

贵州喀斯特山区锑冶炼厂对农业土壤污染特征的影响及风险评价^①

刘灵飞¹, 龙 健^{1*}, 万洪富², 李 娟³

(1 贵州师范大学贵州省山地环境重点实验室, 贵阳 550001; 2 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650;

3 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001)

摘 要:以贵州省晴隆县大厂镇喀斯特山区废弃锑冶炼厂周围的农田土壤为研究对象,研究了距离冶炼厂烟囱不同距离 12 个表层土壤样点和 5 个典型土壤剖面中重金属含量。结果表明表层土壤主要污染元素为 Sb、Zn、Pb、Hg、As 和 Cu,分别是贵州省土壤背景值的 58.58、11.96、7.99、7.45、6.70 和 1.60 倍;土壤剖面中 8 种主要重金属元素垂直变化规律各异,不同层次重金属含量(Pb 除外)均表现为:距离冶炼厂烟囱越近含量越高,平均含量由高到低依次为:Mn>As>Sb>Cu>Cr>Pb>Hg>Cd,均明显高于全国土壤背景值的平均水平。其中,As、Cr、Mn 和 Hg 平均含量差异较大,与对照相比,主要污染元素为 Sb、Hg 和 As,Hg 和 As 分别为国家土壤环境质量 II 级标准的 4.7 倍、4.4 倍;其次是 Cd 和 Cu,分别为国家 II 级标准的 3.0 倍、2.7 倍。相关分析和聚类分析表明,土壤主要受重金属 Cr、Cd、Cu、Sb 和 As 复合污染。采用单因子污染指数和内梅罗综合污染指数法对该地区农田土壤进行了环境风险评价,各层次 Cr、Cd、Cu 和 As 含量均超标,污染严重,综合污染指数在 1.21~14.83 之间,以重度污染为主;耕作层污染程度由高到低顺序为:大厂村(冶炼厂)>中心街村>碧康组>田坝组,均属于重度污染,表层污染土壤(0~20 cm)种植农作物存在一定的风险。

关键词:喀斯特山区;锑矿;土壤剖面;重金属污染;风险评价

中图分类号:S15;X53

随着矿业开采加剧所形成的废弃地逐渐增多,矿区土壤污染问题日趋严重,矿区废弃地重金属污染已成为全球性问题^[1-5]。贵州省晴隆县大厂镇是一个含有复合金属矿的喀斯特山区,主要矿产是锑、萤石和黄金,矿区周围冶炼厂较多。大厂锑矿是贵州省内最大的锑矿,是西南地区的大型锑矿之一,有百年开采历史。虽然该矿已于 2009 年停产,但在早期采冶过程中大量重金属物质(如 As、Zn、Pb 等)被带到地表,对周围生态环境造成了严重的危害。萤石的开采导致岩石大面积裸露,矿渣堆积如山;大厂南部兴安金矿、红岩金矿和康大金矿的开采导致大量的氰化钠、Au、Sb、As、Hg、Cd 等也被带入环境中。单晓燕等^[6]对该地区研究表明,表层土壤 As、Zn、Cu、Pb 等含量较高,均超过国家环境质量的最低标准;张军营和任德贻^[7]对黔西南一小型锑冶炼厂周围土

壤的研究发现土壤中 As、Hg、F、Sb 和 Se 污染严重;何孟常等^[8]对锑矿区土壤和植物中重金属污染的调查表明:锑矿区土壤受到较高含量的 Sb 污染,As、Hg、Cr、Zn、Cd、Pb 和 Cu 也有一定程度的污染;库文珍等^[9]对冷水江锑矿的土壤和植物研究表明,矿区土壤重金属元素含量均超标,主要受 Sb、Cd 和 As 的污染。但是多数研究多集中在表层土壤的重金属污染和土壤环境风险评价方面,对土壤重金属垂直分布规律研究较少。姬艳芳等^[10]对湘西凤凰铅锌矿区土壤剖面中重金属分布特征研究得出,Pb、Hg 和 As 较易在表层土壤富集,且不同重金属含量和分布受人类采矿和开采历史的影响较大;楚纯洁等^[11]对郑州市城区土壤剖面中 Zn 和 Ni 的污染特征进行研究得出,二者含量受土壤形成的多源性和人为活动扰动双重制约;项萌等^[12]研究了广西铅锑矿冶炼区

基金项目:贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2011]2046 号)、贵州省研究生教育教学改革研究课题项目(黔财教[2011]231 号)、贵州师范大学研究生教育管理创新基金项目(研 2012(19)号)和贵州省科技联合项目(黔科合 J 字 LKS[2009]20 号)资助。

* 通讯作者(longjian22@163.com)

作者简介:刘灵飞(1987—),男,山西长治人,硕士研究生,主要从事喀斯特山地环境污染与防治方面的研究。E-mail:liulfsuns@126.com

土壤剖面中重金属污染,发现 Sb、Pb、As 和 Cu 明显在表层土壤富集。仅仅对表层土壤或者几种重金属的研究尚不足以阐明冶炼区农田土壤重金属污染的特性及重金属垂直方向的迁移能力等问题,也不足以评估重金属污染在长期自然和人为综合作用下所能达到的土壤深度。因此,本研究以晴隆县大厂镇废弃锑冶炼厂周围农田土壤作为研究对象,结合土地の利用状况、地形地势和距离冶炼厂距离的远近等因素,分别于大厂镇中心街村、大厂村(冶炼厂)、大厂村田坝组、大厂村碧康组和碧痕镇碧痕村朝天洞组进行土壤剖面采样,同时也对冶炼厂周围的表层土壤的重金属进行了测定,重点分析了该区域内土壤重金属元素 Cr、Cd、Cu、Mn、Pb、Hg、As 和 Sb 在土壤剖面中的含量及垂直分布规律,并采用单因子污染指数和内梅罗综合污染指数法对农业区土壤进行了环境风险评价,旨在为该地区土壤环境质量提供参考,同时也为该地区土壤将来的修复工作提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域位于贵州省晴隆县大厂镇内,103°05′~105°13′E, 25°30′~25°43′N。该地区属高原峡谷区,地形起伏大,具有“山高坡陡谷深”的特点。地势东南低,西北高,海拔 750~2 025 m,地貌类型有低山、低中山、中山和高中山,岩溶地貌发育强烈,伏流、

地下河床、溶洞、落水洞、岩溶干沟等极为普遍,研究区属温凉湿润的高原亚热带气候,年平均气温 14.1℃,年平均降雨量 1 500 mm 以上,降雨多集中在每年的 5—10 月,占全年降水量的 82%,夏季以偏南风为主,冬季以偏北风为主,具有气候分明的立体气候特点。大厂镇主产玉米、水稻、小麦。经济作物以苡仁米为主,镇北隅的三望坪,有丰富的高山牧草资源。调查区域内地表干旱缺水、地形复杂、分布错综,土壤地带性属中亚热带常绿阔叶林黄壤地带,土壤类型以棕黄色石灰土为主。

1.2 样品采集与处理

样品采集于 2012 年 9 月上旬,于晴隆县大厂镇废弃锑冶炼厂周围玉米地表层土壤进行取样,按照距冶炼厂距离的远近设置 12 个采样点,每个样点取 3 个,共 36 个样,样点布设如图 1,表层土壤样品采用四分法则。其中在 1、4、5、6、12 号样点进行土壤剖面取样,分别编号为 P1~P5,贵州地形起伏大,生境干旱,土壤多分布于石旮旯之间,土层较薄,P1~P5 的海拔呈降低趋势,其中对照点(P5)距冶炼厂大约 6 km,采样均避开冶炼厂排放的废渣影响,剖面取样深度为 100 cm,自下而上分 4 层采集(0~20、20~40、40~70、70~100 cm),同一层次取 3 次混合制成一个土样,每个样地重复 3 次,共采集 60 个土样,土壤剖面的基本信息见表 1。土壤样品带回实验室风干后,研磨、过尼龙筛(100 目)充分混合后按照四分法制样,置于密封袋中保存待分析。

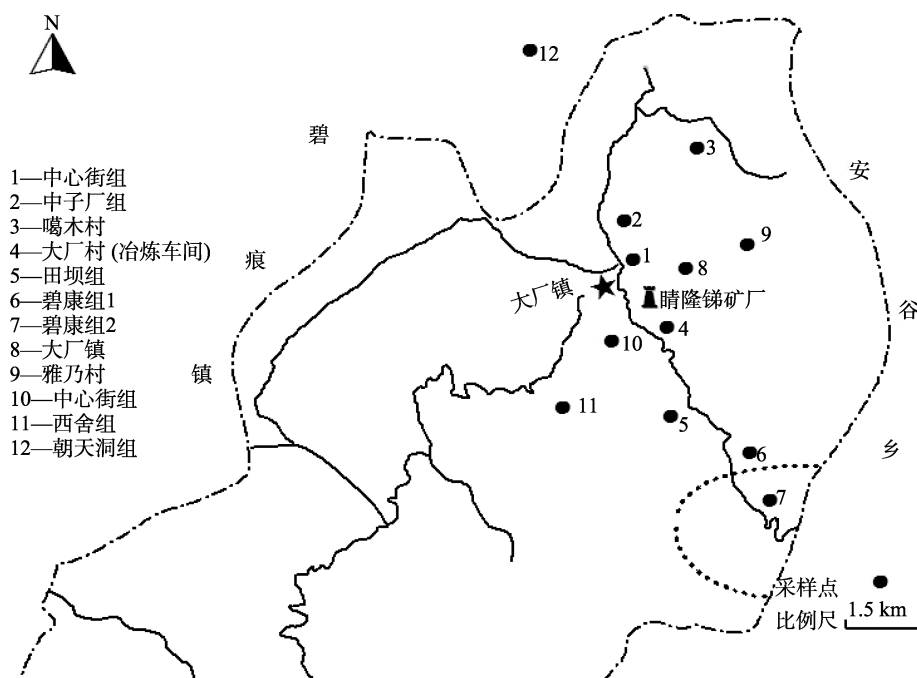


图 1 大厂镇冶炼厂采样点站位示意图

Fig. 1 Sampling sites in Dachang Smelter

表 1 土壤剖面的基本情况
Table 1 Basic properties of studied soil profiles

编号	样点	位置	地形地貌	利用类型	土壤类型	土壤质地	距离
P1	1	大厂镇中心街村	坡地	旱作	棕壤、黄棕壤	黏质	P2 北面约 1 km
P2	4	大厂村(冶炼厂)	洼地	旱作	黄棕壤	壤质、黏质	冶炼厂附近
P3	5	大厂村田坝组	坡地	旱作	黑钙土	黏质	距 P2 约 1.5 km
P4	6	大厂村碧康组	谷底山地	旱作	黄壤、棕壤	壤质、黏质	距 P2 约 3 km
P5	12	碧痕村朝天洞组	低山坡地	旱作	黄壤	砂壤	距 P2 约 6 km

1.3 测定方法

土壤重金属元素采用原子吸收光谱仪进行测定，方法如下：称取风干样品 0.200 0(±0.000 2)g 于聚四氟乙烯烧杯中，用少许去离子水润湿，加入 25 ml 的 HNO₃-HF-HClO₄(2：1：2)混合液于电热板上加热消解至近干，冷却后用去离子水定容至 50 ml，冷藏保存待测。Mn 和 Zn 采用火焰原子吸收分光光度法进行分析；Cr、Cd、Cu 和 Pb 采用石墨炉原子吸收分光光度法进行分析。Hg、As 和 Sb 采用原子荧光光谱法测定，方法如下：称取风干样品 0.200 0(±0.000 2)g，用少许去离子水润湿，加入 1：1 的王水进行消解，冷却后用去离子水定容至 50 ml，冷藏保存待测。在测定过程中，所有样品均由空白样、10% 的平行样

和加标回收率进行质量控制。平行样的相对偏差均小于 5%，加标回收率在 96.4%～105.2% 之间。

1.4 数据处理与统计分析

试验数据应用 Excel 2003 和 DPS 6.55 软件进行处理，显著性检验用 LSD 法进行分析。用 Origin 8.0 进行图形的绘制。

1.5 污染评价标准及方法

本研究以国家土壤环境质量标准(GB15618-1995)Ⅱ级标准对研究区域土壤进行评价，Ⅱ级标准主要适用于农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场等土壤，是保障农业生产、维护人体健康的土壤限值^[13]。评价元素为 Cr、Cd、Cu、Mn、Pb、Hg 和 As，土壤环境质量标准见表 2。

表 2 土壤环境质量标准(mg/kg)
Table 2 Quality standard of soil environment

重金属	一级	二级			三级	贵州省土壤背景值
	自然背景	pH<6.5	6.5<pH<7.5	pH>7.5	pH>6.5	
Cr≤	90	150	200	250	300	95.90±63.21
Cd≤	0.20	0.30	0.30	0.60	1.0	0.659±1.405 5
Cu≤	35	50	100	100	400	32.00±20.76
Pb≤	35	250	300	350	500	35.20±19.59
Hg≤	0.15	0.30	0.50	1.0	1.5	0.11±0.069 1
As≤	15	40	30	25	40	20.00±14.55
Zn≤	100	200	250	300	500	99.50±56.01
Mn	—	—	—	—	—	794.00±723.50
Sb	—	—	—	—	—	2.24±1.621

注：引自《中国元素土壤背景值》。

土壤中重金属污染评价采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法，综合污染指数全面反映了各污染物对土壤污染的不同程度，同时又突出高浓度对土壤环境质量的影响，综合污染指数是国内评价土壤、大气、水和河流沉积物重金属污染最常用的方法^[14-18]。

单项污染指数计算公式为：

$$P_i = C_i/S_i \tag{1}$$

式中， P_i 为土壤中污染物*i*的污染指数； C_i 为土壤中污染物*i*的实际测量值； S_i 为土壤中污染物*i*的评价标准。

土壤中重金属元素内梅罗综合污染指数计算公式为：

$$P_{综} = \sqrt{\frac{(\bar{P})^2 + P_{imax}^2}{2}} \tag{2}$$

式中， $P_{综}$ 是土壤中污染物的内梅罗综合污染指数； P_{imax} 为土壤污染中单项污染指数中的最大值； $\bar{P}$ 为土壤污染中单因子指数平均值，由于不同重金属对土壤环境、生态环境的影响不同，采用加权计算法来求平均值，其计算公式为：

$$\bar{P} = \left(\sum_{i=1}^n w_i p_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n w_i \right)^{-1} \tag{3}$$

式中 n 为土壤中参与评价的污染物种类数； w 为权重，对于权重 w 的确立，Swaine^[19]按照重金属对环境的影响程度，将环境研究中人们都比较关注的微量元素

分成了 3 类，因 I 类、II 类、III 类微量元素环境重要性逐渐下降，分别赋值为 3、2、1 作为权重。本研究涉及的几种重金属其类别和权重分配分别为：Cr(II, 2)、Cd(I, 3)、Cu(II, 2)、Pb(I, 3)、Hg(I, 3)和 As(I, 3)。

评价标准：内梅罗综合污染指数评价标准^[17]见表 3。

表 3 土壤综合污染指数分级标准
Table 3 Soil quality grading standard based on comprehensive pollution indices

等级	土壤综合污染指数	污染程度	污染水平
1	$P_{综} \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P_{综} \leq 1.0$	警戒线	尚清洁
3	$1.0 < P_{综} \leq 2.0$	轻污染	污染物超过起初污染值，作物开始污染
4	$2.0 < P_{综} \leq 3.0$	中污染	土壤和作物污染明显
5	$P_{综} > 3.0$	重污染	土壤和作物污染严重

2 结果与讨论

2.1 表层土壤重金属含量分布特征及风险评价

2.1.1 表层土壤重金属含量分布特征 大厂镇锑矿冶炼厂表层土壤中重金属含量见表 4，与我国土壤 Sb 的背景浓度(0.38 ~ 2.98 mg/kg)相比较^[20]，冶炼厂附近土壤 Sb 含量范围为 32.07 ~ 238.76 mg/kg，平均值为 131.22 mg/kg，超过背景值 80 倍左右(按最大值 2.98 mg/kg 计算)。世界土壤中 Sb 的平均含量约为 1.0 mg/kg，土壤中 Sb 的最大允许含量 3.5 mg/kg 或 5.0 mg/kg^[21-22]，贵州省土壤中 Sb 含量显著比全国均值高，含量为 2.24 mg/kg，研究区土壤中 Sb 平均含量是贵州省背景值的 58.58 倍左右，说明该冶炼厂周围土壤 Sb 污染严重，其主要来源于矿山的开采和冶炼、矿区尾矿的分化和淋滤，以及污染大气的沉降等。与对照相比，冶炼厂周围的农田土壤 Sb 含量差异显著($P < 0.05$)，距离冶炼厂越近，土壤中 Sb 含量越高。其他重金属含量也不同程度地超过贵州省土壤背景值，如 Zn、Pb、Hg、As 和 Cu 分别超过贵州省背景值 11.96 倍、7.99 倍、7.45 倍、6.70 倍和 1.60 倍，Mn 含量差异不显著。

2.1.2 表层土壤重金属含量风险评价 根据单因子指数判断，12 个采样点全部受到 Sb、Hg 和 Pb 的污染，9 号样点 As 没有超标，4 号和 6 号样点 Zn 没有超标，3 号、10 号和 11 号样点 Cu 没有超标，其他样点不同程度地受到重金属的污染；内梅罗综合污染指数评价结果显示，对照区和 6 号样点土壤污染程度属于轻度污染，其他采样点全部达到中度污染水平(表 5)。

2.2 土壤重金属的垂直分布特征及风险评价

2.2.1 土壤中重金属垂直分布特征 研究区土壤重金属元素的垂直分布表明，不同剖面点不同重金属

元素在土壤中的分布规律不相同(图 2)，其中 P5 剖面位于碧痕镇碧痕村朝天洞组且背离主导风向，可能环境污染来自农业生产过程中化肥和农药的使用、汽车尾气和大气沉降等，是研究冶炼厂农田土壤是否受到矿业活动影响的对照点。

冶炼区土壤(P2)，从表层到次表层，重金属 Cu、Pb 和 Mn 明显在表层富集，这与项萌等^[12]对铅锑矿冶炼区土壤剖面研究得出的结论一致，即 Cu、Pb 含量在耕作层最高，原因主要是由于冶炼厂排放的烟尘沉降在地表，随着时间的推移而逐渐累积^[12]；而 Cr、Cd、Hg 和 Sb 主要在次表层富集；As 在各层含量变化不大，其含量在 480.94 ~ 537.27 mg/kg 之间，超过贵州省土壤 As 背景值 25 倍左右。与新西兰锑冶炼区土壤 As 含量(2 220.00 mg/kg)相比^[23]，大厂冶炼厂 As 污染较轻，但明显要高于世界范围 As 的土壤背景值(11.2 mg/kg)^[24]。曹淑萍^[25]认为土壤剖面中的 As、Cr 属迁移性污染物，只有少量在耕作层中积累；有研究表明，表层土壤中 Cr 含量决定了污染所能达到的深度，土壤中可溶性 Cr 含量越大越易向下迁移^[26]；杜平等^[27]认为 Cr 在土壤中长期积累和纵向移动造成了深层土壤的严重污染，pH 越小和表层土壤中 Cr 含量越高越有利于可溶性 Cr 含量的增加，导致重金属向下迁移。

与对照相比，P1 剖面重金属 Cr、Hg、As 和 Mn 含量都不同程度增加，Cr、Hg 的含量随着土壤深度的增加呈递增趋势，Cd、As 和 Sb 则先增加后减小，在表层出现富集现象，而 Sb 在次表层富集明显；Cu 和 Mn 先减小后增加，在 40 cm 下的土壤开始富集；Pb 含量在各层次出现较大的变异性，在 0 ~ 40 cm 土壤中并未出现富集，而 40 cm 以下才出现富集。P3 剖面重金属元素 Cr、Cd、Pb、Hg 和 As 含

表 4 冶炼厂农田表层土壤重金属含量(mg/kg)
Table 4 Contents of heavy metals in farmland soil

编号	距离烟囱距离(km)	pH	Sb	As	Hg
1	0.5(北)	4.66 ± 0.48	238.76 ± 98.97	216.39 ± 159.21	1.20 ± 0.54
2	1.5(北)	4.07 ± 0.51	136.94 ± 28.16	81.10 ± 11.73	0.86 ± 0.61
3	3.0(北)	4.77 ± 0.20	211.93 ± 68.09	547.92 ± 36.65	1.10 ± 0.23
4	0.5(南)	4.86 ± 0.51	93.71 ± 86.60	81.85 ± 13.05	0.75 ± 0.04
5	2.0(南)	4.90 ± 1.18	85.47 ± 38.87	116.54 ± 34.97	0.46 ± 0.06
6	3.5(南)	4.55 ± 0.64	46.02 ± 16.03	44.33 ± 30.09	0.60 ± 0.11
7	4.0(南)	5.27 ± 0.48	66.07 ± 41.48	173.82 ± 34.22	1.25 ± 0.38
8	1.0(东)	5.88 ± 0.51	173.87 ± 125.72	47.64 ± 5.03	0.87 ± 0.48
9	2.0(东)	4.04 ± 0.33	192.95 ± 22.01	18.01 ± 4.87	0.72 ± 0.07
10	1.0(西)	4.52 ± 0.27	187.42 ± 64.16	125.53 ± 2.25	0.73 ± 0.16
11	2.0(西)	4.21 ± 0.24	109.47 ± 116.23	112.66 ± 24.37	0.92 ± 0.25
12	6.0(CK)	4.80 ± 0.28	32.07 ± 16.29	41.91 ± 5.67	0.38 ± 0.09
范围		4.07 ~ 5.88	32.07 ~ 238.76	18.01 ~ 547.92	0.38 ~ 1.25
均值		4.71	131.22	133.98	0.82

编号	距离烟囱距离(km)	Cu	Mn	Pb	Zn
1	0.5(北)	75.61 ± 22.60	723.03 ± 732.20	112.85 ± 27.27	479.90 ± 204.17
2	1.5(北)	96.74 ± 15.11	1 430.01 ± 101.16	91.96 ± 16.64	354.69 ± 209.98
3	3.0(北)	25.77 ± 17.05	1 477.09 ± 208.41	87.00 ± 19.54	449.58 ± 504.55
4	0.5(南)	53.93 ± 14.71	468.11 ± 576.40	101.25 ± 94.20	85.89 ± 16.69
5	2.0(南)	33.55 ± 32.26	111.94 ± 87.45	48.60 ± 27.94	145.46 ± 153.83
6	3.5(南)	62.61 ± 44.65	195.65 ± 71.02	292.27 ± 206.33	84.51 ± 15.29
7	4.0(南)	60.99 ± 3.94	1 854.41 ± 1 332.40	74.47 ± 67.12	176.73 ± 65.65
8	1.0(东)	85.24 ± 24.24	487.09 ± 234.63	1 144.94 ± 926.46	3 891.70 ± 663.31
9	2.0(东)	87.69 ± 12.96	252.94 ± 61.38	400.68 ± 397.19	3 511.19 ± 2 072.65
10	1.0(西)	27.07 ± 13.70	569.52 ± 103.81	497.06 ± 635.88	1 910.28 ± 2 216.90
11	2.0(西)	11.16 ± 1.46	1 126.68 ± 316.97	426.08 ± 359.1	3 043.55 ± 2 367.81
12	6.0(CK)	93.78 ± 96.96	1 392.77 ± 929.54	97.53 ± 53.95	148.49 ± 136.57
范围		11.16 ~ 96.74	111.94 ~ 1 854.41	48.60 ~ 1 144.94	84.51 ~ 3 891.70
均值		59.51	840.77	281.22	1 190.16

表 5 表层土壤重金属污染指数
Table 5 Pollution indices of heavy metals in surface soil

采样点	单因子综合污染指数							多因子综合污染指数	污染程度
	Sb	As	Hg	Cu	Mn	Pb	Zn		
1	106.59	10.82	10.91	2.36	0.91	3.21	4.82	2.72	中度污染
2	61.13	4.06	7.82	3.02	1.80	2.61	3.56	2.37	中度污染
3	94.61	27.40	10.00	0.81	1.86	2.47	4.52	2.67	中度污染
4	41.83	4.09	6.82	1.69	0.59	2.88	0.86	2.17	中度污染
5	38.16	5.83	4.18	1.05	0.14	1.38	1.46	2.37	中度污染
6	20.54	2.22	5.45	1.96	0.25	8.30	0.85	1.86	轻度污染
7	29.50	8.69	11.36	1.91	2.34	2.12	1.78	2.04	中度污染
8	77.62	2.38	7.91	2.66	0.61	32.53	39.11	2.61	中度污染
9	86.14	0.90	6.55	2.74	0.32	11.38	35.29	2.63	中度污染
10	83.67	6.28	6.64	0.85	0.72	14.12	19.20	2.60	中度污染
11	48.87	5.63	8.36	0.35	1.42	12.10	30.59	2.34	中度污染
12	14.32	2.10	3.45	2.93	1.75	2.77	1.49	1.71	轻度污染

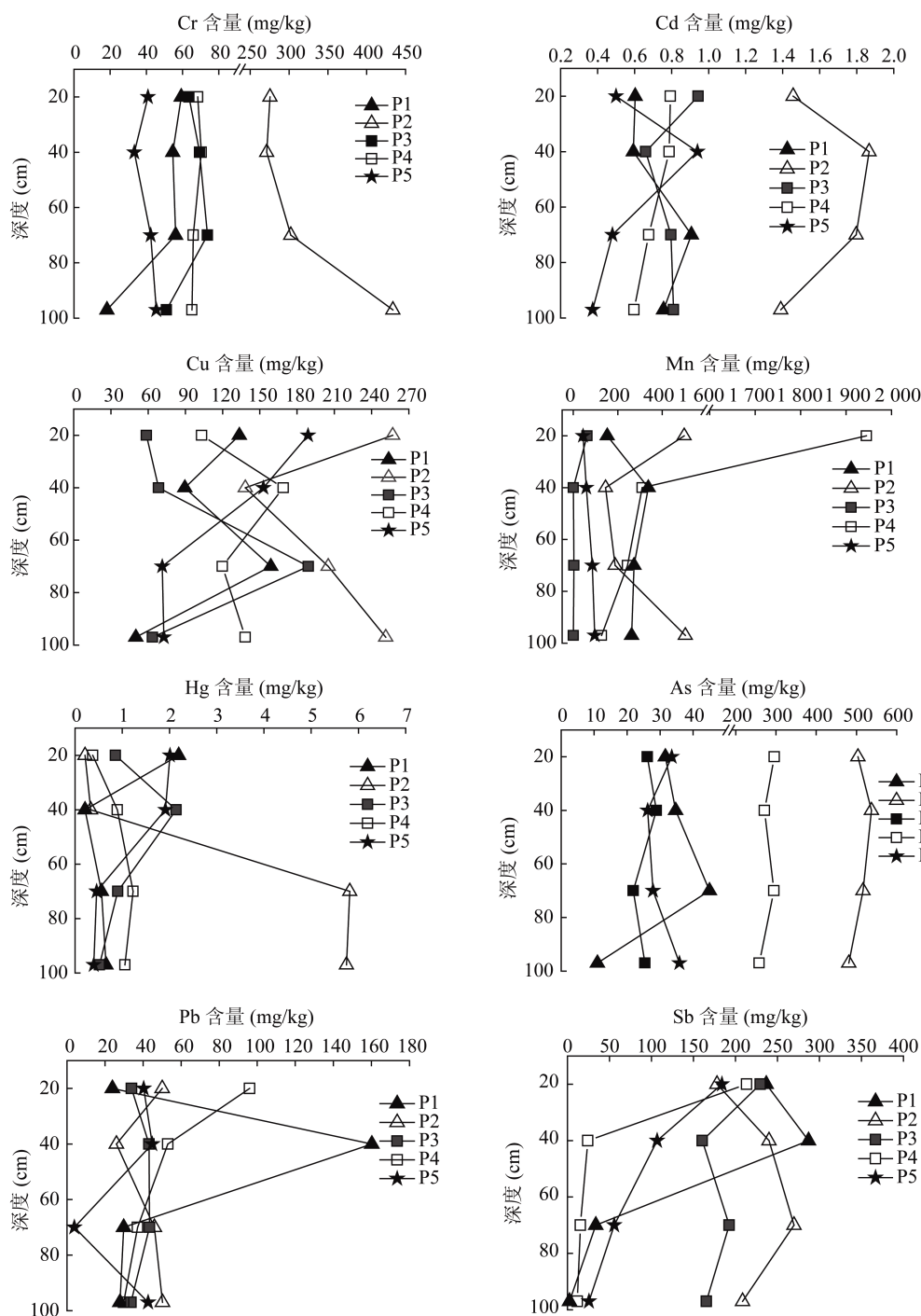


图2 重金属在土壤剖面中的垂直分布

Fig. 2 Vertical distribution of heavy metal contents in studied soil profiles

量变化不十分明显呈微弱的递增趋势, Cu 在 40 cm 处出现富集现象, Mn 在表层含量最高, 其他层次含量相对较小。P4 剖面 As 含量较高, 各层次含量波动不明显, Cu 表现为先增加后减小的趋势, Pb 和 Hg 分别表现为降低和升高趋势, Cr 和 Cd 各层次含量相当, Mn 在表层含量最高, 达到 1 944.93 mg/kg, 超过背景值 2.5 倍左右。

总体来讲, 重金属元素在不同剖面的垂直变化规

律各异, 土壤剖面不同层次的重金属含量(Pb 除外)均表现为冶炼区含量最高, 离冶炼区越近, 污染越严重。

2.2.2 土壤剖面中重金属平均含量分布特征 图 3 和图 4 列出了土壤剖面中 8 种重金属平均含量的分布特征, 含量由高到低顺序: $Mn > As > Sb > Cu > Cr > Pb > Hg > Cd$, 其值分别为 266.92、175.36、142.04、133.96、108.02、45.79、1.43、0.89 mg/kg, 变异系数为 158.35%、113.39%、68.50%、46.91%、105.59%、70.12%、114.00%

和 47.45%，变异系数是统计数波动特征的参数，相同背景条件下其大小可以反映土壤中元素含量分布的均匀性程度，间接反映土壤中元素的污染特性^[28]，该研究区重金属元素 Mn、As、Cr、和 Hg 的变异系数达到 80% 以上，说明各个剖面点之间其含量的离散程度较高。

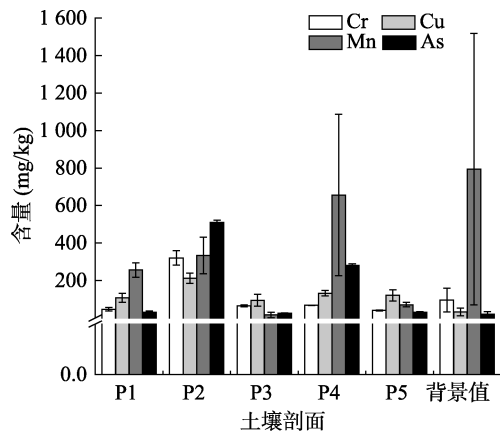


图 3 Cr、Cu、Mn 和 As 平均含量在土壤剖面中的分布特征

Fig. 3 The distribution characteristics of heavy metal contents in studied soil profiles

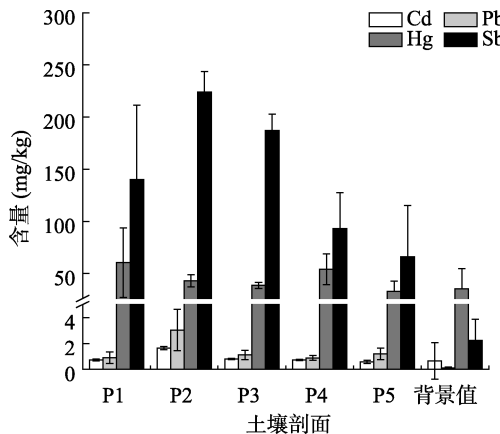


图 4 Cd、Hg 和 Pb 平均含量在土壤剖面中的分布特征

Fig. 4 The distribution characteristics of heavy metal contents in studied soil profiles contents in studied soil profiles

如图 3、图 4 所示，对照点(P5)各重金属平均含量(Mn 外)与贵州省土壤背景值相比差异不显著

($P>0.05$)，Cu、Hg 和 Sb 含量与背景值相比差异显著($P<0.05$)，冶炼厂周边土壤环境中重金属平均含量不同程度地超过对照点的观测值。其中，P2 剖面点重金属元素 As、Cr 和 Mn 含量分别是对照点的 16.50 倍、7.91 倍和 4.69 倍，元素 Cd、Hg、Sb、Cu 和 Pb 含量分别是对照点的 2.85 倍、2.53 倍、2.41 倍、1.75 倍、1.31 倍，Mn 含量明显与贵州省土壤背景值相比差异显著；而在 P4 剖面点，As、Cu 和 Hg 含量与对照点相比差异显著，这与 P2 剖面点主要重金属元素污染一致，可能是冶炼过程中含重金属的粉尘、烟尘通过干沉降和湿沉降在土壤中常年积累造成的。

与我国土壤环境质量标准(表 2)相比，As、Hg、Cd、Cu、Pb 和 Cr 已明显超标，分别相当于 I 级标准(自然背景值)的 11.70 倍、9.50 倍、4.40 倍、3.80 倍、1.30 倍和 1.20 倍，其中 Hg 和 As 分别达到国家 II 级标准的 4.70 倍和 4.40 倍，而 Cd 和 Cu 分别达到国家 II 级标准的 3.00 倍和 2.70 倍；由于我国土壤环境质量标准中没有规定 Mn 和 Sb 的标准值，对其进行评价需要参考其他标准，研究区 Mn 含量虽然高于对照点含量，但明显低于贵州省土壤背景值，这与陈桑明等^[29]在该地区锰离子分配特点研究得出的结论一致；我国土壤 Sb 的背景含量大约为 0.38~2.98 mg/kg^[20]，从图 4 中可以看出研究区 Sb 含量远远高于背景值，其平均含量是我国土壤背景值的 22.21~75.18 倍。从分析结果来看，冶炼厂周边土壤环境中重金属污染以 Sb、Hg 和 As 为主，其次为 Cd 和 Cu，Cr 和 Pb；该结论与单晓燕和胥思勤^[6]研究结论有所区别，后者主要是对表层土壤进行了研究得出 Pb、Cu、As 为主要污染物，没有考虑 Hg 的污染。

表 6 列出了研究区域重金属平均含量的综合污染指数，与我国土壤综合污染指数分级标准(表 3)相比较，从分析结果来看，土壤环境中重金属污染以 P2 污染程度最严重，主要受到重金属 Cr、Cd 和 Hg 的影响；其次是 P4 和 P3，主要污染物为 Cd 和 Hg；P1 和 P5 剖面污染程度最轻，但也达到中度污染水平，

表 6 土壤剖面综合污染指数
Table 6 Pollution indices of heavy metal at all levels of soil profiles

剖面点	单因子综合污染指数						多因子综合污染指数	污染程度
	Cr	Cd	Cu	Pb	Hg	As		
P1	0.31	2.40	0.13	0.24	1.37	0.18	2.02	中度污染
P2	2.14	5.43	0.39	0.17	11.60	0.01	8.55	重度污染
P3	0.43	2.67	0.16	0.15	3.67	0.04	2.92	中度污染
P4	0.45	2.37	0.19	0.22	4.47	0.05	3.49	重度污染
P5	0.27	1.90	0.14	0.13	2.63	0.05	2.19	中度污染

主要受到 Cd 和 Hg 的污染。大气中的大多数重金属经过自然沉降和雨淋沉降进入土壤,大气中重金属主要来源于工业生产、汽车尾气排放和粉尘等,受污染区域主要分布在工矿周围等^[26],研究区夏季以偏南风为主,冬季以偏北风为主,由于风的输送,含重金属颗粒物的废气扩散至周围地区,导致重金属污染。Arthur 等^[30]报道英国农田土壤中 50% 的 Cd 来自大气沉降;郑娜等^[31]对葫芦岛某锌矿周围土壤研究得出重金属污染主要来源于锌厂周围的大气,且与污染源距离的远近及风向关系密切。近年来我国珠江三角洲地区土壤重金属污染呈加重趋势,重金属主要来源于工业废气等的大气沉降。因此,通过大气沉降的方式造成研究区土壤重金属污染的可能性较大。

2.2.3 土壤剖面重金属综合污染评价 根据单因子污染指数标准,当 $P_i \leq 1$ 时,说明土壤重金属含量没有超标,作物生长发育正常,对人体健康没有危害;当 $P_i > 1$ 时,说明土壤重金属含量超标,对作物生长发育有影响,进而会危害人体健康,且 P_i 值越大,污染越严重。

表 7 列出了研究区域土壤各层次土壤重金属污染指数。表层土壤 0~20 cm 范围内,根据单因子污

染指数标准,重金属元素 Cd 和 Cu 含量在各个剖面点均超标,Cr 含量只有在 P2 剖面超标,Hg 含量除 P2 点外均超标,Pb 含量处于安全水平内,P2 和 P4 剖面的 As 含量超标,可以得出研究区表层土壤重金属不同程度超标,除 Pb 外对农作物生长发育及人体健康有一定的影响。根据表 3 土壤综合污染指数标准,各剖面点相对污染程度顺序为:P2>P1>P4>P5>P3,该研究区表层土壤综合污染指数范围 2.45~9.41,污染程度属中、重度污染,这与单晓燕和胥思勤^[6]得出的结论一致,可见研究区表层土壤污染严重,种植农作物有一定的风险,应引起足够重视。

土壤深度 20~40、40~70 和 70~100 cm 处, P_i 变化规律和表层土壤类似,Cr 只有在 P2 剖面超标,Pb 处于安全水平内,其他重金属元素超标程度有一定的差异性。根据土壤综合污染指数,20~40 cm 处土壤 P1 剖面污染程度属于轻污染,对比表层土壤可以得出冶炼厂对 P1 剖面土壤污染主要发生在表层,其他剖面均属重污染。整体来看,Cd、Cu、Hg 和 As 在各层次 P_i 超标频率最高,是冶炼厂土壤中的主要污染元素。

表 7 土壤剖面各层次土壤重金属污染指数
Table 7 Pollution indices of heavy metal at all levels of soil profiles

土层深度 (cm)	剖面点	单因子综合污染指数						多因子综合污染指数	污染程度
		Cr	Cd	Cu	Pb	Hg	As		
0~20	P1	0.40	2.00	2.67	0.10	7.33	0.79	5.43	重度污染
	P2	1.84	4.87	5.14	0.20	0.70	12.59	9.41	重度污染
	P3	0.42	3.13	1.17	0.14	2.87	0.65	2.45	中度污染
	P4	0.46	2.63	2.06	0.38	1.27	7.40	5.52	重度污染
	P5	0.27	1.67	3.78	0.16	6.70	0.84	5.00	重度污染
20~40	P1	0.36	1.97	1.79	0.64	0.70	0.87	1.58	轻度污染
	P2	1.81	6.23	2.77	0.10	1.10	13.43	10.01	重度污染
	P3	0.46	2.20	1.37	0.17	7.13	0.72	5.27	重度污染
	P4	0.47	2.63	3.38	0.21	2.97	6.79	5.20	重度污染
	P5	0.22	3.13	3.06	0.18	6.37	0.66	4.80	重度污染
40~70	P1	0.37	3.03	3.18	0.12	1.87	1.12	2.51	重度污染
	P2	2.01	6.00	4.10	0.18	19.40	12.91	14.83	重度污染
	P3	0.49	2.67	3.78	0.17	3.00	0.55	2.94	中度污染
	P4	0.44	2.27	2.40	0.15	4.10	7.38	5.62	重度污染
	P5	0.28	1.60	1.43	0.02	1.53	0.70	1.31	轻度污染
70~100	P1	0.12	2.53	1.00	0.11	2.20	0.28	1.95	轻度污染
	P2	2.89	4.63	5.03	0.20	19.17	12.02	14.62	重度污染
	P3	0.34	2.70	1.27	0.13	1.73	0.63	2.08	中度污染
	P4	0.43	2.00	2.77	0.12	3.53	6.46	4.94	重度污染
	P5	0.30	1.23	1.45	0.17	1.33	0.90	1.21	轻度污染

2.3 土壤各重金属、pH 间相关分析

研究区域土壤呈酸性，pH 为 4.07~5.88，均值 4.71 左右。土壤剖面中 8 种重金属含量、pH 间的相关性见表 8，结果表明，土壤 pH 与 Cr、Cd、Cu、Mn、Hg 和 As 含量之间呈显著相关，与 Pb 则相关性不显著，与 As 极

显著相关，说明 As 受土壤 pH 的影响较大。pH 是影响重金属元素含量的一个关键因子，其主要是通过影响重金属化合物在土壤中的溶解度来影响重金属的行为，从而影响其在土壤中的含量。在酸性条件下，难溶性砷化物极易变成易溶性砷化合物，As 表现出较强的活性^[32]。

表 8 土壤重金属与 pH 相关性分析
Table 8 Correlation coefficients between the contents of heavy metals and pH values

	Cr	Cd	Cu	Mn	Pb	Hg	As	Sb
Cd	0.834**							
Cu	0.684**	0.543*						
Mn	0.129	0.083	0.079					
Pb	-0.001	-0.069	0.001	0.460*				
Hg	0.632**	0.429	0.501*	-0.072	-0.085			
As	0.845**	0.798**	0.621**	0.338	0.033	0.394		
Sb	0.436	0.452*	0.230	0.164	0.429	0.327	0.236	
pH	0.406	0.381	0.313	0.379	-0.012	0.117	0.723**	-0.054

注：* 表示在 $P < 0.05$ 水平显著相关，** 表示在 $P < 0.01$ 水平显著相关， $n = 60$ 。

从不同重金属含量之间的相关性可以判断重金属间的伴生关系，重金属元素之间相关性越好，表明可能来自同一污染源^[33]，如 Mn 与 Pb 间显著相关，可能主要来自成土母质，含多种重金属的矿石被带到地表，经过长期的分化淋溶作用在土壤中形成复合污染；Cr、Cd、Cu 和 As 间存在极显著正相关关系，污染源基本相同，一方面可能来自工农业活动，另一方面可能来自成土过程、矿物的伴生及其转化等自然过程和矿石的开采及运输、大气降尘等过程^[6]。研究表明，Cd 一般可作为施用农药和化肥等农业活动的标识元素^[34-37]，我国农药和化肥的利用率普遍较低，约有 70% 流失到土壤、水和空气中^[38]，长期的农业生产活动，使 Cd 在土壤中明显累积，这对研究该地区土壤重金属复合污染的治理非常重要。

2.4 土壤重金属生态危害聚类分析

分别以土壤剖面中重金属元素的含量和单因子污染指数为聚类变量，按照欧式距离平方进行聚类，以 SPSS18.0 软件进行分析，得出：土壤剖面点综合污染指数聚类图(图 5)和不同重金属元素的聚类分析图(图 6)。

从图 5 和图 6 可以看出：拟取临界值为 5 时，重金属元素含量之间可以分为 4 类：Cd、Hg 和 Pb 为一类，Cr、Cu 和 Sb 为一类，As 和 Mn 分别各为一类；土壤剖面点的综合污染可以分为 2 类：P2 剖面为一类，其他剖面点归为一类，在第二类中，P3 剖面与其他 3 个剖面点又有所区别。

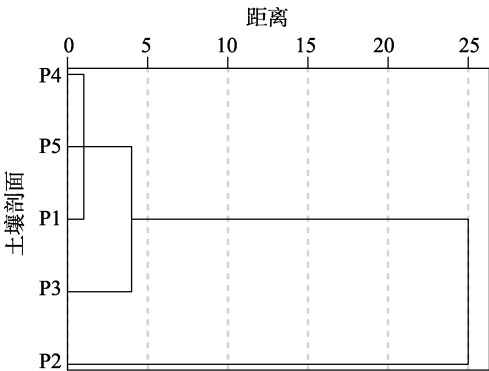


图 5 土壤剖面点综合污染指数聚类图
Fig. 5 Cluster analysis based on comprehensive pollution indices in different profiles

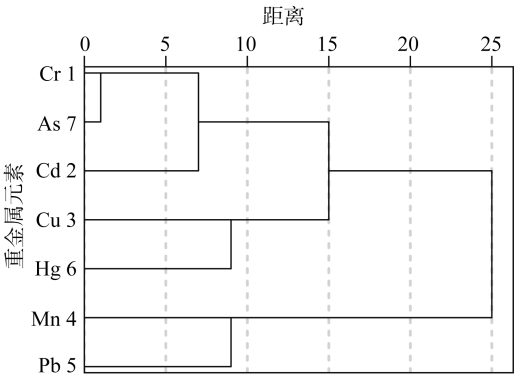


图 6 不同重金属元素的聚类分析
Fig. 6 Cluster analysis based on the content of different heavy metals

P2 剖面点所研究的重金属均超标，属于重金属复合污染，As 和 Mn 在 P2 点含量均表现为超标严重。聚类分析表明 As 和 Mn 的来源具有特殊性，As 主要

来源于冶炼厂对锑矿的冶炼过程,As与Sb同族,且在水溶液中的存在形态和化学性质相似,As和Sb常伴生存在矿体中,土壤剖面中As的污染最大,这与重金属总量研究结果相一致;研究区Mn的土壤背景值较大,且Mn含量与其他剖面点相当,说明Mn可能受其他铁锰矿开采及冶炼的影响。

P3剖面土壤类型主要是黑钙土,不同于其他剖面点的土质,除Hg外重金属主要通过水和颗粒物的形式迁移转化,酸性条件下,重金属迁移情况比较明显,P3剖面点受Hg污染较严重,Hg是环境中一种生物毒性极强的重金属污染元素,P3点处于冶炼厂下风向,其来源一方面来自矿石冶炼,另一方面可能来自于施用含Hg农药和含Hg的污泥肥料。P4剖面点附近有金矿,其污染来源复杂,重金属污染严重,其他剖面点污染情况类似,其受到重金属不同程度的污染,与人类采矿活动及冶炼历史有关,这与前面对重金属总量的研究结果一致。

3 结论

(1) 从研究区距离冶炼厂不同距离12个点表层土壤重金属含量平均值分析,主要污染元素为Sb、Zn、Pb、Hg、As和Cu,分别超过贵州省土壤背景值的58.58倍、11.96倍、7.99倍、7.45倍、6.70倍和1.60倍;以贵州省土壤背景值计算,采用内梅罗综合污染指数法对其进行评价得出,研究区土壤达到中度污染水平。

(2) 重金属元素在不同剖面点垂直变化规律各异,与对照相比,其他剖面各层次都明显高于对照区,不同层次重金属含量(Pb除外)均表现为冶炼区附近最高,距离冶炼区越近,含量越高,主要受到冶炼厂排放的烟尘影响较大。土壤剖面重金属平均含量分布特征为:Mn>As>Sb>Cu>Cr>Pb>Hg>Cd,其中Mn、As、Cr和Hg的变异系数达到80%以上,各个剖面点之间其含量的离散程度较高,土壤主要污染元素为Sb、Hg和As,Hg和As分别为我国土壤环境质量Ⅱ级标准的4.7倍、4.4倍;其次是Cd和Cu,分别达到国家Ⅱ级标准的3.0倍、2.7倍,Cr和Pb污染较小;相关性分析和聚类分析表明,土壤受重金属Cr、Cd、Cu和As复合污染严重。

(3) 以我国土壤环境质量二级标准值计算,采用单因子和内梅罗综合污染指数对土壤剖面进行评价得出, P_i 在各层次间变化规律类似,均表现为Cd、Cu、Hg和As含量超标,污染比较严重;采用内梅

罗综合污染指数对土壤剖面各层次分析评价,得出表层土壤(0~20 cm)污染程度除了P3剖面属于中度污染外均属重度污染,污染程度由高到低顺序为:P2>P1>P4>P5>P3,研究区表层污染土壤种植农作物存在一定的风险,其他各层次综合污染指数在1.21~14.83之间,污染程度大部分属重度污染。

参考文献:

- [1] Chopin E, Alloway B. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Rotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain[J]. Water Air & Soil Pollution, 2007, 182(1/4): 245-261
- [2] 王庆仁, 刘秀梅. 我国几个工矿与污灌区土壤重金属污染状况及原因探讨[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 354-358
- [3] 白中科, 付梅臣, 赵中秋. 论矿区土壤环境问题[J]. 生态环境, 2006, 15(5): 1122-1125
- [4] 刘文勇, 满秀玲. 鸡西矿区废弃地重金属含量及其污染评价[J]. 水土保持学报, 2007, 21(6): 70-74
- [5] 张一修, 王济, 张浩. 贵州喀斯特矿区废弃地土壤环境问题的现状及治理对策[J]. 中国岩溶, 2010, 29(2): 128-133
- [6] 单晓燕, 胥思勤. 贵州晴隆大厂锑矿区周围土壤重金属污染状况的分析与评价[J]. 贵州大学学报:自然科学版, 2011, 28(1): 132-135
- [7] 张军营, 任德贻. 黔西南一小型锑冶炼厂环境污染调查分析[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(2): 95-99
- [8] 何孟常, 季海冰, 赵承易, 谢军, 吴宪明, 李志峰. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探[J]. 北京师范大学学报:自然科学版, 2002, 38(3): 417-420
- [9] 库文珍, 赵运林, 雷存喜, 董萌, 戴枚斌, 易合成. 锑矿区土壤重金属污染及优势植物对重金属的富集特征[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3774-3780
- [10] 姬艳芳, 李永华, 杨林生, 孙宏飞, 王五一. 湘西凤凰铅锌矿区典型土壤剖面中重金属分布特征及其环境意义[J]. 环境科学学报, 2009(5): 1094-1102
- [11] 楚纯洁, 马建华. 郑州市典型城市土壤剖面Zn、Ni分布特征分析[J]. 四川师范大学学报:自然科学版, 2012, 35(3): 418-424
- [12] 项萌, 张国平, 李玲, 魏晓飞, 蔡永兵. 广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 266-272
- [13] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准(GB15618-1995)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995
- [14] 张从. 环境评价教程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 141-149
- [15] 郑国璋. 农业土壤重金属污染研究的理论与实践[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007: 101-104
- [16] 李天杰. 土壤环境学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 304-309

- [17] 李静, 谢正苗, 徐建明, 叶兰军, 刘杏梅. 杭州市郊蔬菜地土壤重金属环境质量评价[J]. 生态环境, 2003, 12(3): 277-280
- [18] 闫欣荣. 修正的内梅罗指数法及其在城市地下饮用水源地水质评价中的应用[J]. 地下水, 2010 (1): 6-7
- [19] Swaine DJ. Why trace elements are important[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65: 21-23
- [20] 齐文启, 曹杰山. 锑(Sb)的土壤环境背景值研究[J]. 土壤通报, 1991, 22(5): 209-212
- [21] Eikmann T, Kloeke A. Nutzungs-und Schutzgutbezogene Orientierungswerte Für (Schad-) Stoffe in Böden[M]. Erich Schmidt Verlag, 1993
- [22] Crommentuijn T, Polder MD, van de Plassche EJ. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Metals, Taking Background Concentrations into Account[M]. The Netherlands, Bilthoven: National Institute of Public Health and the Environment, 1997
- [23] Wilson NJ, Craw D, Hunter K. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand[J]. Environmental Pollution, 2004, 129(2): 257-266
- [24] 国家环境检测总站. 中国土壤环境背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 135-170
- [25] 曹淑萍. 重金属污染元素在天津土壤剖面中的纵向分布特征[J]. 地质找矿论丛, 2004, 19(4): 270-274
- [26] Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H. Vertical distribution of Cd, Pb, and Zn in soils near smelters in the North of France[J]. Environment Pollution, 2000, 107(3): 377-389
- [27] 杜平, 张跃进, 杜晓明, 王世杰, 徐忠厚, 国力君, 李发生. 某锌厂周围表层土壤及典型剖面镉污染特征[J]. 环境科学研究, 2006, 19(5): 113-117
- [28] 刘树田, 张东丽, 张艳秋. 吉林南部地区生态环境地质调查中土壤环境地球化学研究[J]. 地质论评, 2000, 46(6): 651-659
- [29] 陈桑明, 黄华斌, 聂爱国. 贵州省晴隆大厂锑矿锰离子分配特点的初步研究[J]. 贵州地质, 1989, 6(3): 246-252
- [30] Arthur E, Crews H, Morgan C. Optimizing plant genetic strategies for minimizing environmental contamination in the food chain[J]. International Journal of Phytoremediation, 2000, 2(1): 1-21
- [31] 郑娜, 王起超, 郑冬梅. 锌冶炼厂周围重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移特征[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1 349-1 354
- [32] 张国祥, 华珞. 土壤环境中的砷及其生态效应[J]. 土壤, 1996, 28(2): 64-68
- [33] 王军, 陈振楼, 王初, 叶明武, 沈静, 聂智凌. 上海崇明岛蔬菜地土壤重金属含量与生态风险预警评估[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 647-653
- [34] MacLean AJ, Halstead RL, Finn BJ. Extractability of added lead in soils and its concentration in plants[J]. Can. J. Soil Sci., 1969, 49: 327-334
- [35] Motto HL, Daines RH, Chilko DM, Motto CK. Lead in soils and plants: Its relationship to traffic volume and proximity to highway[J]. Environ.Sci.Technol., 1970, 4(3): 231-237
- [36] Garcia R, Maiz I, Millan E. Heavy metal contamination analysis of road soils and grasses from Gipuzkoa (Spain)[J]. Environmental Tehnology, 1996, 17(7): 763-770
- [37] Gray CW, McLaren RG, Roberts AHC, Condrón LM. The effect of long-term phosphatic fertiliser applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1999, 54(3): 267-277
- [38] Filzek PDB, Spurgeon DJ, Broll G, Svendsen C, Hankard PK, Kammenga JE, Donker MH, Weeks JM. Pedological characterisation of sites along a transect from a primary cadmium/lead/zinc smelting works[J]. Ecotoxicology, 2004, 13(8): 725-737

Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils in An Abandoned Antimony Smelter in Guizhou Karst Areas

LIU Ling-fei¹, LONG Jian^{1*}, WAN Hong-fu², LI Juan³

(1 *Guizhou Key Laboratory of Mountain Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*; 2 *Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China*; 3 *Department of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*)

Abstract: This research was conducted to determine the concentrations of heavy metal in farmland of a typical smelters in Guizhou Province. Soil samples were collected from agricultural soils including 12 surface layer soils and five typical profiles at different distances from the smelter chimney in Dachang Town of Qinglong County. Results showed that the mean concentrations of Sb, Zn, Pb, Hg, As and Cu in surface layer soils were 58.58, 11.96, 7.99, 7.45, 6.70 and 1.60 times of soil background values of Guizhou, respectively. The vertical variation of heavy metals (except Pb) in soil profiles were significantly different and the average content of heavy metals in soils was followed the sequences: Mn>As>Sb>Cu>Cr>Pb>Hg>Cd, which were all higher than the average level of the national soil background value, and more, the average content of As, Cr, Mn and Hg performed to have great differences, the main pollution elements Hg and As were 4.7 times and 4.4 times of the standard of national grade II, followed by Cd and Cu which were 3.0 times and 2.7 times, respectively. Correlation analysis and cluster analysis showed that soil was suffered from combined pollution of heavy metals, such as Cr, Cd, Cu, Sb and As, which were higher at all layers in soil profile in the light of SFPI and the top-layer (0–20cm). However, certain risk to plant was present according to the assessment results of heavy metals with Single Factor Pollution Index(NCPI). The pollution levels were followed the sequence: Dachang village>Zhongxinjie village>Bikang group and Tianba group, and the index was between 1.21 and 14.83.

Key words: Karst areas, Abandoned antimony smelter, Soil profile, Heavy metal pollution, Risk assessment