

# 某金矿区下游土壤基于重金属化学形态风险评价及污染源解析

魏浩<sup>1</sup>, 朱苏加<sup>2</sup>, 徐良伟<sup>3</sup>, 贾文茹<sup>1</sup>, 李炜<sup>1</sup>

1. 河北地质大学 河北省高校生态环境地质应用技术研发中心, 河北省 石家庄 050031;
2. 河北省科学院地理科学研究所, 河北省 石家庄 050011;
3. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100987

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0162-10  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.022

**摘要** 为定量评价某金矿对下游土壤中重金属的污染程度, 基于潜在生态危害指数法及风险评价编码法, 从重金属总量及化学形态两个维度来评价土壤的生态风险, 并在分析重金属的富集系数与次生态、原生态相关性基础上, 应用 Pb 同位素比值示踪土壤重金属来源。结果显示, 随着与矿区距离的增大, 除 Cr 外土壤中重金属大致逐渐减弱。土壤重金属总体呈现低风险。Cd 具有较高的单项系数(均值 72.50), 但其有效态占比较低, 集中在 10% ~ 17%, 而 Pb 虽然总量较少, 但具有较高的有效态占比, 集中在 15% ~ 30%, Pb、Cd 元素带来的潜在生态风险应重点关注。Pb、Cd、Zn 次生态含量与其富集系数之间存在显著相关性,  $R^2$  值分别为 0.765 7、0.911 5、0.602 9, 表明这三种重金属与矿区生产活动更为相关, 即人为来源可能性更大, 而 Cu、Cr 主要以自然来源为主。Pb 同位素比值关系显示, 土壤样品整体位于尾矿源(人为源)及成土母质(自然源)端元之间。随着与矿区距离的减小, 重金属含量及可交换态大致呈现增大的趋势,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  同位素比值呈现下降趋势, 更偏向人为源, 表明矿区生产活动对靠近矿区的土壤区域输入的重金属贡献更大, 结合采样点位, 矿区西北边界 400 m 以内区域需要重点关注。

**关键词** 金矿区; 土壤; 重金属; 化学形态; Pb 同位素

## 0 引言

金属矿床在开采及冶炼过程中, 难免会在周边介质中产生重金属的富集。尤其是富含金属硫化物的金矿石往往含有 Pb、Cd、Cu、Cr、Zn 等元素, 这些元素被认为具有潜在毒性<sup>[1-2]</sup>。它们会随着矿山生产过程产生的废渣、废液、废气通过雨水淋滤、污水灌溉等途径进入矿区下游土壤<sup>[3-5]</sup>。重金属生物毒性会抑制植物生长, 进而影响人类食物链, 对人类健康造成极大的威胁<sup>[6]</sup>。因而土壤中的重金属污染已经成为阻碍人类健康和区域生态文明建设的重要因素。近年来我国金属矿及周边的土壤重金属引发的环境污染问题得到了众多学者的关注, 尤其在重金属生态风险评价方面积累了较多的成果<sup>[7-14]</sup>, 但绝大多数都是从重金属总量方面对其造成的风险进行评价, 较少考虑重金属化学形态影响, 而化学形态又与生态效应和生物毒性密切相关<sup>[15-16]</sup>, 因此忽视化学形态因素的风险评价存在一定

的局限性。

另外, 金属矿周边土壤的污染源包括人为来源和自然来源。识别土壤重金属的来源及影响范围在有效降低重金属危害、进行科学规范管理方面可以提供科学依据。而前人对金属矿床周边重金属污染来源的识别及影响范围研究较为薄弱, 尤其在国内许多金矿区土壤重金属数据不够全面, 对土壤污染源的影响范围也不够明确, 涉重企业责任无法量化, “谁污染, 谁治理”很难顺利执行。为此需要对金矿区重金属污染源及其影响范围进行深入研究。稳定同位素比值的标记性、特征性及稳定性使其在示踪重金属来源方面得到了普遍关注<sup>[17-18]</sup>。尤其是不同类型污染源 Pb 同位素组成受外界干扰很小, 具有独特的“指纹”特征。许多学者应用 Pb 同位素示踪工业区、生活区的重金属污染源。但在金矿区应用案例很少, 而且鲜见 Pb 同位素组成结合重金属的化学形态来综合分析重金属来源的案例。

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 河北省社会发展研究课题(20210201377); 河北省重点研发计划项目(19224205D)

作者简介: 魏浩(1981-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事矿床地质与生态地质研究, E-mail: ronghaiwei@163.com。

通信作者: 徐良伟, 男, 副教授, 主要研究方向为地球化学, E-mail: xuliangwei@pku.edu.cn。

因此,本次工作针对以上问题,选取我国某一典型的金矿区下游土壤区域为研究对象,在分析重金属的富集系数与次生态、原生态相关性基础上,从表层土壤重金属总量及重金属化学形态两个维度,并应用 Pb 同位素比值示踪土壤重金属来源,进行土壤重金属生态风险评价,以期环保部门提供技术支撑,为涉重企业责任量化提供科学依据。这对生态文明建设大背景下改善矿区生态环境、保障矿区人民健康具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区为国内某一典型金矿区,常年以西北风为主。矿床类型为与侵入岩有关的金矿床。矿石工业类型为石英脉和蚀变岩型。出露岩性以杂岩体及角闪岩相-麻粒岩相变质岩为主。本区脉岩类较发育,脉岩种类多,主要花岗斑岩、石英正长斑岩、二长斑岩、角闪正长斑岩等。土壤以砂砾石、亚黏土为主。成土母质主要有3种类型:河湖冲积物、杂岩残坡积、片麻岩变质岩残坡积。金矿区地理位置下游土壤样品采集区域近南北向,东西边界宽约8~30 m,土壤区域成土母质以河湖沉积物为主,混有少量杂岩残破积碎屑。附近接近原生生态环境,没有生活区及其他工业区。

### 1.2 样品采集与试验方法

根据矿区地形,在距金矿区西北边界约300 m的下游南北向土壤区域中,沿下游方向每隔200 m布置1个采样点,共布置了9个采样点(图1)。每个点在2 m<sup>2</sup>的土壤区域采集地表以下0~20 cm厚度5个样品混合为一件土壤样品。共采集表土样品9件,在远离矿区10 km的受矿山影响较小自然背景区采集地表以下60~100 cm成土母质样品1件。同时采集金矿区典型硫化物矿石尾矿1件。样品采集时去除杂物,带回实验室后自然风干,研磨至0.074 mm以下,备测。9件土壤样品均测试 Pb、Zn、Cr、Cu、Cd 的含量及 Pb 同位素特征值。成土母质样品及尾矿样品测试 Pb 同位素特征值。土壤样品消解后通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Pb、Zn、Cr、Cu、Cd 含量,具体参考《土壤和沉积物12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法(HJ 803—2016)》<sup>[19]</sup>。采用改进的 Tessier 连续提取法测定各重金属化学形态含量,包括可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5)。具体试验方法参考 Tessier et al. (1979)<sup>[20]</sup>。土壤样品连续提取数值的准确性及再现性依据覆盖率公式(1)进行计算:

$$R = \frac{C_{F_1} + C_{F_2} + C_{F_3} + C_{F_4} + C_{F_5}}{C_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

$C_{F_1}$ 、 $C_{F_2}$ 、 $C_{F_3}$ 、 $C_{F_4}$  和  $C_{F_5}$  分别为重金属5种化学形态的含量;

$C_t$  直接测定的重金属的总量值。

Pb 同位素化学分离和测试方法如下:称取50 mg样品,置于15 mL Savillex 消解罐中,加入2 mL HF 和1 mL HNO<sub>3</sub>(均为二次蒸馏浓酸),密闭加热48 h,取溶好的样品蒸干后,再加几滴浓 HNO<sub>3</sub> 蒸干后加入1 mL 3.5 mol/L HNO<sub>3</sub>;上离子交换分离柱。Pb 同位素分离采用 Sr 特效树脂,预清洗过的树脂装填后用3.5 mol/L HNO<sub>3</sub>,8 mol/L HCl 和 MQ 水依次清洗,平衡树脂后上样,然后用7 mL 3.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 淋洗7次,然后加入4 mL Milli-Q 水淋洗 Sr,加入5 mL 8 mol/L HCl 接收 Pb;将提纯的 Pb 溶液蒸干后,加几滴浓硝酸再次蒸干,之后加入1 mL 2% HNO<sub>3</sub>,待测。Pb 同位素组成测试在 Thermo Fisher 公司 Neptune plus 型 MC-ICP-MS 上进行,先草测溶液 Pb 浓度,然后加入 TI 的标准溶液,使浓度比  $n(\text{Pb}) : n(\text{TI}) = 1 : 1$ 。Pb 同位素仪器分馏校正采用指数方程,以  $^{203}\text{TI}/^{205}\text{TI} = 0.418922$  进行校正。

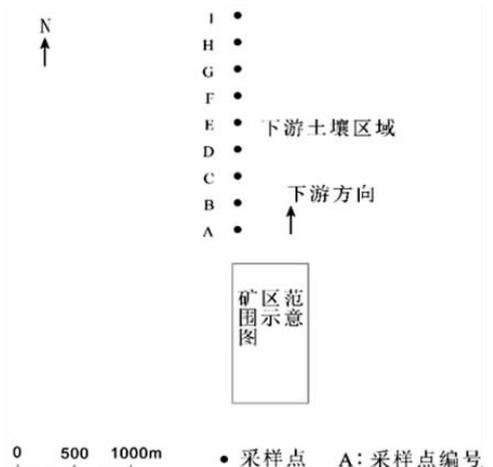


图1 矿区下游表层土壤样品位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling location of downstream surface soil near the mining area

### 1.3 生态风险评价方法

#### 1.3.1 风险评价编码法(基于重金属化学形态评价方法)

重金属的可交换态(F1)和碳酸盐结合态(F2)键合相对较弱,具有较强的迁移性和生物有效性<sup>[21-22]</sup>,很容易被生物吸收。重金属的铁锰氧化物结合态(F3)和有机物结合态(F4)对生物也具有潜在的可利用性,它们可在较强的酸性条件下释放出来,被生物吸收,是重金属的生物有效态间接提供者。残渣态(F5)

较稳定,不宜迁移,潜在危害小。F1 和 F2 相对其他形态对环境具有更大的风险。在评估重金属风险时应注重 F1 和 F2 化学形态所具有的潜在风险。风险评价编码法(RAC)是以重金属的这两种化学形态含量占总量的百分比来评估重金属对环境带来的生态风险,是常用的基于重金属化学形态的土壤生态风险评价方法<sup>[23-25]</sup>,该方法将 F1 形态和 F2 形态所占质量分数划分为 5 个级别(表 1)。

表 1 风险评价编码法判定标准<sup>[26]</sup>

Table 1 Judgment criteria of risk evaluation coding method

风险级别	无风险	低风险	中风险	高风险	极高风险
F1 + F2 质量分数/%	<1	1~10	11~30	31~50	>50

### 1.3.2 潜在生态危害指数法(基于重金属总量评价方法)

该方法是基于重金属总量的评价方法,注重评价土壤中重金属对当地土壤潜在的生态危害,不仅考虑到重金属环境背景效应,更注重重金属的生物毒性效应,可以单一定量评价某种重金属对土壤的潜在生态危害,还可以综合评价多种重金属的复合生态效应<sup>[27]</sup>。该方法的公式为:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i^I; \quad (2)$$

$$E_i^I = T_i^I \times C_j^I; \quad (3)$$

$$C_j^I = C_s^i \times C_n^i; \quad (4)$$

式中:

$RI$ —土壤中重金属综合潜在生态危害指数; $E_i^I$ —重金属  $i$  潜在生态危害单项系数; $T_i^I$ —重金属  $i$  毒性响应系数; $C_j^I$ —重金属  $i$  单项污染系数; $C_s^i$ —重金属  $i$  含量实测值; $C_n^i$ —重金属  $i$  环境背景值(中国土壤 A 层背景值)。

重金属污染潜在生态危害等级划分见表 2。各重金属的金属毒性响应系数见表 3。

表 2 重金属污染潜在生态危害等级划分

Table 2 Classification of potential ecological hazards of heavy metal pollution

$E_i^I$	单因子潜在生态危害程度	$RI$	综合潜在生态风险程度
$E_i^I < 40$	低	<150	低
$40 \leq E_i^I \leq 80$	中	$\geq 150 \sim 300$	中
$80 \leq E_i^I \leq 160$	较重	$\geq 300 \sim 600$	重
$160 \leq E_i^I \leq 320$	重	$\geq 600$	严重
$320 \leq E_i^I$	严重		

表 3 重金属的毒性响应系数<sup>[28]</sup>

Table 3 Toxicity response coefficient of heavy metals

元素	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
毒性系数	2	5	1	30	5

## 1.4 污染源识别方法

### 1.4.1 富集系数法

富集系数( $EF$ )反映了重金属的污染程度,同时,还可以利用它识别土壤中重金属来源。当  $EF < 1.5$  时,表明重金属主要来自地壳和岩石圈的自然风化过程,即自然来源;当  $EF > 1.5$  时,表明重金属主要来自人类活动<sup>[29]</sup>,即人为来源。但由于本次实测的各土壤样品中 5 个重金属元素的  $EF$  值范围较大,很难通过  $EF$  值确定它们的来源。因此,本研究改进了富集系数的来源识别方法,在  $EF$  值与重金属原生态/次生态含量相关性分析基础上探讨重金属来源。

在富集系数计算时需要引入参考元素,  $Mn$  可以作为计算重金属富集系数的参考元素之一<sup>[30]</sup>。土壤中  $Mn$  元素与其他重金属元素同时消解后通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,由公式(5)计算出各个土壤样品重金属的富集系数( $EF$ )。

$$EF = (C_i/C_r)/(B_i/B_r) \quad (5)$$

式中:

$EF$ —富集系数; $C_i$ :重金属实测值,  $mg/kg$ ;  $C_r$ —参考元素( $Mn$ )的实测值,  $mg/kg$ ;  $B_i$ —重金属的中国土壤 A 层背景值,  $mg/kg$ ;  $B_r$ —参考元素( $Mn$ )的中国土壤 A 层背景值,  $mg/kg$ 。

### 1.4.2 Pb 同位素示踪法

<sup>204</sup>Pb、<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb 和 <sup>208</sup>Pb 为 Pb 的 4 种稳定同位素。由于 Pb 同位素质量重,相对质量差较小,外界条件对 Pb 同位素组成影响很小,所以, Pb 同位素特征具有较强的稳定性,每种污染源的 Pb 同位素比值具有明显的“指纹特征”,不同污染源 Pb 同位素组成存在差异,可以根据土壤中的 Pb 同位素比例特征和不同污染源中 Pb 同位素比例特征的关系来判断土壤中 Pb 污染的来源。本次研究的矿区下游土壤基本保持着原生生态环境,除了上游存在矿山生产活动,周边无其他人为生产及生活活动。所以研究区土壤重金属人为来源主要为矿区的工业来源,为了识别人为来源及自然来源对研究区土壤重金属的贡献程度,可以采用 Pb 同位素比值关系散点图判别。

## 2 结果

### 2.1 矿区下游表层土壤重金属总量

矿区下游表层土壤(0~20 cm)中重金属元素变化特征见表 4 及图 2。除 Cr 外,其他重金属元素大致越靠近矿区范围其总量越高,远离矿区其总量相对较少。9 个样品的 Cd 均超过中国土壤 A 层背景值,均值为该背景值的 2.37 倍。靠近矿区的 A、B、C 三个表层土壤

样品 Pb、Zn 总量稍高于中国土壤 A 层背景值。变异系数介于 0 和 1 之间,为中等变异性<sup>[31]</sup>。

表 4 矿区下游表层土壤重金属含量

Table 4 Heavy metal content of surface soil in the downstream of the mining area

样品号	重金属含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )				
	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr
A	26.40	17.64	80.21	0.22	19.32
B	24.30	16.52	79.62	0.23	21.35
C	25.30	16.35	72.36	0.19	20.24
D	19.32	17.24	59.65	0.19	20.23
E	18.54	15.21	58.65	0.22	19.68
F	19.56	13.24	57.25	0.19	19.32
G	18.75	13.35	64.35	0.18	19.14
H	17.35	13.65	54.36	0.17	19.36
I	17.58	13.32	54.26	0.15	20.14
中国土壤 A 层背景值	23.50	20.70	68.00	0.08	57.30
最大值	26.40	17.64	80.21	0.23	21.35
最小值	17.35	13.24	54.26	0.15	19.14
算术均值	20.79	15.17	64.52	0.19	19.86
标准差	3.32	1.71	9.75	0.02	0.66
变异系数	0.16	0.11	0.15	0.13	0.03
均值与背景值比	0.88	0.73	0.95	2.42	0.35

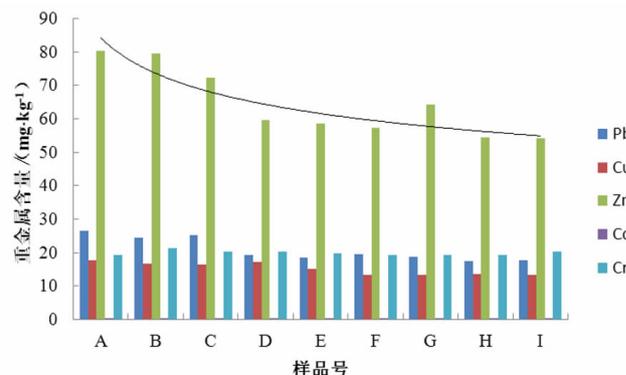


图 2 矿区下游土壤各采样点重金属含量  
Fig. 2 Heavy metal content of each sampling point in the downstream soil of the mining area

## 2.2 矿区下游表层土壤重金属化学形态

重金属各化学形态结果见表 5。根据公式(1)计算得到各土壤样品重金属总量覆盖率(R)的范围多集中在 95% ~ 110%,与各样品实测重金属总量近似相等,说明重金属连续提取结果与金属总量近似一致<sup>[32]</sup>。

由图 3 可知,矿区下游土壤中各重金属呈现不同的化学形态特征。总体来看,这几种重金属残渣态比例较大,多集中在 50% ~ 70%,Cd 和 Cr 残渣态占比最高,均为 70% 以上。除残渣态外,Pb 离子可交换态占比较高,主要集中在 11% ~ 24%;Cu 的有机结合态占比较高,集中在 9% ~ 17%。

表 5 矿区下游表层土壤重金属化学形态及其含量

Table 5 Contents of various chemical forms of heavy metals in downstream surface soils of the mining area

元素	采样点	化学形态/(mg·kg <sup>-1</sup> )				残渣态 (F5)	覆盖率 R/%
		离子可交换态 (F1)	碳酸盐结合态 (F2)	铁锰氧化物结合态 (F3)	有机物结合态 (F4)		
Pb	A	2.99	1.22	2.54	3.07	15.86	97
	B	3.60	1.89	3.32	1.48	15.95	108
	C	6.49	0.66	3.07	1.48	14.74	105
	D	4.52	0.21	1.12	1.61	13.03	106
	E	2.12	1.16	0.67	1.11	12.55	95
	F	2.40	2.51	2.16	0.92	13.02	107
	G	3.51	2.05	1.04	1.96	11.31	106
	H	2.91	2.69	0.72	0.67	11.75	108
	I	2.67	2.47	2.52	0.20	11.48	110
Cd	A	0.029	0.005	0.001	0.014	0.189	108
	B	0.023	0.007	0.002	0.02	0.198	108
	C	0.014	0.006	0.002	0.017	0.136	92
	D	0.014	0.005	0.005	0.016	0.137	93
	E	0.023	0.012	0.002	0.021	0.145	92
	F	0.014	0.008	0.001	0.019	0.155	104
	G	0.018	0.005	0.002	0.021	0.118	91
	H	0.015	0.004	0.003	0.015	0.139	103
	I	0.013	0.003	0.001	0.015	0.125	105
Cu	A	1.80	0.53	2.17	2.38	9.91	95
	B	1.95	0.84	2.41	3.12	9.25	106
	C	2.15	0.98	2.35	2.05	10.15	108
	D	0.21	1.69	2.50	2.91	10.07	101
	E	1.87	1.02	2.05	2.12	9.48	109
	F	1.64	0.26	1.52	2.12	9.06	110
	G	1.66	0.53	1.25	2.08	9.28	111
	H	0.16	0.27	2.09	1.65	9.31	99
	I	1.63	0.80	1.58	1.30	8.87	106
Cr	A	0.97	1.16	1.93	2.90	16.54	122
	B	0.21	0.85	3.20	2.99	19.11	124
	C	1.21	1.21	1.82	1.65	15.15	104
	D	0.81	0.81	1.62	2.01	16.25	106
	E	0.20	1.77	1.85	1.69	15.24	105
	F	0.39	0.19	1.84	1.74	16.63	108
	G	1.72	0.96	1.76	1.63	15.94	115
	H	0.39	1.16	1.45	1.84	16.28	109
	I	0.81	0.81	1.31	1.81	16.53	106
Zn	A	11.09	5.61	8.12	5.14	50.14	100
	B	8.89	3.98	8.34	5.21	49.69	96
	C	8.32	4.34	7.50	4.47	50.24	103
	D	5.14	2.68	3.26	2.98	49.39	106
	E	7.35	2.93	1.02	3.25	50.14	110
	F	7.10	2.29	1.25	3.31	48.35	109
	G	6.31	3.86	3.24	3.30	56.21	113
	H	4.21	2.17	4.94	1.15	49.48	114
	I	2.18	4.88	3.24	1.68	48.84	112

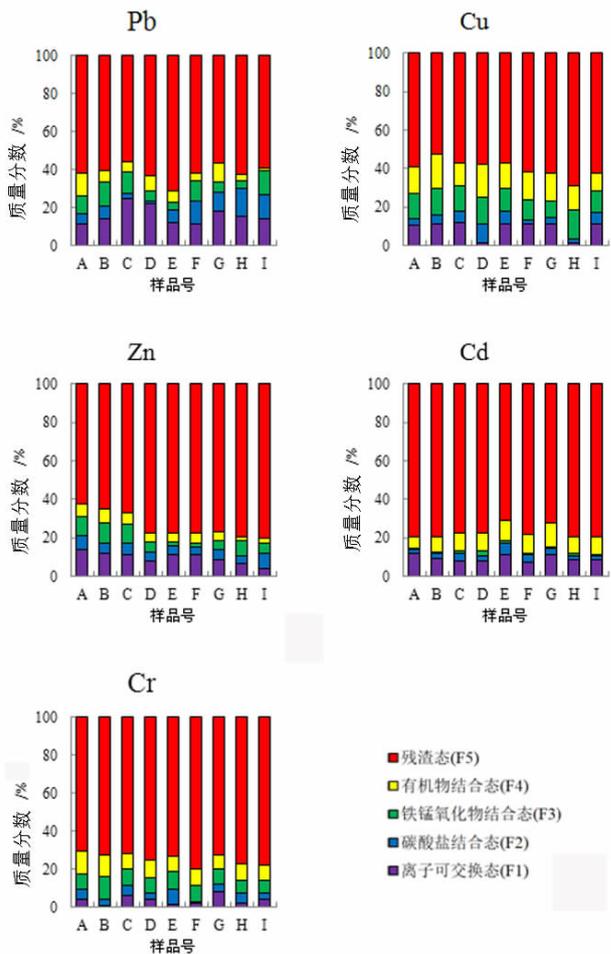


图3 矿区下游表层土壤重金属各化学形态占比  
Fig. 3 The proportions of various chemical forms of heavy metals in the downstream surface soil of the mining area

### 2.3 Pb 同位素特征

矿区下游土壤基本保持着原生生态环境,除了上游存在矿山生产活动,周边无其他人为生产及生活活动。所以下游土壤中重金属含量主要受到了矿区生产

表6 样品 Pb 同位素组成

Table 6 Pb isotopic composition of samples

样品编号	样品来源及特征	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
O	尾矿	37.536	15.498	17.569
S	成土母质	36.454	15.424	18.015
A	土壤	37.137	15.501	17.521
B	土壤	37.029	15.498	17.325
C	土壤	37.025	15.315	17.684
D	土壤	37.105	15.306	17.714
E	土壤	36.832	15.289	17.824
F	土壤	36.985	15.168	17.834
G	土壤	36.969	15.584	17.996
H	土壤	36.874	15.402	18.201
I	土壤	36.747	15.314	18.245

活动及成土母质背景的影响,所以,本次 Pb 同位素测试主要测试了矿区下游 9 个土壤样品、1 个成土母质样品及矿区内 1 个尾矿样品。所有样品的 Pb 同位素组成见表 6。三类样品 Pb 同位素差异较小,暗示了土壤重金属来源的混合型。

## 3 讨论

### 3.1 矿区下游土壤重金属潜在生态风险

#### 3.1.1 基于重金属总量生态风险评估

矿区下游土壤样品各重金属的单项系数( $E_r^i$ )及综合潜在生态危害指数(RI)结果见表 7。其中,Cd 的  $E_r^i$  为 72.50,单因子生态危害程度达到中等。其他元素均小于 5,处于低风险程度。揭示该区土壤环境中 Cd 比其他重金属具有更高的相对毒性,对该区生态环境具有潜在的威胁。

表 7 显示本区土壤样品的 RI 值介于 64.21 ~ 97.33 之间,根据潜在生态风险等级划分(表 2)判别矿区下游土壤综合潜在生态风险程度为低,主要是 Cd 所带来的潜在生态风险。根据 9 个样品采样点位置可知,靠近矿区采样点  $E_r^i$  及 RI 均较大,远离矿区各风险指数大体呈现下降趋势。这也反映了矿区生产活动对下游土壤重金属含量有一定的影响。

表7 各重金属单项系数及综合潜在生态危害指数

Table 7 Single coefficients and comprehensive potential ecological hazard indexes of heavy metals

样品号	$E_r^i$					RI
	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	
A	5.62	4.26	1.18	82.50	0.67	94.23
B	5.17	3.99	1.17	86.25	0.75	97.33
C	5.38	3.95	1.06	71.25	0.71	82.35
D	4.11	4.16	0.88	71.25	0.71	81.11
E	3.94	3.67	0.86	82.50	0.69	91.67
F	4.16	3.20	0.84	71.25	0.67	80.13
G	3.99	3.22	0.95	67.50	0.67	76.33
H	3.69	3.30	0.80	63.75	0.68	72.21
I	3.74	3.22	0.80	56.25	0.70	64.71
均值	4.42	3.66	0.95	72.50	0.69	82.23

#### 3.1.2 基于重金属化学形态生态风险评估

土壤中生物能否吸收重金属,不仅和土壤的物理化学条件有关,更主要决定于重金属的化学形态。在同等物理化学条件下,土壤中重金属的生物有效态含量越高,更容易被生物吸收,从而造成重金属对生物的危害性就越明显,相应的生态环境风险也就越大。所

以土壤中重金属生态风险很大程度上要从有效态含量来评价。依据 RAC 生态风险评估方法可知, F1 及 F2 为重金属的有效态。根据表 1 及图 4 可知,各元素生态风险强弱顺序为  $Pb > Zn > Cu > Cd > Cr$ 。其中 Pb、Zn 风险程度多数为中风险, Cu 为低~中风险,其他元素基本都为低风险。

除 F1 形态和 F2 形态外,重金属的 F3 和 F4 形态对生物也具有潜在的可利用性,它们可在较强的酸性条件下释放出来,被生物吸收,是重金属的生物有效态间接提供者。根据表 5 可知,各个土壤采样点 Cu 的 F3 和 F4 化学形态均达到 10% 以上,从而加大了矿区下游土壤的潜在生态风险。

另外,根据图 2 及表 7 发现,重金属总量及其单项系数随与矿区距离增加(A 点至 I 点)大体呈现减弱的趋势,而 Pb 的有效态含量(F1 + F2)占比却呈现上升趋势。已有研究表明,重金属的残渣态迁移性较弱,而非残渣态迁移性较强。Barcelos (2020)<sup>[2]</sup>通过在金矿氰化残留物中使用两种不同的连续提取法<sup>[20,33]</sup>研究重金属化学形态造成的生态风险结果表明,Pb 是最不稳定的,具有较强的迁移性。因此 Pb 的有效态含量往下游方向占比逐渐增加可能与土壤的长期雨水冲刷导致

的迁移有关。Pb 的有效态迁移性更强,更容易被带到下游,所以虽然下游 Pb 总量减少,但有效态占比增加,导致下游土壤潜在风险也会加大。

### 3.1.3 综合评估

综合以上两种重金属生态风险方法认为,矿区下游表层土壤重金属总体呈现低风险,Cd 虽然具有较高的单项系数,但其有效态占比较低,风险可控,而 Pb 虽然总量较少,但具有较高的有效态占比,因此本区 Pb 元素带来的潜在生态风险应重点关注。

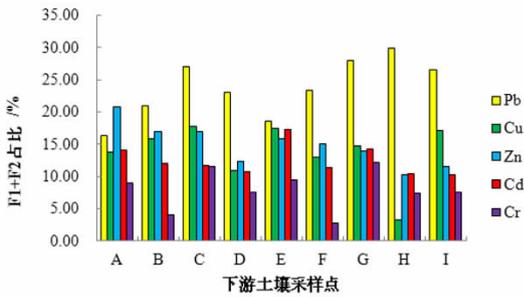


图 4 表层土壤重金属有效态占比  
Fig. 4 Proportion of available heavy metals in surface soil

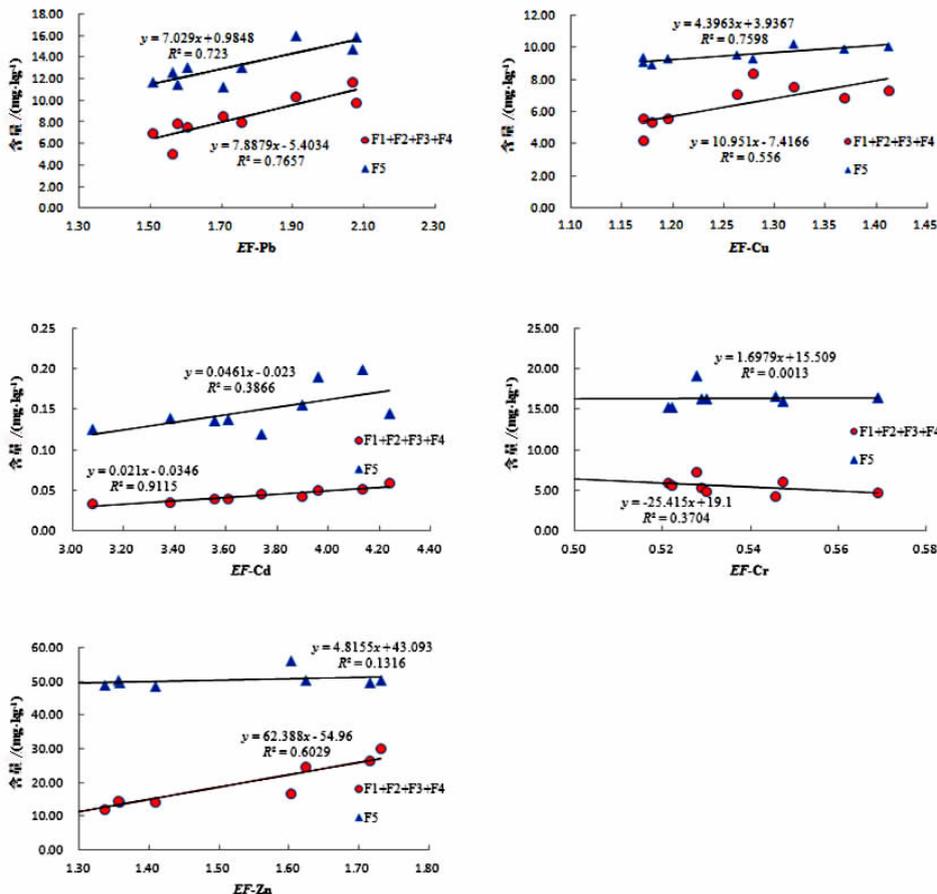


图 5 表层土壤重金属富集系数(EF)与原生态、次生态相关性  
Fig. 5 The correlation between the enrichment coefficient of heavy metals in the surface soil and the primary/secondary forms

## 3.2 重金属污染源分析

### 3.2.1 相关性分析

已有研究表明,土壤重金属的残渣态(F5)整体稳定性高,一般不会参与水-土壤的再平衡分配<sup>[34]</sup>,而非残渣态生物可吸收性、毒性相对较大<sup>[35]</sup>,迁移性更强,人类活动所造成的重金属污染一般源于非残渣态。许多学者将残渣态(F5)定义为原生态,将非残渣态(F1 + F2 + F3 + F4)定义为次生态<sup>[36]</sup>。重金属的原生态主要与自然沉积、成岩作用有关,为自然来源,而次生态主要与次生作用有关,比如人类生产、生活活动中重金属的人为输入,为人为来源<sup>[37]</sup>。

将所有采样点重金属的富集系数(EF)与原生态、次生态含量做相关性分析,如图5所示,Pb、Cd、Zn次生态含量与EF之间存在显著相关性, $R^2$ 值分别为0.7657、0.9115、0.6029,说明表层土壤中这些重金属与人为活动关系密切。Pb、Cd、Zn这三种重金属同为亲硫元素,常与热液矿化作用有关<sup>[38]</sup>,在中温热液矿化过程中常形成共/伴生组合矿物,后期这些含Pb、Cd、Zn的矿物可能会随矿山开采、选冶等生产过程产生易挥发、迁移的氧化物进入大气或下游土壤<sup>[39-40]</sup>,因此推测土壤中的Pb、Cd、Zn更多的与矿区生产活动有关。同时,原生态Pb与EF相关性也较强, $R^2$ 为0.723,说明Pb的自然来源影响也较大,但靠近矿区的土壤Pb的EF多大于1.5,暗示靠近矿区的土壤Pb主要以人为来源为主<sup>[29]</sup>。Cu的原生态相比次生态与EF之间更相关, $R^2$ 为0.7598,且EF均小于1.5,说明Cu主要以自然来源为主。而Cr的次生态及原生态与EF并没有明显的相关性,进一步说明Cr来源的复杂性,同时,Cr的EF远小于1.5,推断其主要为自然来源。

### 3.2.2 Pb同位素组成与污染源示踪

一般认为,自然源土壤中的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 较高( $>1.20$ ),人为源的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 较低(0.96~1.20)<sup>[41-42]</sup>。本次表层土壤样品中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 介于1.130~1.191,因此,表层土壤中重金属来源可能更接近人为源。将所有表层土壤样品 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值与土壤Pb总量作对应图解(图6),可以发现:随着土壤中Pb含量的增加, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 同位素比值呈现下降趋势,所以更偏向人为源端元<sup>[43-44]</sup>。王成(2013)<sup>[17]</sup>通过试验获得轻铅( $^{206}\text{Pb}$ )在土壤中的活性比重铅( $^{208}\text{Pb}$ )强,优先进入可交换态,所以可交换态Pb相对其他化学形态Pb,尤其是残渣态Pb具有更低的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 。在次生态部分中可交换态(F1)迁移性最强,因此土壤中人为源铅的加入可以通过可交换态(F1)铅同位素的分布来体现<sup>[45-46]</sup>。即,土壤的重金属总量中可交换态含量越多,其 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 值就越小,更容易向人为端元的

Pb同位素组成特征靠拢。这也暗示着表层土壤Pb含量增加主要是由人为Pb的输入所引起。根据重金属化学形态表(表5)及图6可知,样品点距离矿区越近,重金属总量越高,其可交换态含量总体也呈现升高的趋势,土壤中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 呈现降低的趋势。所以,这也进一步说明矿区生产活动导致重金属向下游表层土壤中转移。距离矿区近的土壤区域受矿区影响较大,远离矿区土壤区域影响较小。

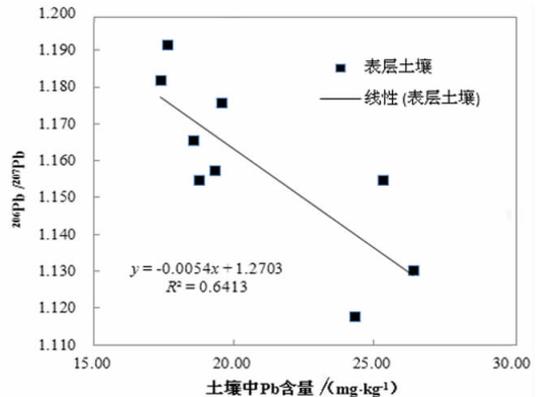


图6 矿区下游表层土壤 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 与Pb总量关系  
Fig. 6 The relationship between  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and the total amount of Pb in the surface soil at the downstream of the mining area

硫化物类型金矿石一般采用浮选和氰化工艺进行选别提纯。这些提纯过程中的残留物含有潜在的有毒元素,如Cd、Cr、As、Zn和Pb,如果处理不当或在发生事故溢出的情况下,它们可能会成为环境污染源<sup>[2]</sup>。Kossov等研究表明,金矿从开采到提取金的过程中,废弃物的数量较多,金矿石在提取金后,废弃物是来自磨矿、洗矿厂或选矿厂的加工液、矿物、燃料或煤炭残留物的混合物,通常含有更多的危险污染物。因此金矿石尾矿可以代表矿山活动产生的人为来源的重金属污染源端元。

因下游土壤区域附近接近原生生态环境,没有生活区及其他工业区,所以重金属含量主要受到成土母质及金矿区的影响。为了研究土壤重金属自然源与人为源的影响程度,测试了矿区尾矿及研究区成土母质背景的Pb同位素组成,并与矿区下游9个表层土壤样品构建反映铅同位素丰度比值特征信息的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 关系散点图。图7反映了9个土壤样品与两个端元之间的线性相关关系( $R^2 = 0.8411$ ),表明矿区活动及成土母质为矿区下游土壤中Pb的两个主要来源。土壤样品点距离两个污染端元的直线距离反映了土壤采样点受到各端元的影响程度。污染端元距离土壤样品点越近,其对该点的污染贡献越大。从图7中可以直观看出,有限的土壤样品大致位于两个端元之间。个别点偏离线性关系,暗示可能还存在其他的来源。总体来看,9个土壤样品靠近成土母质

端元稍多,说明矿区下游土壤重金属含量受矿区生产活动的影响稍小于成土母质的影响,即人为来源的作用稍小于自然来源。但距离矿区较近的土壤样品更靠近尾矿端元,远处样品更靠近成土母质端元,进一步表明矿区生产活动对靠近矿区的土壤重金属输入的贡献较大。图 7 中靠近尾矿端元的左上角两个土壤样品为 A、B。根据取样点位置,当研究区土壤重金属需要治理时,应重点对矿区西北边界 400 m 以内区域进行重点治理。

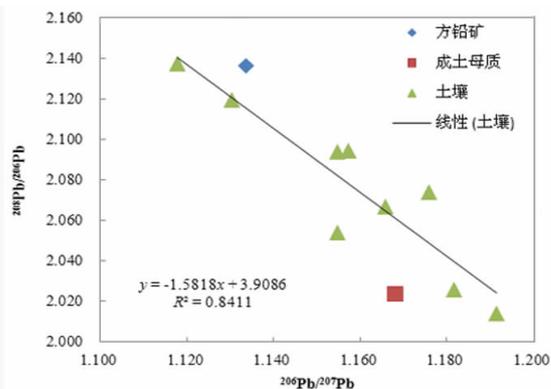


图 7 土壤 - 尾矿 - 成土母质  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  -  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  关系散点图

Fig. 7  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  -  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  scatter diagram of soil - tailings - soil parent material

## 4 结论

(1) 矿区下游土壤样品中重金属除 Cr 外,其他元素大致越靠近矿区其总量越高,远离矿区其总量相对减少。9 个样品的 Cd 总量均值为中国 A 层土壤背景值的 2.37 倍。靠近矿区的 A、B、C 三个表层土壤样品 Pb、Zn 总量稍高于中国 A 层土壤背景值。土壤中各重金属残渣态比例较大,多集中在 50% ~ 70%, Pb 离子可交换态占比较高,集中在 11% ~ 24%; Cu 的有机结合态占比集中在 9% ~ 17%。

(2) 基于重金属总量及化学形态生态风险评价表明,矿区下游表层土壤重金属总体呈现低风险, Cd 具有较高的单项系数, Pb 具有较高的有效态占比,因此本区 Pb 和 Cd 元素带来的潜在生态风险应重点关注。

(3) 富集系数与原生态/次生态相关性表明: Pb、Cd、Zn 次生态含量与富集系数之间存在显著相关性,与矿区生产活动更为相关,即人为来源可能性更大,而 Cu、Cr 主要以自然来源为主。

(4) 随着土壤中 Pb 含量的增加,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  同位素比值呈现下降趋势,更偏向人为源端元。Pb 同位素比值关系显示土壤样品与两个污染端元近似线性关系。整体上显示土壤重金属含量受矿区生产活动的影响稍小于成土母质的影响,即人为来源的作用稍小于自然来源。距离矿区较近的土壤样品更靠近尾矿端元,远处样品更靠近成土母质端元。表明矿区生产活

动对靠近矿区的土壤重金属输入的贡献较大。

## 参考文献:

- [1] KOSOFF D, DUBBIN W E, ALFREDSSON M, et al. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation [J]. Applied Geochemistry, 2014, 51: 229 - 245.
- [2] BARCELOS D A, PONTES F V M, SILVA F A, et al. Gold mining tailing: Environmental availability of metals and human health risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 397: 1 - 8.
- [3] LI Z, MA Z, VANDERKUIJP T J, YUAN Z, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2014. 468: 843 - 853.
- [4] 曹雪莹,张莎娜,谭长银,等. 中南大型有色金属冶炼场周边农田土壤重金属污染特征研究 [J]. 土壤, 2015, 47(1): 94 - 99. CAO X Y, ZHANG S N, TAN C Y, et al. Heavy metal contamination characteristics in soils around a nonferrous metal smelter in central southern China [J]. Soil, 2015, 47(1): 94 - 99.
- [5] 林苒,梁文静,焦旸,等. 陕西潼关县金矿矿区周边农田土壤重金属生态健康风险评价 [J]. 中国地质, 2021, 48(3): 749 - 763. LIN J, LIANG W J, JIAO Y, et al. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil around the gold mining area in Tongguan of Shaanxi Province [J]. Geology in China, 2021, 48(3): 749 - 763.
- [6] 张小敏,张秀英,钟太洋. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 [J]. 环境科学, 2014, 35(2): 692 - 703. ZHANG X M, ZHANG X Y, ZHONG T Y, et al. Spatial distribution and accumulation of heavy metal in arable land soil of China [J]. Environment Science, 2014, 35(2): 692 - 703.
- [7] 张学礼,徐乐昌,张辉. 某铀尾矿库周围农田土壤重金属污染潜在生态风险评价 [J]. 中国环境监测, 2016, 32(6): 76 - 83. ZHANG X L, XU L C, ZHANG H. Potential ecological risk assessment of heavy metals contamination in farmland soils near an uranium tailings pond [J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(6): 76 - 83.
- [8] 魏浩,薛清波,张国瑞,等. 某铀尾矿库下游农田土壤重金属污染程度及其风险评价 [J]. 矿产保护与利用, 2018(6): 132 - 139. WEI H, XUE Q P, ZHANG G R, et al. Heavy metal pollution degree and its risk assessment of farmland soil in the downstream of a uranium tailings pond [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(6): 132 - 139.
- [9] 李俊凯,张丹,周培,等. 南京市铅锌矿采矿场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征 [J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3845 - 3853. LI J K, ZHANG D, ZHOU P, et al. Assessment of heavy metal pollution in soil and its bioaccumulation by dominant plants in a lead - zinc mining area, Nanjing [J]. Environmental Science, 2018, 39(8): 3845 - 3853.
- [10] 方传棣,成金华,赵鹏大,等. 长江经济带矿区土壤重金属污染特征与评价 [J]. 地质科技情报, 2019, 38(5): 230 - 239. FANG C D, CHENG J H, ZHAO P D, et al. Characteristics and evaluation of heavy metal pollution in soil of mining areas in the Yangtze River Economic Belt [J]. Geological Science and Technology Information, 2019, 38(5): 230 - 239.
- [11] 王洋洋,李方方,王笑阳,等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估 [J]. 环境科学, 2019, 40(1): 437 - 444. WANG Y Y, LI F F, WANG X Y, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter [J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 437 - 444.
- [12] 薛清波,魏浩,张国瑞,等. 某铀矿周边土壤典型重金属污染特征及植物筛选 [J]. 中国矿业, 2019, 28(6): 81 - 88.

- XUE Q P, WEI H, ZHANG G R, et al. Pollution characteristics of typical heavy metals in soil and plant screening around a uranium mine[J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(6): 81 – 88.
- [13] 刘晓媛, 刘品祯, 杜启露, 等. 地质高背景区铅锌矿废弃地土壤重金属污染评价[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(2): 76 – 82.  
LIU X Y, LIU P Z, DU Q L, et al. Evaluation of heavy metal pollution in soil of lead – zinc mine wasteland with geological high background [J]. *Nonferrous Metals (Smelting Section)*, 2019(2): 76 – 82.
- [14] 邓呈逊, 徐芳丽, 岳梅. 安徽某硫铁矿矿区农田土壤重金属污染特征[J]. *安全与环境学报*, 2019, 19(1): 337 – 344.  
DENG C X, XU F L, YUE M. Characteristics of heavy metal contamination in the tailings soil of a pyrite area in Anhui [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2019, 19(1): 337 – 344.
- [15] 高彦鑫, 冯金国, 唐磊, 等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. *环境科学*, 2012, 33(5): 1707 – 1717.  
GAO Y X, FENG J G, TANG L, et al. Distribution and risk assessment of heavy metals in the soil of the metal mining area in the upper reaches of Miyun Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1707 – 1717.
- [16] 赵建亮, 应光国, 魏东斌, 等. 水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2011, 6(6): 577 – 588.  
ZHAO J L, YING G G, WEI D B, et al. Research progress on ecological risk assessment methods of toxic pollutants in water bodies and sediments[J]. *Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(6): 577 – 588.
- [17] 王成, 夏学齐, 张义, 等. 利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响[J]. *环境科学*, 2014, 35(11): 4251 – 4256.  
WANG C, XIA X J, ZHANG Y, et al. Quantifying the influence of different matrices on Pb accumulation in the soil from Nanjing and suspended matter from the lower of the Yangtze River with Pb isotopic technique[J]. *Environmental Sciences*, 2014, 35(11): 4251 – 4256.
- [18] 肖文丹, 叶雪珠, 张祺, 等. 基于稳定同位素与多元素的土壤铅污染源解析[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(5): 2319 – 2328.  
XIAO W D, YE X Z, ZHANG Q, et al. Source apportionment of lead pollution in soil based on the stable isotope and multi element characteristics[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(5): 2319 – 2328.
- [19] 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 水王提取 – 电感耦合等离子体质谱法: HJ 803—2016 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2016.  
Soil and sediment – Determination of aqua regia extracts of 12 metal elements – Inductively coupled plasma mass spectrometry: HJ 803—2016 [S]. Beijing: China Environment Press, 2016.
- [20] TESSIER A, CAMPBELL P B C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844 – 851.
- [21] GHREIFAT H, YUSUF N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al – Arab Dam, Jordan [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2114 – 2121.
- [22] HUANG H, YUAN X, ZENG G, et al. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10346 – 10351.
- [23] SUNDARAY S K, NAYAK B B, LIN S, et al. Geochemical speciation and risk assessment heavy metals in the river estuarine sediments – A case study: Mahanadi basin, India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1837 – 1846.
- [24] LIU J, ZHANG X, TRAN H, et al. Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddy soil, and rice around an electroplating plant [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18(9): 1623 – 1632.
- [25] YU G, LIU Y, YU S, et al. Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(6): 1080 – 1087.
- [26] 李如忠, 姜艳敏, 潘成荣, 等. 典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估 [J]. *环境科学*, 2013, 34(3): 1068 – 1075.  
LI R Z, JIANG Y M, PAN C R, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in stream sediments from a typical nonferrous metals mining city [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3): 1068 – 1075.
- [27] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment ecological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975 – 1001.
- [28] 徐争启, 倪师军, 庾兴国, 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(2): 112 – 115.  
XU Z Q, NI S J, TUO X G, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008(2): 112 – 115.
- [29] 苏虹程, 单保庆, 唐文忠, 等. 海河流域典型清洁水系表层沉积物中重金属总体污染水平研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2860 – 2866.  
SU H C, SHAN B Q, TANG W Z, et al. Heavy metal pollution of the surface sediments in a typical clean river system of Haihe Basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(9): 2860 – 2866.
- [30] BOURLIVA A, CHRISTOPHORIDIS C, PAPAPOPOULOU L, et al. Characterization, heavy metal content and health risk assessment of urban road dusts from the historic center of the city of Thessaloniki, Greece [J]. *Environ Geochem Health*, 2017, 39(3): 611 – 634.
- [31] 王莎, 马俊杰, 赵丹, 等. 陕北地区土壤重金属污染特征及生态风险评估 [J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 30(5): 44 – 47.  
WANG S, MA J J, ZHAO D, et al. Pollution characteristics and potential ecological risk assessment of soil metals in the north area of Shaanxi Province, China [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(5): 44 – 47.
- [32] BURT R, WILSON M A, KECK T J, et al. Trace element speciation in selected smelter – contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA [J]. *Adv Environ Res*, 2003, 8(1): 51 – 67.
- [33] MARIN B, VALLADON M, POLVE M, et al. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 342: 91 – 112.
- [34] 何江, 王新伟, 李朝生, 等. 黄河包头段水 – 沉积物系统中重金属的污染特征 [J]. *环境科学学报*, 2003, 23(1): 53 – 57.  
HE J, WANG X W, LI Z S, et al. Pollution character of heavy metals in the water – sediment system from Baotou section of the Yellow River. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(1): 53 – 57.
- [35] 张运, 许仕荣, 卢少勇. 新丰江水库表层沉积物重金属污染特征与评价 [J]. *环境工程*, 2018, 36(1): 134 – 141.  
ZHANG Y, XU S R, LU S Y. Pollution characteristics and assessment of heavy metals in the surface sediment of Xinfengjiang reservoir [J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(1): 134 – 141.
- [36] 向语兮, 王晓, 单保庆, 等. 白洋淀表层沉积物重金属形态分布特征及生态风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2237 – 2246.  
XIANG Y X, WANG X, SHAN B Q, et al. Spatial distribution, fractionation and ecological risk of heavy metals in surface sediments from Baiyangdian Lake [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(6): 2237 – 2246.

- [37] ISLAM M S, AHMED M K, RAKNUZZAMAN M, et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country[J]. *Ecological Indicators*, 2015, 48: 282 – 291.
- [38] ANDREAS A. Magmatic – hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn – W – F mineralized Mole Granite (Australia)[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (19): 3373 – 3393.
- [39] SAFARZADEH M S, BAFGHI M S, MORADKHANI D, et al. A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(3): 211 – 220.
- [40] ABKHOSHK E, JORJANI E, AL – HARAHSEH M S, et al. Review of the hydrometallurgical processing of non – sulfide zinc ores[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 153 – 167.
- [41] STURGES W T, BARRIE L A. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions [J]. *Nature*, 1987, 329(6135): 144 – 146.
- [42] MANTA D S, ANGELONE M, BELLANCA A, et al. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 300(1/3):229 – 243.
- [43] BINDLER R., BRANNVALL M, RENBERG I. Natural lead concentrations in Pristine boreal forest soils and past pollution trend; a reference for critical load models[J]. *Environment and Science Technology*, 1999, 33:3362 – 3367.
- [44] ZHENG J, TAN M, SHIBATA Y, et al. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase – out of leaded gasoline[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38:1191 – 1200.
- [45] 路远发,杨红梅,周国华,等. 杭州市土壤铅污染的铅同位素示踪研究[J]. *第四纪研究*,2005,25(3):355 – 362.  
LU Y F, YANG H M, ZHOU G H, et al. Lead isotope in soil as a tracer of environmental lead pollution in Hangzhou[J]. *Quaternary Sciences*, 2005, 25(3): 355 – 362.
- [46] 陈成祥,庄峙厦,刘海波,等. 不同赋存形态土壤铅同位素比值用于判别地域性差异的研究[J]. *分析化学*,2007,35(1):103 – 105.  
CHEN C X, ZHUANG S X, LIU H B, et al. Source differentiation by lead isotope ratios in total digests of soil fractions and residual fractions [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(1): 103 – 105.

## Risk Assessment and Pollution Source Analysis of Heavy Metals in the Downstream Soil of a Gold Mining Area

WEI Hao<sup>1</sup>, ZHU Sujia<sup>2</sup>, XU Liangwei<sup>3</sup>, JIA Wenru<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>

1. Hebei Center for Ecological and Environmental Geology Research, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

2. Institute of Geographical Sciences, Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang 050011, China;

3. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** In order to quantitatively evaluate the degree of pollution of heavy metals in the downstream soil by a gold mine, based on the potential ecological hazard index method and the risk evaluation coding method, the ecological risk of the soil is evaluated from the two dimensions of total amount of heavy metals and chemical morphology, and on the basis of analyzing the correlation between the enrichment coefficient of heavy metals and the sub – ecology and the original ecology, the Pb isotope ratio is applied to trace the source of heavy metals in the soil. The results showed that with the increase of the distance from the mine, the heavy metals in the soil except Cr gradually weakened. Soil heavy metals are generally at low risk. Cd has a high single coefficient (mean value of 72.50), but its active state proportion is relatively low, concentrated in 10% to 17%, while Pb, the total amount is small, but has a higher proportion of active state, concentrated in 15% to 30%, Pb, Cd elements brought by the potential ecological risks should be paid attention to. There was a significant correlation between the sub – ecological content of Pb, Cd and Zn and their enrichment coefficients, and the  $R^2$  values were 0.765 7, 0.911 5 and 0.602 9, respectively, indicating that these three heavy metals were more related to the production activities in the mining area, that is, anthropogenic sources were more likely, while Cu and Cr were mainly based on natural sources. The Pb isotope ratio relationship showed that the soil sample as a whole was located between the tailings source (anthropogenic source) and the soil – forming matrix (natural source) terminal element. With the decrease of the distance from the mine, the heavy metal content and exchangeable state showed a generally increasing trend, and the isotope ratio of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  showed a downward trend, which was more inclined to anthropogenic sources, indicating that the production activities of the mining area contributed more to the heavy metals imported in the soil area near the mining area.

**Keywords:** gold deposit area; soil; heavy metals; chemical forms; Pb isotopes

引用格式:魏浩,朱苏加,徐良伟,贾文茹,李炜. 某金矿区下游土壤基于重金属化学形态风险评价及污染源解析[J]. *矿产保护与利用*, 2022,42(2):162 – 171.

WEI Hao, ZHU Sujia, XU Liangwei, JIA Wenru, LI Wei. Risk assessment and pollution source analysis of heavy metals in the downstream soil of a gold mining area[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 162 – 171.