第 41 卷 第 1 期
2025 年 3 月

华 南 地 质
South China Geology

Vol.41, No.1, 148−157
Mar., 2025

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2025.01.012

湖南某锡矿区土壤稀土空间分布与生态风险评价

李剑锋[1,2,3], 柴启森[3], 王　岚[3]

LI Jian-Feng[1,2,3], CHAI Qi-Sen[3], WANG Lan[3]

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心（中南地质科技创新中心）, 湖北 武汉 430205; 2. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心, 湖北 武汉 430205; 3. 辽宁师范大学地理科学学院, 辽宁 大连 116029

1. Wuhan Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Central South China), Wuhan 430205, Hubei, China;
2. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China;
3. College of Geographic Science, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

摘要: 为科学评价矿区土壤稀土空间分布与风险, 本文采集某锡矿区表层土壤样品 141 件、柱状土壤样品 3 组 30 件, 分析测定 14 种稀土元素含量; 采用单项污染指数、地累积指数、内梅罗综合污染指数、潜在生态风险指数等方法对其进行系统研究。结果表明: (1) 全部样品 14 种稀土元素均值全部超出湖南省土壤背景值; 其地累积指数 (I_{geo}) 从大到小依次为: Tm(0.468)>Pr(0.420)>Tb(0.403)>Nd(0.377)>Dy(0.320)>Sm(0.317)>Ho(0.267)>Yb(0.157)>Er(0.150)>Eu(0.117)>Lu(0.112)>Gd(0.051)>La(0.021)>Ce(−0.159), 均属无污染范畴; 内梅罗综合污染指数 (P_N) 显示全部样品综合污染指数集中于 0.29~8.96, 平均 2.48, 以轻度污染为主; (2) 潜在生态风险因子 (E_r^i) 占比表明, La、Ce、Yb, Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er, Tb、Ho、Tm 样本轻微生态风险占比分别为 100%、>90% 和>84.8%; 潜在生态风险指数 (RI) 为 25.43~1904, 平均 199.44; 处于中度生态风险水平; (3) ΣREE、L_{REE}、P_N 及 RI 的空间变化规律一致, 证实区内表层土壤稀土富集主要受花岗岩风化作用和水文条件控制, 而矿业开发对其影响有限。总之, 区内土壤稀土污染和生态风险均很低, 处于安全可控状态。

关键词: 土壤稀土; 空间分布; 风险评价; 环境地质; 锡矿区; 湖南

中图分类号: X53;P66　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 2097-0013(2025)-01-0148-10

Li J F, Chai Q S and Wang L. 2025. Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Soil Rare Earth in a Tin Ore Area of Hunan Province. *South China Geology,* 41(1): 148−157.

Abstract: To evaluate the spatial distribution and risk of rare earth in mining soil, in this paper, 141 pieces of surface soil and three sets of 30 pieces of columnar soil were collected from a tin mining area, and then 14 kinds of rare earth elements content of these samples were analyzed and determined. It was systematically studied by single pollution index, the geo-accumulation index , Nemerow comprehensive pollution index and potential ecological risk index. The results showed that: (1) the average values of 14 rare earth elements in all the samples exceeded the soil background values in Hunan Province; The geo-accumulation index (I_{geo}) in descending order is: Tm (0.468)>Pr (0.420)>Tb (0.403)>Nd (0.377)>Dy (0.320)>Sm (0.317)>Ho (0.267)>Yb (0.157)>Er (0.150)>Eu (0.117)>Lu (0.112)>the Gd (0.051)>La (0.02)>Ce (−0.159), indicating they are pollution-free; The Nemerow comprehensive pollution index (P_N) showed that the comprehensive pollution

收稿日期: 2024-11-15; **修回日期:** 2024-12-20
基金项目: 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金课题 (PMGR202009、PMGR202108, PMGR202115)、中国地质调查局项目 (DD20190154、DD20221689、DD20243431)
第一作者: 李剑锋(1985—), 男, 博士, 主要从事花岗岩与成矿作用、环境地质学研究工作, E-mail: 317649474@qq.com

index of all samples was concentrated in 0.29~8.96, with an average of 2.48, suggesting they are mainly light polluted; (2) As for the proportion of potential ecological risk factors (E_r^i), the proportion of minor ecological risk of three groups of La-Ce-Yb, Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy-Er and Tb-Ho-Tm in samples were 100%, >90% and >84.8%, respectively. Potential ecological risk index (RI) ranges from 25.43 to 1904, with an average of 199.44, which means the soil is in a moderate ecological risk; (3) ΣREE, L_{REE}, P_N and RI have the same spatial variation law. It is confirmed that the accumulation of rare earth in the surface soil is mainly controlled by granite weathering and hydrological conditions, and the mining development has limited influence on it. In short, the light soil rare earth pollution and little ecological risk in the area are safe and controllable.

Key words: soil rare earth; spatial distribution; risk assessment; environmental geology; tin ore; Hunan

稀土是我国的传统优势矿产，分为轻稀土、重稀土两组 (何宏平和杨武斌, 2022)，主要以氧化物的形式存在；广泛应用于国防军工、航空航天、清洁能源、信息技术、工业催化、材料科学等诸多领域，对科技发展和国家安全具有重要的战略意义 (范宏瑞等, 2020)。我国长期以来一直是世界最大稀土生产国和消费国。随着全球对稀土资源需求量的迅速攀升，我国的稀土开采力度不断加大；伴随市场监管不力、非法开采、技术落后及固液气排放等原因，大量稀土将不可避免地进入矿区周围土壤之中 (赵莹晨, 2021; 程胜等, 2024)。稀土元素具有对土壤吸附强、迁移性差、不易被微生物降解等特点，导致其在自然环境和人体组织出现过高累积的现象 (Li J X et al., 2010; Khan et al., 2017; Adeel et al., 2019; 赵莹晨, 2021)，已被认定为一种“新兴的污染物”(Gwenzi et al., 2018; Balaram, 2019; Lu X X et al., 2022)。毒理学研究表明，一定浓度的稀土可以抑制一些农作物发芽、根系生长，间接减少根系吸收 (Ma Y H et al., 2010; 高娟琴等, 2021)；稀土不是人体必需元素，含量过多会对人体产生危害，主要症状有：呕吐、腹泻、呼吸困难、全身抽搐等；低剂量接触稀土一般不会给人带来明显的危害，但长期低剂量摄入可能会给人体健康或体内代谢产生不良后果 (García et al., 2011; 王园园等, 2024)。

当前，我国土壤环境管理还没有稀土元素的评价方法及相关标准。国内地球科学界针对稀土污染研究相对较少，主要借鉴重金属污染与评价方法 (Wu J et al., 2019; 赵莹晨, 2021)。研究表明，白云鄂博矿区周边土壤、空气，头发、尿液中的稀土、重金属含量都远高于内蒙古及我国土壤样品的背景值 (Wei B G et al., 2013; Wang L Q and Liang T, 2014; 高娟琴, 2021), Hao Z et al.(2015) 基于白云鄂博矿区人群与对照组人群相比研究，发现样本晨尿中有更高含量的重金属，具有随稀土含量增长而升高的趋势。由此可见，重金属和稀土污染可能与相关矿床的发育、开采有关。尽管目前金属矿区生产生活人群尚未出现与稀土过量相关疾病的报道，但最新研究显示，稀土元素毒性系数可能大于 1 (Pagano et al., 2015)。因此，环境介质中的高稀土含量仍应引起重视。湘南地区矿产资源丰富，矿种较多，享有“有色金属之乡”的美誉；钨、锡、锂和离子吸附型稀土矿床极具代表性 (李剑锋等, 2023a)。大义山岩体为区域上典型的成锡、锂岩体，发育大中型矿床 7 处，小型矿床(点)40 余处 (Lu X X et al., 2022)，为探索上述科学问题提供了有利的对象。本文选取大义山地区环境地质调查和研究程度最高的某锡矿区作为研究对象，前人已对矿区周边土壤和水体重金属污染与生态风险进行了评价 (李剑锋和冯里霄, 2023; 李剑锋等, 2023b; Wang L et al., 2024)，但对矿产开采引发的稀土环境问题还未有报道。基于此，本文尝试对研究区土壤稀土元素开展系统的调查与研究工作，总结了锡矿区土壤中稀土含量分布特征，联用多种方法评估其生态风险。

1 地质概况

目标矿区位于湖南省郴州市，大义山岩体东南部 (图 1a、1b)。矿区地层主要出露在东部，自

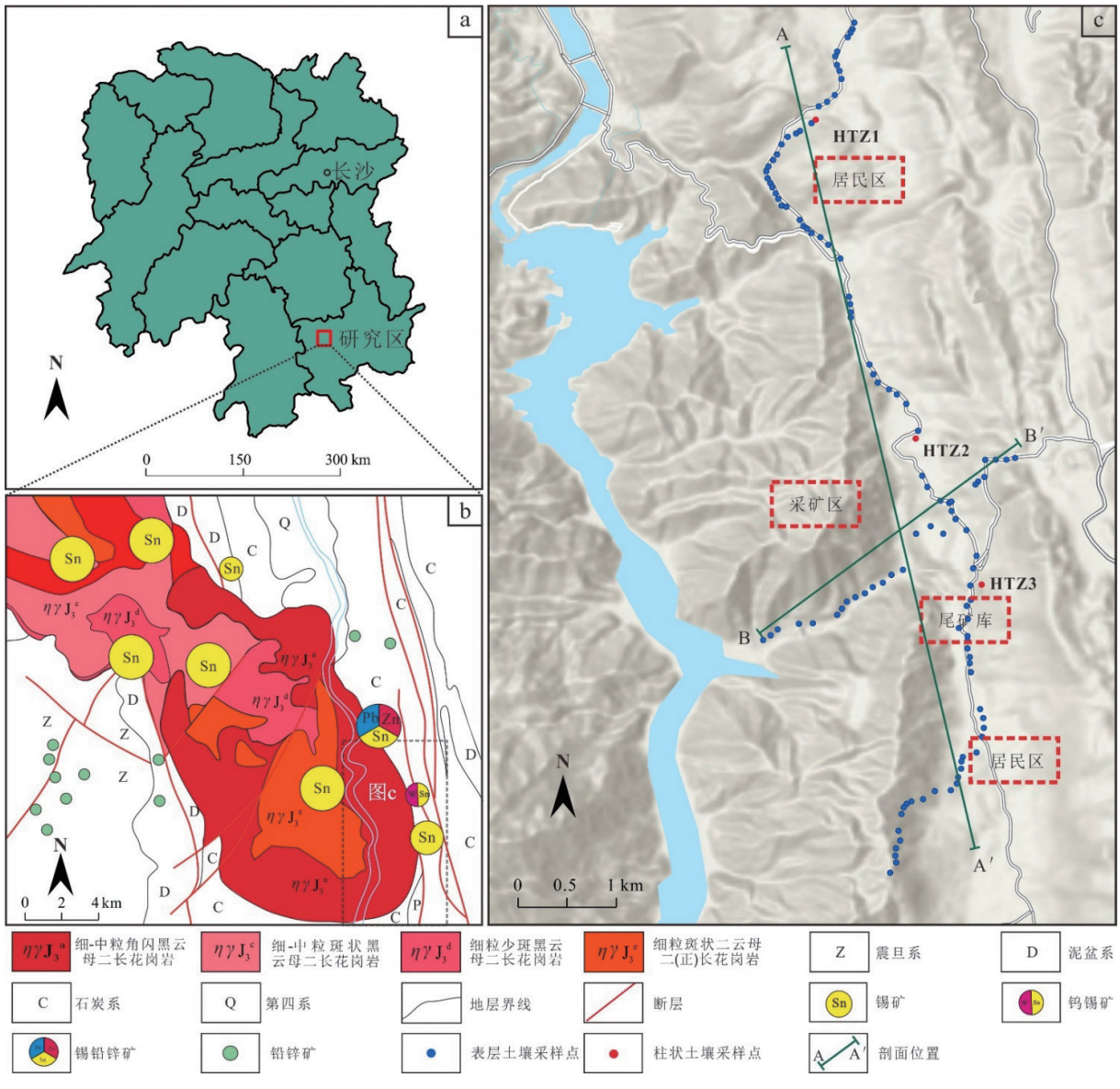

图 1 研究区位置 (a)、地质图 (b) 与采样位置图 (c)

Fig. 1 Study area location (a), geological map (b) and sampling location map (c)

西向东依次为：二叠-石炭系壶天群浅海相白云质灰岩；下石炭统梓门桥组、测水组、石磴子组和孟公坳组，分别由白云岩-灰岩、石英砂岩-砂质页岩、碳质页岩-灰岩和泥质灰岩组成，与锡多金属矿床关系密切；还有少量泥盆系锡矿山组灰岩。矿区主体构造主要由 NW、NE 和近 SN 向断裂组成。区内岩浆岩主要由大义山岩体第四期细粒少斑黑云母二长花岗岩 ($\eta\gamma J_3^d$)、第五期细粒 (含) 斑状 (含电气石) 二云母二 (正) 长花岗岩 ($\eta\gamma J_3^e$) 组成 (图 1b)，高精度锆石 U-Pb 年龄分别集中于 155.8±1.5 ~ 154.5± 1.9 Ma、154.5±1.8 ~ 151.2 ± 2.8 Ma，属晚侏罗世 (李剑锋等, 2023a; Zhang Z Z et al., 2024)。花岗岩与壶天群为侵入接触，后者形成大理岩。该矿床产 Cu 9 万吨、Sn 1.7 万吨、Zn 5 万吨，主要发育石英脉型和矽卡岩型矿化，以后者为主。矽卡岩型铜-锡矿体主要赋存于岩体与石炭-二叠系不纯碳酸盐岩接触带中，平均厚度 2.08 m，平均品位为 Cu 1.07%、Sn 0.23%、Zn 0.31%；矿石主要为半自形-它形粒状结构，块状、浸染状和带状构造，主要矿石矿物有：锡石、黄铜矿、闪锌矿、白钨矿和磁铁矿等。石英脉型锡矿体长 220 m，厚 2 ~ 5 m，主要赋存于花岗岩中，受节理断裂体系控制；矿石多为块状和浸染状构造，主要矿石矿物有锡石、黑钨矿、黄铜矿、黄铁矿、

闪锌矿、辉钼矿等。

2 样品采集与研究方法

2.1 样品采集与分析

本文在矿区及周围采集 171 件土壤样品，其母岩均为花岗岩。其中，南北向表层土壤样品 111 件，东西向土壤样品 30 件 (图 1c)，采样深度为 0 ~ 20 cm; 在工程揭露的天然土壤边坡取 HTZ1、HTZ2、HTZ3 共三个垂向剖面 (图 1c)，深度分别为 220 cm、180cm 和 140 cm，每隔 20 cm 取样，分别采集样品 12 件、10 件、8 件。土壤样品采用多点采样法，去除植物根系，碎石等杂质，留取 1 kg 装入样品袋。干燥后研磨过 100 目尼龙筛，取筛下粒级样品 150 g 备用。样品测试在自然资源部中南矿产资源检测中心完成，土壤稀土元素含量采用电感耦合等离子质谱法测定，所用仪器为美国 Thermofisher 公司生产的 XⅡSeries 型等离子体质谱仪，检出限一般大于 0.01×10^{-6}，其测定精密度: 短期稳定性 RSD<1. 5%，长期稳定性 RSD<3%。步骤如下: (1) 配置稀土标准液。单一稀土氧化经 850 ℃ 灼烧后分别称取 (>99.99%) 0.1 g 置于 150 ml 烧杯中，加 15 ml HNO_3，低温加热溶解至清，冷却后分别定容，制成浓度为 1 mg/ml 的稀土标准溶液，使用时将各稀土标准溶液稀释至 1 μg /ml。(2) 测定样品。称 0.3 g 样品置于镍坩锅中，加入 NaOH 和 Na_2O_2 各 2 g，加热至 750 ℃ 熔融 10 分钟取出，冷却后用 100 mL 热水提取; 然后用 25 ml 浓 HCl 酸化，加热至溶液澄清后，移入 200 mL 容量瓶中以水稀释至刻度; 分取 5 ml 溶液移入 100 ml 容量瓶中，加入内标、定容、测定。

2.2 评价方法

鉴于稀土与重金属元素的化学性质差异，前者在地质作用过程中必然会聚集在一起，在溯源和成因分析中可能需要同位素或共生元素约束。因此，本文选择重金属污染评价中最常见的方法，侧重对其空间分布规律与生态风险研究，评价标准采用湖南省土壤背景值 (中国环境监测总站, 1990)。

2.2.1 单项污染指数法

单项污染指数法是环境污染评估中最便捷和最常用的一种方法。其计算公式为: $P_i=C_i/C_n$，其中: P_i-单项污染指数，C_i-元素 i 的实测含量，C_n-元素 i 的湖南省土壤背景值。根据单项污染指数可以将污染划分为: 未污染 ($P_i<1$)、轻度污染 ($1\leqslant P_i<2$)、中度污染 ($2\leqslant P_i<3$) 和重度污染 ($P_i\geqslant3$) 四个等级。

2.2.2 地累积指数法

地累积指数法是综合考虑人为污染因素、地球化学背景值和自然成岩作用的共同影响，判别土壤重金属污染程度的一种评价方法 (Xia P H et al., 2020)。计算公式为: $I_{geo}=\log_2(\frac{C_i}{K\cdot B_i})$; 式中 I_{geo} 为地累积指数，C_i 为第 i 种金属含量的实测值，B_i 为土壤中该元素的湖南省地球化学背景值，K 为成岩作用引起的背景值变动系数 (通常取 K=1.5)。根据 Forstner (1993) 提出的划分标准，可将重金属分为 7 个等级。

2.2.3 内梅罗综合污染指数法

内梅罗综合污染指数法是在单项污染指数基础上将不同元素所占的权重值纳入计算，考虑了不同元素对土壤环境造成不同影响的现实问题，克服了平均法各种污染元素分担的缺陷，能反映污染最严重的元素给土壤环境造成的危害 (Xia P H et al., 2020)。其计算公式为:

$$P_N=\sqrt{\frac{(P_{ave}^2)+(P_{max}^2)}{2}}$$

式中: P_N-内梅罗综合污染指数，P_{ave}-单项污染指数平均值，P_{max}-单项污染指数最大值。内梅罗综合污染指数将污染分为安全 ($P_N<0.7$)、警戒值 ($0.7\leqslant P_N<1$)、轻度污染 ($1\leqslant P_N<2$)、中度污染 ($2\leqslant P_N<3$) 及重度污染 ($P_N\geqslant3$) 五个等级。

2.2.4 潜在生态风险指数法

采用 Hakanson (1980) 潜在生态风险指数法评价土壤重金属的生态风险，该指数法是将生态效应、毒理效应和环境效应联系在一起，可系统、全面地评估土壤重金属污染状况 (何东明等, 2014; 高瑞忠等, 2019)。计算公式为:

$$RI=\sum_{i=1}^{n}E_r^i=\sum_{i=1}^{n}T_r^i\cdot P_i=\sum_{i=1}^{n}T_r^i\cdot\frac{C_i}{C_n^i}$$

式中，RI 为综合潜在生态风险指数；E_r^i为第 i 种重金属单项潜在生态风险指数；T_r^i为第 i 种重金属的毒性响应系数；各毒性响应系数为：La=1, Ce=1, Pr=5, Nd=2, Sm=5, Eu=10, Gd= 5, Tb=10, Dy=5, Ho=10, Er=5, Tm=10, Yb=5, Lu=20, Y=2 (Chen H B et al., 2020)；P_i 为重金属 i 污染指数；C_i 为重金属 i 含量的实测值；C_n^i为土壤重金属元素背景值。综合潜在生态风险指数可分为轻微 (RI<150)、中度 (150≤RI<300)、重度 (300≤RI<600)、很重 (600≤RI<1 200) 和极重 (RI≥1 200) 五个等级。

2.3 分析结果

本文全部样品稀土含量统计见表 1。结果显示区内土壤中 14 种稀土元素含量均值均超出湖南省土壤背景值；La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 含量均值分别为湖南省土壤背景值的 1.98、1.66、2.65、2.52、2.46、2.12、1.94 、2.51 、2.31、2.17、1.97、2.44、1.96、1.89 倍，样本超标率分别为 74.85%、78.36%、90.06%、 89.47%、 88.89%、 84.21%、 80.70%、92.98%、 90.64%、 93.57%、 88.30%、 94.15%、92.40%、92.40%。变异系数可以反映稀土元素在空间上的离散和变异程度，变异系数越大意味着受到人为影响越大 (Li X et al., 2017)；区内样品变异系数 (CV) 由大到小依次为：Eu>Nd>Pr>Sm>Tb>Dy>Gd>La> Ho>Er>Yb>Tm>Lu, Eu、Nd、Pr、Sm 变异系数分别为 1.29、1.12、1.10、1.08，表明这些元素分布具有明显空间差异，存在人为污染的可能。

本文样品 ΣREE、L_{REE}、H_{REE} 含量信息见表 2，前两项明显高于湖南省土壤背景值和中国土壤背景值 (中国环境监测总站, 1990)，但 H_{REE} 含量略低于背景值；L_{REE}/H_{REE} 介于 4.51 ~ 12.40 之间，平均 8.61，变异系数 (La_N/Yb_N) 较低 (0.29)；暗示区内土壤虽然经历较强的分异作用，但是整体具有一致的成因。

3 土壤稀土空间变化规律

在表层土壤 A-A′剖面上，111 件样品 ΣREE、

表 1 研究区土壤稀土含量 ($\times10^{-6}$) 与指标统计

Table 1 Soil rare earth content($\times10^{-6}$) and index statistics in the study area

元素		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
含量	最大值	519	396	192	776	128	26.5	95.9	15.4	88.7	13	36.7	5.72	35.3	5.21
	最小值	6.86	5.99	1.7	6.63	1.27	0.22	1.29	0.19	1.25	0.23	0.71	0.1	0.58	0.087
	平均值	73.99	122.50	16.61	60.03	10.75	1.74	10.42	1.51	9.18	1.67	4.77	0.78	4.63	0.68
	标准偏差	64.22	77.15	18.29	67.29	11.62	2.24	9.37	1.45	8.33	1.32	3.63	0.57	3.41	0.50
	变异系数	0.87	0.63	1.10	1.12	1.08	1.29	0.90	0.96	0.91	0.79	0.76	0.73	0.74	0.73
	湖南省土壤背景值	37.4	73.9	6.26	23.8	4.37	0.82	5.36	0.6	3.97	0.77	2.42	0.32	2.36	0.36
	中国土壤背景值	39.7	68.4	7.17	24.4	5.22	1.03	4.6	0.63	4.13	0.87	2.5	0.37	2.44	0.36
P_i	最大值	13.88	5.36	30.67	32.61	29.29	32.32	17.89	25.67	22.34	16.88	15.17	17.88	14.96	14.47
	最小值	0.18	0.08	0.27	0.28	0.29	0.27	0.24	0.32	0.31	0.30	0.29	0.31	0.25	0.24
	平均值	1.98	1.66	2.65	2.52	2.46	2.12	1.94	2.51	2.31	2.17	1.97	2.44	1.96	1.89
	标准偏差	1.72	1.04	2.92	2.83	2.66	2.73	1.75	2.42	2.10	1.72	1.50	1.77	1.44	1.38
	变异系数	0.87	0.63	1.10	1.12	1.08	1.29	0.90	0.96	0.91	0.79	0.76	0.73	0.74	0.73
I_{geo}	最大值	3.21	1.84	4.35	4.44	4.29	4.43	3.58	4.10	3.90	3.49	3.34	3.57	3.32	3.27
	最小值	−3.03	−4.21	−2.47	−2.43	−2.37	−2.48	−2.64	−2.24	−2.25	−2.33	−2.35	−2.26	−2.61	−2.63
	平均值	0.02	−0.16	0.42	0.38	0.32	0.12	0.05	0.40	0.32	0.27	0.15	0.47	0.16	0.11
	标准偏差	1.01	1.03	0.99	0.96	1.00	0.92	0.91	0.93	0.88	0.83	0.80	0.79	0.79	0.77
	变异系数	47.39	−6.45	2.36	2.54	3.14	7.90	17.77	2.30	2.74	3.11	5.34	1.69	5.01	6.92
E_r^i	最大值	13.88	5.36	153.4	65.21	146.5	323.2	89.46	256.7	111.7	168.8	75.83	178.8	29.92	289.4
	最小值	0.18	0.08	1.36	0.56	1.45	2.68	1.20	3.17	1.57	2.99	1.47	3.13	0.49	4.83
	平均值	1.98	1.66	13.27	5.04	12.30	21.16	9.72	25.11	11.56	21.70	9.86	24.37	3.92	37.80
	标准偏差	1.72	1.04	14.61	5.65	13.30	27.33	8.74	24.20	10.49	17.19	7.50	17.73	2.89	27.51
	变异系数	0.87	0.63	1.10	1.12	1.08	1.29	0.90	0.96	0.91	0.79	0.76	0.73	0.74	0.73

表 2　研究区土壤稀土地球化学参数

Table 2　Rare earth geochemical parameters of soil in the study area

地化指标	ΣREE(×10⁻⁶)	L_{REE}(×10⁻⁶)	H_{REE}(×10⁻⁶)	L_{REE}/H_{REE}	La_N/Yb_N	δ_{Eu}	δ_{Ce}
最大值	2062	1767	295.9	12.40	21.72	0.73	2.42
最小值	29.33	24.89	4.44	4.51	6.34	0.16	0.10
平均数	319.3	285.6	33.64	8.61	10.75	0.52	1.01
标准偏差	237.7	211.3	28.44	1.88	3.16	0.14	0.40
变异系数	0.74	0.74	0.85	0.22	0.29	0.26	0.40
湖南省土壤背景值	181.10	144.55	38.04				
中国土壤背景值	184.72	145.92	38.80				

L_{REE} 含量变化趋势与 Cd、As、Pb、Zn 和 Cu 元素含量在空间分布上具有一定的相似性 (李剑锋和冯李霄, 2023): HT1-57 ~ 64 为富集区, 部分支持尾矿库与冶炼区为矿山主要污染区域的认识 (图 2a)。需要指出的是, 某锡矿区土壤中稀土与重金属元素峰值存在局部解耦的情况, 如: (1) 在 A-A′南端 HT1-99 ~ 111 号样品稀土含量明显偏高, 重金属无异常; 暗示前者可能源自花岗岩的风化残坡积; (2) 在 HT1-15、HT1-19 ~ 21、HT1-33、HT1-80 号样品存在稀土含量明显偏高的测点, 但均无重金属富集; 除了矿区 HT1-63 具极高的稀土含量以外 (ΣREE=2062×10⁻⁶), 不同异常样品的稀土含量相近; 暗示稀土异常主要受花岗岩风化作用控制, 而矿冶和居民区对其影响有限 (HT1-63); (3) HT1-57 ~ 64 稀土富集区相对重金属异常区略偏北移, 可能与稀土更容易受到地貌、水文条件影响有关 (Meite et al., 2018)。在 B-B′剖面上, 土壤稀土含量主要呈现两点规律: (1) HT2-1 ~ 17 样品与 HT1-67 ~ 77 同为全区 ΣREE、L_{REE} 含量最低的区域, 明显低于 HT1-99 ~ 111; 三者的母岩均为花岗岩; 数字高程模型显示该剖面整体为一条冲沟, 发育小河, 汇入大河, 而长期侵蚀和淋滤作用可能导致大量稀土迁移至下游或者深部土体; (2) HT2-18 ~ 30 号样品位于冶炼区, 稀土含量略高且与重金属分布趋势完全一致, 但其稀土含量与 HT1 绝大多数异常相当, 同样支持矿冶活动对稀土富集贡献较小的认识 (图 2a)。结合下文, 表层土壤样品 ΣREE、L_{REE} 含量与 P_N、RI 值具有完全一致的变化趋势 (图 2b)。

矿区土壤稀土垂向分布规律显示, HTZ1、HTZ2、HTZ3 三个剖面的 ΣREE、L_{REE} 含量具有完全不同的变化趋势 (图 2c ~ 2e)。HTZ1 剖面自地表至 220 cm 稀土含量整体趋于稳定, 中段具有微弱降低的趋势; 因局部正地形较少受到地下水的迁移, 保留了母岩风化成土的稀土元素特点。HTZ2 剖面自地表至深部稀土含量逐渐增加, 取样位置位于山坡, 发生了水体迁移与富集效应。HTZ3 剖面的稀土与 Cu、Pb、Zn、Cd、As 含量具有类似的变化趋势, 即: 随深度增加而降低, 在表层土壤中含量较高, 且在 0 ~ 40 cm 深度内含量下降较明显, 40 cm 之下深度含量趋于稳定。根据剖面所在功能区可知, HTZ1 靠近居民区, HTZ2 靠近采矿区, HTZ3 剖面靠近尾矿坝, 结果显示三个剖面的 ΣREE、L_{REE} 含量在地表的含量几乎一致, 进一步证实矿业开发、选冶对该锡矿区的土壤中稀土富集的影响不大; 其深部较大的波动趋势, 可能受水文条件影响导致稀土含量的局部贫化与富集。需要补充的是, 本次采集的所有样品 H_{REE} 含量较低、变化范围小, 在水平向上变化趋势与 ΣREE、L_{REE} 接近, 但在垂向上变化不明显; 说明 H_{REE} 含量主要受控于花岗岩风化过程。

4 土壤稀土风险评价

稀土单项污染指数 (P_i) 统计见图 3a 所示, 平均值从大到小依次为: Pr(2.65)>Nd(2.52)>Tb(2.51)>Sm(2.46)>Tm(2.44)>Dy(2.31)>Ho(2.17)>Eu(2.12)>La(1.98)>Er(1.97)>Yb(1.96)>Gd(1.94)>Lu(1.89)>Ce(1.66)。污染程度等级如图 3b 所示, 所有元素均以轻度污染为主, 所占比例为 46.8% ~ 62.5%; 重度污染占比均超过 10%。

地累积指数显示区内土壤中 14 种稀土元素

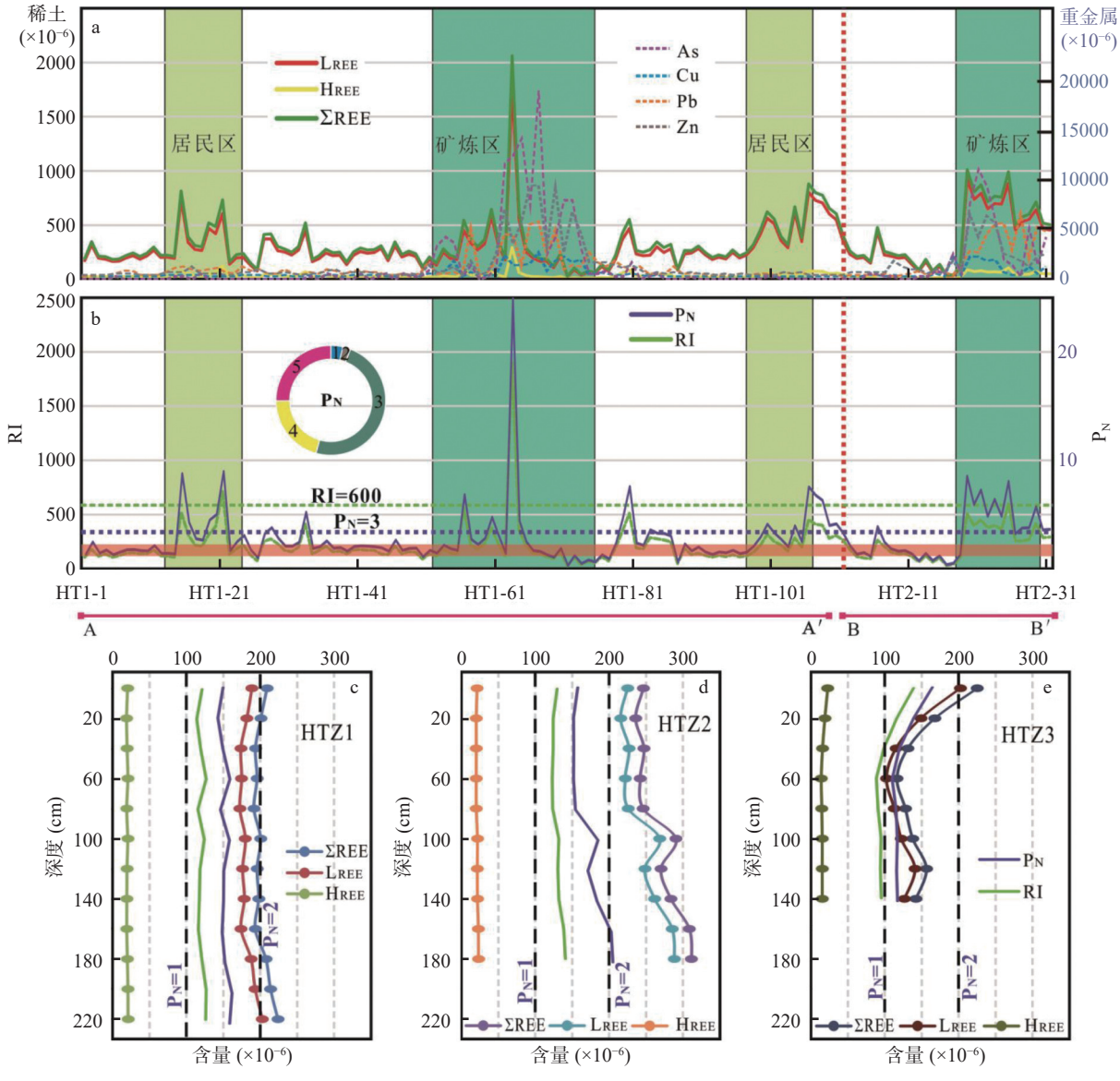

图 2 研究区土壤 ΣREE、L_{REE}、H_{REE} 含量, P_N 及 RI 空间分布特征

Fig. 2 Spatial distribution characteristics of ΣREE、L_{REE}、H_{REE} content, P_N and RI in soil in the study area

a. 土壤 A-A′、B-B′剖面表层土壤中 ΣREE、L_{REE}、H_{REE}, 重金属 As、Cu、Pb、Zn 含量 (李剑锋等, 2023b) 变化规律图;

b. A-A′、B-B′剖面土壤稀土 P_N、RI 空间分布和 P_N 等级占比图; c、d、e 分别为 HTZ1、HTZ2、HTZ3 剖面土壤中 ΣREE、L_{REE}、H_{REE} 含量, P_N 及 RI 空间分布规律图.

I_{geo} 平均值从大到小依次为: Tm(0.468)>Pr(0.420)>Tb(0.403)>Nd(0.377)>Dy(0.320)>Sm(0.317)>Ho(0.267)>Yb(0.157)>Er(0.150)>Eu(0.117)>Lu(0.112)>Gd(0.051)>La(0.021)>Ce(−0.159), 均属无污染范畴。稀土单元素不同等级污染样本占比结果表明: 无污染样品所占比例多介于 34% ~ 60% 之间, 重、中污染所占比例累计分别不超过 2% 和 25% (图 4); 不同元素具有相近的比例。

内梅罗综合污染指数计算结果表明, 除 HT1-63 号样品综合污染指数为 27.20 外, 余下 170 件样品综合污染指数为 0.29 ~ 8.96、均值 2.48; 安全 (P_N<0.7)、警戒值 (0.7≤P_N<1)、轻度污染 (1≤P_N<2)、中度污染 (2≤P_N<3) 及重度污染 (P_N≥3) 所占比例分别为 3.5%、2.3%、48.5%、20.5% 和 25.1%, 以轻度污染为主 (1≤P_N<2; 图 2c、d、e)。结合前文讨论, P_N≥3(重度污染) 的样品点均为冶炼区或花岗岩区, P_N≤1 均为水淋滤作用较强的地区; 在垂向上, 三个剖面的 P_N、RI 值变化趋势

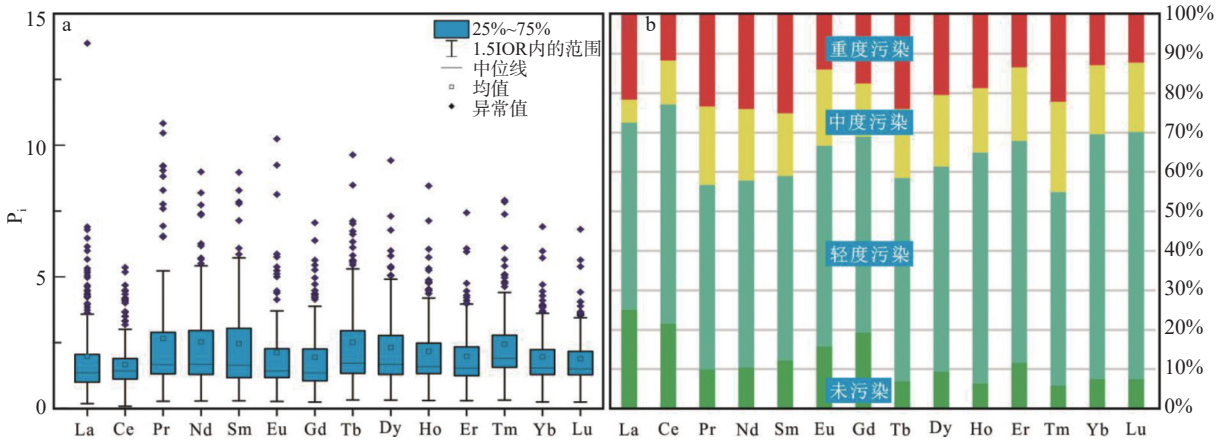

图 3　研究区土壤稀土元素单项污染指数样本分级分布

Fig. 3　Classification distribution of soil rare-earth element single pollution index samples in the study area

a. 单项污染指数 (Pi) 统计图; b. 污染程度等级图

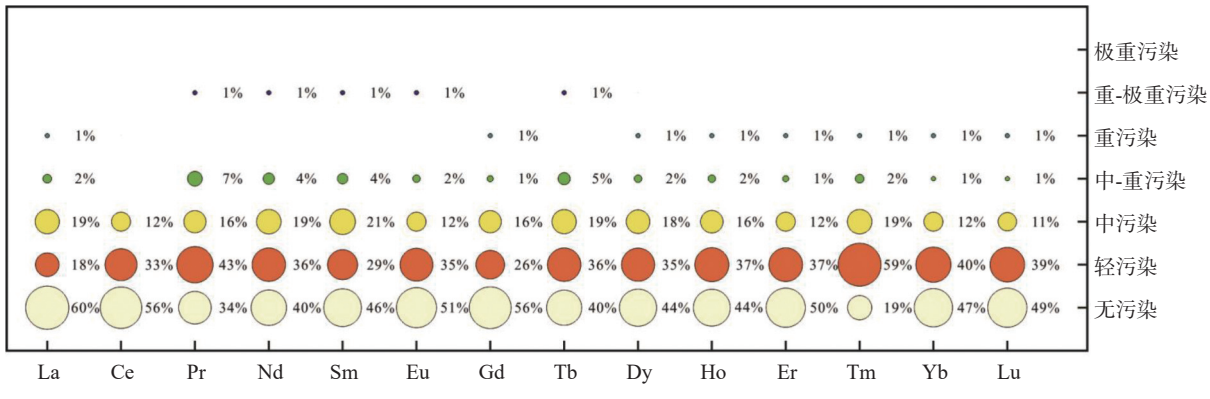

图 4　研究区土壤稀土元素地累积指数污染占比

Fig. 4　The proportion of geo-accumulation index pollution of rare earth elements in the study area

与 ΣREE、L_{REE} 含量整体一致, 前者的变化幅度相对略小, 稀土元素含量的分布受到地貌和水文条件的综合控制。

区内土壤稀土潜在生态风险因子 (E_r^i) 均值自高到低分别为: Lu(26.32)>Tb(23.75)>Tm(23.46)>Ho(20.83)>Eu(19.38)>Pr(12.44)>Sm(11.51)>Dy(10.97)>Er(9.47)>Gd(9.25)>Nd(4.69)>Yb(3.77)>La(1.91)>Ce(1.66)。生态风险样本占比结果表明: La、Ce、Yb 全部样本的生态风险指数均小于 40, 为轻微生态风险; Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er 样本 90% 以上为轻微生态风险; Tb、Ho、Tm、Lu 轻微生态风险所占比例为 84.8%、88.3%、87.7% 和 70.2%, 绝大多数样品重度生态风险以上比例不高于 2%。土壤稀土 RI=25.43 ~ 1904, 平均 199.44; 处于中度生态风险水平 (150≤RI<300; 图 2); 其中, 轻微、中度、重度、很重生态风险所占比例分别为 52.6%、32.7%、13.5% 和 1.2%。

5 讨论

本文研究表明, 某锡矿区土壤稀土含量均值略高于湖南省土壤背景值, 最低均值、最高均值分别为背景值的 1.66 和 2.65 倍, 且单元素均以轻度污染为主; 相应地, 土壤重金属含量均值明显高于湖南省土壤背景值, As、Cd、Cu、Pb、Zn 元素分别超出背景值 88.04、49.38、3.65、6.34 和 4.57 倍 (Wang L et al., 2024); 暗示二者具有不同的富集机制。李剑锋和冯里霄 (2023)、李剑锋等 (2023b)、Wang L et al. (2024) 利用多种方法评估区内重金属污染风险较低, 结合相关性、主成分分析法得出 Cu、Zn、Cd 污染为采矿源, As、Cr 污染为自然源和采矿源, 而 Pb、Hg、Ni 污染为自然源的结论; 进而提出

采矿活动虽引起重金属的富集,但区内土壤污染主要受到矿化花岗岩风化作用控制的观点。本文研究表明,区内土壤稀土含量在水平方向上存在多个数值相近的峰值,在居民区、采矿区和尾矿坝均有分布,证实矿业开发和居民生活对其影响不大;在纵向上,三个剖面在地表稀土含量相当,而深部呈现不同的变化规律印证了水文条件对稀土空间分布的影响。与此同时,171 件样品 δ_{Ce} 值介于 0.10 ~ 2.42 之间,正异常与负异常同时存在,平均值为 1.01,研究表明,成土过程中 Ce 元素表现出向正异常方向演化的趋势,在氧化还原下,Ce^{3+}容易被氧化形成 Ce^{4+}而富集,造成表层土壤向 Ce 正异常方向演化 (刘永林等, 2020)。171 件样品 δ_{Eu}=0.16 ~ 0.73,平均值为 0.52,表现为负异常。目前,土壤中 Eu 亏损可能存在两个原因:(1) 与成土母质有关,Eu 负异常主要是继承母岩初始 Eu 异常特征,研究区 Eu 亏损与成土母质中稀土元素分布模式一致,继承了大义山复式花岗岩体中稀土元素的组成特征 (李剑锋等, 2023a);(2) 与氧化还原反应有关,Eu^{3+}被淋滤至下层被还原形成 Eu^{2+},进一步提高了 Eu 的溶解性而导致其淋失,从而导致上层土壤 Eu 的亏损 (刘永林等, 2020)。总之,目标锡矿区稀土元素污染和潜在生态风险均很低,安全可控;ΣREE、L_{REE}、P_N 及 RI 值具有一致的空间变化规律,主要受成土母岩和水文条件联合控制。

6 结论

(1)某锡矿区土壤稀土含量均值略高于湖南省土壤背景值,污染程度很低,生态环境良好。

(2)区内土壤 ΣREE、L_{REE} 含量,P_N、RI 值的空间变化规律一致,主要受花岗岩风化作用和水文条件影响。

参考文献:

程 胜,林龙勇,李俊春,韩存亮,李晓源,李朝晖,邓一荣.2024.离子吸附型稀土矿区生态环境问题与土壤修复技术研究进展 [J]. 地球化学,53(1):17-29.

范宏瑞,牛贺才,李晓春,杨奎锋,杨占峰,王其伟.2020.中国内生稀土矿床类型、成矿规律与资源展望 [J]. 科学通报,65:3778-3793.

高娟琴,于 扬,李以科,李瑞萍,柯昌辉,王登红,于 讽,张塞,王雪磊.2021.内蒙白云鄂博稀土矿土壤一植物稀土元素及重金属分布特征田 [J]. 岩矿测试,40(6):871-882.

高瑞忠,张阿龙,张 生,贾德彬,杜丹丹,秦子元,王喜喜.2019.西北内陆盐湖盆地土壤重金属 Cr、Hg、As 空间分布特征及潜在生态风险评价 [J]. 生态学报,39(7):2532-2544.

何东明,王晓飞,陈丽君,苏 荣.2014.基于地积累指数法和潜在生态风险指数法评价广西某蔗田土壤重金属污染 [J]. 农业资源与环境学报,31(2):126-131.

何宏平,杨武斌.2022.我国稀土资源现状和评价 [J]. 大地构造与成矿学,46(5):829-841.

李剑锋,冯李霄.2023.湖南某锡矿区土壤重金属污染及健康风险评价 [J]. 中国地质,50(3):897-910.

李剑锋,卢友月,张遵遵,付建明,秦拯纬.2023a.南岭大义山岩体研究与找矿进展 [J]. 地球科学,48(10):3707-3724.

李剑锋,冯李霄,陈希清,付建明,卢友月,马可蒙,谢昊霖.2023b.大义山东南部土壤重金属分布特征及其风险评价 [J]. 环境工程技术学报,13(1):287-294.

刘永林,雒昆利,袁余洋.2020.重庆市江津区表层土壤中稀土元素含量与分布特征 [J]. 中国稀土学报,38(2):215-224.

王园园,傅浩洋,朱建喜,何宏平,梁晓亮.2024.稀土元素的生物毒害性研究进展 [J]. 地球化学,53(1):3-16.

赵莹晨. 2021. 白云鄂博矿区周边土壤稀土污染特征及稳定化修复研究 [D]. 内蒙古科技大学硕士学位论文.

中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京:中国环境科学出版社.

Adeel M, Lee J Y, Zain M, Rizwan M, Nawab A, Ahmad M A, Shafiq M, Yi Hao, Jilani G, Javed R, Horton R, Rui Y K, Tsang D C W, Xing B S. 2019. Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms[J]. Environment International, 127: 785-800.

Balaram V. 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact[J]. Geoscience Frontiers, 10(4): 1285-1303.

Chen H B, Chen Z B, Chen Z Q, Ou X L, Chen J J. 2020. Calculation of Toxicity Coefficient of Potential Ecological Risk Assessment of Rare Earth Elements[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,

104(5): 582-587.

Forstner U, Ahlf W, Calmano W. 1993. Sediment quality objectives and criteria development in Germany[J]. Water Science and Technology, 28(8): 307-314.

García A, Espinosa R, Delgado L. 2011. Acute toxicity of cerium oxide, titanium oxide and iron oxide nanoparticles using standardized tests[J]. Desalination, 269(1-3): 136-141.

Gwenzi W, Mangori L, Danha C, Chaukura N, Dunjana N, Sanganyado E. 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants[J]. Science of the Total Environment, 636: 299-313.

Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. Water Research, 14(8): 975-1001.

Hao Z, Li Y H, Li H R, Wei B G, Liao X Y, Liang T, Yu J P. 2015. Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: A pilot study[J]. Chemosphere, 128: 161-170.

Khan A M, Bakar N K A, Bakar A F A, Ashraf M A. 2017. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: A review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 24(29): 22764-22789.

Li J X, Hong M, Yin X Q, Liu J L. 2010. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community[J]. Journal of Rare Earths, 28(6): 957-964.

Li X, Yang H, Zhang C, Zeng G M, Liu Y G, Xu W H, Wu Y, Lan S M. 2017. Spatial distribution and transport characteristics of heavy metals around an antimony mine area in central China[J]. Chemosphere, 170: 17-24.

Lu X X, Gu Y G, Wang Z H, Liang R Z, Han Y J, Li H S. 2022. Risk on assessment of 15 REEs and mixtures by DGT in Songhua River system sediments of China's largest old industrial base[J]. Environmental Research, 212: 113368.

Ma Y H, Kuang L L, He X, Bai W, Ding Y Y, Zhang Z Y, Zhao Y L, Chai Z F. 2010. Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants[J]. Chemosphere, 78(3): 273-279.

Meite F, Alvarez-Zaldívar P, Crochet A, Wiegert C, Payraudeau S, Imfeld G. 2018. Impact of rainfall patterns and frequency on the export of pesticides and heavy-metals from agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 616: 500-509.

Pagano G, Guida M, Tommasi F, Oral R. 2015. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements-Knowledge gaps and research prospects[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 115: 40-48.

Wang L, Li J F, Liu X W, Feng L X. 2024. Heavy metal pollution in water and soil and associated health risks in a tin mining region of Hunan Province[J]. China Geology, 7: 1-11.

Wang L Q, Liang T. 2014. Accumulation and fractionation of rare earth elements in atmospheric; partic;ulates around a mine tailing in Baotou, China[J]. Atmospheric Environment, 23(6): 747-751.

Wei B G, Li Y H, Li H R, Yu J P, Ye B X, Liang T. 2013. Rare earth elements in human hair from a mining area of China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 96: 118-123.

Wu J, Lu J, Zhang C, Zhang Z H, Min X Y. 2019. Distribution, pollution, and ecological risks of rare earth elements in soil of the northeastern Qinghai–Tibet Plateau[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 25(7): 1816-1831.

Xia P H, Ma L, Sun R G, Yang Y, Tang X C, Yan D B, Lin T, Zhang Y T, Yi Y. 2020. Evaluation of potential ecological risk, possible sources and controlling factors of heavy metals in surface sediment of Caohai Wetland, China[J]. Science of The Total Environment, 740: 140231.

Zhang Z Z, Lu Y Y, Li J F, Quan H Y, Dai L Q, Fu J M, Yu Y S, Lin D Y, Dai P Y. 2024. Tin-polymetallic mineralization and granitic rocks in the Nanling daping mining area: Geochemical and geochronological constraints[J]. Ore Geology Reviews, 170: 106144.