Qifan, Li Gang, Liu Zhiyong. 2018. Distribution, source and pollution level of heavy metals in river sediments from South China[J]. Catena, 170:386–396.
- 某铅锌矿区土壤性质及重金属污染生态风险评价[J]. 环境化学, 37(4):851–859.
- 胡国成, 张丽娟, 齐剑英, 杨剑, 于云江, 郑海, 陈凤, 陈棉彪, 王程程, 黎华寿. 2015. 贵州万山汞矿周边土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 生态环境学报, 24(5):879–885.
- 金世斌, 石吉友, 鲁玉春, 张谷平, 刘鹏, 吴国玉, 叶普洪. 2013. 国外难处理金矿热压氧化工艺条件分析[J]. 黄金, 34(6):52–56.
- 李亚运. 2016. 硫化金铜矿浮选系统中硫和砷的迁移转化研究[D]. 武汉: 武汉工程大学:71–75.
- 毛香菊, 马亚梦, 邹安华, 肖芳, 冯安生, 孙体昌. 2016. 内蒙古草原某铜铅矿区土壤重金属污染特征研究[J]. 环境科学与技术, 39(6): 156–161, 173.
- 牛真茹, 齐硕, 吴庭雯, 陈鸿汉. 2016. 某有色冶炼场地浅层土壤重金属空间变异规律与分布特征[J]. 土壤通报, 47(3):738–745.
- 秦普丰, 刘丽, 侯红, 雷鸣, 陈娅娜, 李细红, 贺琳. 2010. 工业城市不同功能区土壤和蔬菜中重金属污染及其健康风险评价[J]. 生态环境学报, 19(7):1668–1674.
- 孙厚云, 吴丁丁, 毛启贵, 卫晓锋, 张会琼, 慈玉泽. 2019. 新疆东天山某铜矿区土壤重金属污染与生态风险评价[J]. 环境化学, 38(12):2690–2699.
- 温冰. 2017. 湖南锡矿山水环境中镉来源及迁移转化的多元同位素解析[D]. 武汉: 中国地质大学:18–20.
- 吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发. 2018. 复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险[J]. 环境科学, 39(12):5620–5627.
- 息朝庄, 戴塔根, 黄丹艳. 2008. 湖南株洲市土壤重金属分布特征及污染评价[J]. 中国地质, 35(3):524–530.
- 向龙, 刘平辉, 李欣. 2017. 基于GIS的华东某铀矿区水冶厂周边稻米中重金属的污染评价及分布差异[J]. 中国科技论文, 12(3):312–318, 326.
- 邢宇鑫, 闫广新, 侯秋丽, 孙楠, 潘雪婷. 2016. 北京门头沟矿集区土壤重金属空间分布及污染特征[J]. 农业资源与环境学报, 33(6): 499–507.
- 张江华, 徐友宁, 陈华清, 柯海玲, 乔冈. 2020. 小秦岭金矿区土壤-小麦重金属累积效应对比研究[J]. 西北地质, 53(3):284–294
- 张明亮, 王海霞. 2007. 煤矿区矸石山周边土壤重金属污染特征与规律[J]. 水土保持学报, 21(4): 189–192.
- 张玉芬, 刘景辉, 杨彦明, 张雷. 2015. 通辽地区4种典型土壤对铅、汞、镉和砷的吸附解吸特征[J]. 中国农业大学学报, 20(5):111–118.
- 支传顺. 2019. 华北平原浅层地下水重金属成因模式及高砷地下水形成机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京):38–59.
- 周科平, 林允, 胡建华, 何川, 高峰. 2015. 大脚岭铅锌尾矿库重金属迁移规律与污染评价[J]. 中南大学学报(自然科学版)(5): 1953–1958.
- 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 万金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金. 2018. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价[J]. 环境科学, 39(6):2884–2892.

附中文参考文献

- 鲍丽然, 邓海, 贾中民, 李瑜, 董金秀, 严明书, 张风雷. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. 中国地质, 47(6): 1625–1636.
- 陈明, 杨涛, 徐慧, 蔡忠萍, 赵玲. 2015. 赣南某钨矿区土壤中Cd、Pb的形态特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 34(12):2257–2262.
- 郭祥义, 王永康, 张必敏, 廖建国, 韩志轩. 2018. 内蒙古半干旱草原