

硫磺矿废弃地复垦土壤重金属含量演变规律研究

刘慧琳¹, 葛 畅¹, 周 妍², 张世文^{1*}, 黄元仿³, 陈 卓¹

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 淮南 230001; 2. 国土资源部土地整治中心, 北京 100035;

3. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘 要: 以西南地区某硫磺矿废弃地复垦土壤为研究对象, 连续采集了 2015、2016 年土壤表层样品 126 个、50 个, 利用经典统计分析、单因子指数 (P_i) 和内梅罗综合指数 (P_n) 来评价复垦土壤 5 种重金属的污染程度, 并利用经验贝叶斯克里格法进行空间预测, 旨在探索复垦土壤重金属含量时序演变规律及其影响因素。结果表明, 相较于 2015 年, 2016 年各土壤重金属变异性均增大, Cd 变异系数高达 1.04。由 P_i 和 P_n 值可知, Cd、Ni 是研究区主要污染因子, 且 2016 年 P_n 为 3.05, 土壤污染趋势加重。从重金属含量角度来看 pH 与有机质的变化可能对表层土壤重金属的演变具有一定指示作用。根据研究结果, 可知复垦土壤 pH 增加 0~1 个单位, 有机质含量提高 2% 左右时, 有利于改善土壤环境质量。建议后续治理中, 在土壤酸化严重、有机质含量较少地区可适当采取一定措施进行改善。

关键词: 硫磺矿废弃地; 复垦土壤; 重金属; 演变规律

中图分类号: X754

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2018)01-0123-08

Variations of heavy metals in the reclaimed soil from a sulfur mine wasteland

LIU Huilin¹, GE Chang¹, ZHOU Yan², ZHANG Shiwen¹, HUANG Yuanfang³, CHEN Zhuo¹

(1. Anhui University of Science And Technology earth and Environmental Sciences, Huainan 230001;

2. Land Management Center, Ministry of Land and Resources, Beijing 100035;

3. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193)

Abstract: In this paper, 126 reclamation soil samples were collected from a sulfur mine wasteland in south-west China in 2015 and 50 samples were continuously collected in 2016. The classical statistical analysis, single factor index (P_i) and Nemerow comprehensive index (P_n) were used to evaluate the degree of pollution caused by five heavy metals in the reclaimed soil and the spatial prediction of heavy metals in the soil was explored using empirical Bayesian kriging method in order to explore the regularity of heavy metal sequence and its influencing factors in the reclaimed soil. The results showed that the variation coefficients of heavy metals increased compared with those in 2015 in which Cd even had a variation coefficient up to 1.04. According to the values of P_i and P_n , Cd and Ni were the main pollution factors in the study area. The P_n was 3.05 in 2016, indicating aggravated soil pollution. Considering all heavy metals as a whole, the change of pH and organic matter may indicate the variation trend of heavy metals in the surface soil. Based on this research, an increase of the soil pH by 0-1 unit and the organic matter content by about 2% indicated the improvement of the soil environmental quality, suggesting that in subsequent management, certain measures should be taken into account for improving soil quality in the area where the soil acidification is serious and the content of organic matter is low.

Key words: sulfur mine waste land; reclaimed soil; heavy metals; evolution characteristics

硫磺矿废弃地 (也称历史遗留工矿废弃地) 复垦利用对恢复土地资源、保护生态环境, 优化国土空间开发布局、促进生态文明建设等具有重要作用,

是促进区域和矿业可持续发展的有力保障。由于硫磺矿废弃地复垦土壤属于重构土壤, 其扰动性较强, 且具有无序、易变性。对于复垦后的土地能否有效

收稿日期: 2017-05-01

基金项目: 国家自然科学基金 (41471186, 41571217) 和国家重点研发计划项目 (2016YFD0300801) 共同资助。

作者简介: 刘慧琳, 硕士研究生。E-mail: 1872707760@qq.com

* 通信作者: 张世文, 副教授。E-mail: mamin1190@126.com

恢复其可利用状态,有效保障农业生产发展等有待进一步研究。因此有必要对硫磺矿废弃地复垦土壤进行质量监测。对复垦土壤重金属污染进行评价,预测复垦土壤重金属含量时间变化趋势并探索其与影响因素之间的关系,对于后续工矿废弃地复垦土壤的治理等具有重要意义。

由于过去几十年的土法炼磺,我国西南地区某硫磺矿废弃地以废弃硫铁矿、废弃磺厂、硫铁矿渣和磺渣等为主,因废弃时间长,成因复杂,在各种因素的共同作用下致使土壤重金属的污染问题甚是严重。近年来有关土壤重金属的污染评价及其空间分布的研究已成为地理学、土壤科学和环境科学的热点内容,国内外学者对土壤重金属污染方面也做了大量的研究^[1-8]。部分学者运用地统计学方法定量描述了区域化变量空间变异特征,并运用传统克里格插值法分析了土壤特性的空间分布特征^[9-14]。其他学者通过采用污染指数法、生态风险指数法来评价土壤中的重金属污染状况以及潜在生态风险,同时结合多元统计分析方法和GIS技术,揭示重金属的空间分布特征及其规律性^[15-19]。就研究方法而言,目前多采用传统的经典统计和传统的变异函数方法,如普通克里格插值法^[20-22]。就研究内容而言,大部分多以静态分析研究为主,由于土壤重金属具有长期的累积性、复杂性等,随着时间的推移,不同年份在空间格局上可能会发生较大的变化,因此针对不同的土壤类型需采用更加科学合理的空间分析方法来探讨土壤重金属的污染程度、时序演变规律和影响因素等。从而为区域土壤资源的合理利用与保护提供数据支持。

针对以上不足之处,本研究在前人研究的基础

之上,以西南地区历史遗留硫磺矿采选废弃地复垦土壤为研究对象,连续采集了2015、2016两年表层土壤样品,将空间格局与动态时间变化相结合,运用污染指数法、经验贝叶斯克里格法从点和区域两个方面对土壤重金属污染进行评价,并进一步探索复垦土壤重金属演变规律及其与影响因素之间的量化关系。研究成果将为硫磺矿废弃地质量监测提供方法指导,为后续复垦土壤监测管护提供依据。

1 研究区概况与数据处理

1.1 研究区概况

研究区位于我国西南地区(图1),地处四川盆地南部边缘向贵州高原过度地带,海拔高度在500~1100 m之间。整个工矿区地势呈现东西、南北部高,中部低,具有四川盆地气候和贵州高原气候的特征。该区土壤类型主要为黄壤。该硫磺矿采选厂始建于1958年,主要从事硫矿开采和冶炼。经过40余年的开采冶炼,排放的废弃物(磺渣)堆积如山,使整个矿区土地污染严重,生态环境十分恶劣。硫磺矿废弃地一、二、三、四、五区复垦工程试点工作于2013年开工,2014完成验收。一、三、四、五区主要复垦为耕地,小部分林地,二区北部和南部主要复垦为林地。复垦措施有以下内容:①工程措施:耕地:土地平整、农田水利、田间道路及其他工程。林地:V形整理地,穴状种植。②化学措施:酸性土壤处理(采取施石灰粉方式)和重金属污染土壤处理(采取客土方法来进行处置)。③生物措施:秸秆覆盖还田,种植豆科植物。该工矿废弃地复垦土地总面积为266.49 hm²。



图1 研究区位置及2015、2016年采样点分布

Figure 1 Location of the study area and sampling point distribution in 2015 and 2016

1.2 数据获取与处理

根据前期调查工作与先前已知经验, 综合考虑各因素的影响, 确定硫磺矿废弃地复垦土壤采样点布设方案, 获取 2015 年土壤采样点 126 个, 2016 年土壤采样点 50 个 (如图 1)。2015 年布设样点数量较多, 根据 2015 年分析结果, 在一些样点集中地区, 土壤重金属含量区域差异并不明显, 因此, 延续 2015 年的样点布设方案, 并相对减少 2016 年样点数量。野外采样于每年 7 月底完成, 采样深度为表层土壤 0~20 cm。实验室测试 5 种重金属的全量, 分别为砷 As、镉 Cd、铬 Cr、汞 Hg、镍 Ni, 单位 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。Cd 采用石墨炉原子吸收分光光度法测定, 具体参考《土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法 (GB/T17141-1997)》^[23]; Hg、As 采用微波消解/原子荧光法, 具体可参考《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法 (HJ 680-2013)》^[24]; Cr 采用波长色散 X 射线荧光光谱法, 具体可参考《土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法 (HJ 780-2015)》^[25]。除测定重金属指标外, 还测定复垦土壤 pH 和有机质, pH 采用离子计法, 有机质采用

重铬酸钾容量法。

2 研究方法

2.1 复垦土壤环境质量评价

土壤污染评价方法采用目前国内较为普遍的单因子指数法 (P_i) 和内梅罗综合污染指数法 (P_n) 对复垦土壤的重金属污染状况进行评价^[26]。以《中华人民共和国国家标准土壤环境质量标准 (GB15618-1995)》^[27]背景值二级标准为依据。单因子适合对单一因子污染的评价, 综合污染指数全面反映了各污染物对土壤的不同作用, 适用于评价土壤环境质量的质量等级。其计算公式如式 (1)、式 (2):

$$P_i = C_i/S_i \quad (1)$$

$$P_n = \sqrt{(P_{\text{mean}}^2 + P_{\text{max}}^2)/2} \quad (2)$$

式 (1) 中: P_i 为土壤污染物 i 的单因子指数; C_i 为表层土壤中污染物 i 的含量, 单位与 S_i 保持一致; S_i 为土壤污染物 i 的评价标准。式 (2) 中: P_n 为内梅罗综合污染指数; P_{mean} 为各单项污染指数的平均值; P_{max} 为各单项污染指数的最大值。根据 P_n 变幅, 来划分等级^[28], 土壤综合评价分级标准见表 1。

表 1 土壤综合评价分级标准

Table 1 The grading standard of soil comprehensive evaluation

等级 Grade	内梅罗指数 Nemerow comprehensive index	污染程度 Pollution degree	污染水平 Pollution level
1	$P_n < 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P_n \leq 1$	警戒线	尚清洁
3	$1 < P_n \leq 2$	轻污染	土壤污染物超过背景值, 作物开始污染
4	$2 < P_n \leq 3$	中污染	土壤作物均受到中度污染
5	$P_n > 3$	重污染	土壤作物受污染已相当严重

2.2 经验贝叶斯克里格插值

空间插值是分析空间数据的常用方法, 传统的克里格法是利用区域化变量的原始数据和半变异函数的结构特点, 对未采样点的区域化变量的取值进行线性无偏最优估计^[29-32]。由于其具有较强的平滑和趋中效应, 而对于复垦土壤来说, 复垦土壤属于重构土壤, 变异性和扰动性较强, 同时又由于复垦工程作用具有时效性, 负面性, 因此造成了复垦土壤属性值的突变、无序性等。基于复垦土壤的特点, 本研究则采用经验贝叶斯克里格法, 该方法通过估计基础半变异函数来说明所引入的误差。其可以准确预测一般程度上的不稳定性, 对于小型数据集比其他克里金方法更为准确, 预测的标准误差也比其他克里金方法更为准确。该方法较为适合硫磺矿废

弃地复垦土壤的空间分析, 并进一步探索土壤重金属演变特征。

3 结果与分析

3.1 不同年份土壤重金属含量统计特征与评价

基于 SPSS21.0 软件获取不同年份各土壤重金属含量的描述性统计变量。从样点考虑, 不同年份各重金属的 P_i 和 P_n 评价结果见表 2。基于整个研究区, 结合土壤综合评价分级标准, 给出了 2015 和 2016 年的空间分布状况, 如图 2 (Arcgis10.1 软件完成)。

综合分析土壤重金属的描述性统计, 表明研究区 5 种土壤重金属的极差普遍较大, 2015 年极差是其均值的 1~3 倍, 而 2016 年极差是其均值的 1~5

表 2 2015 与 2016 年土壤重金属统计特征及评价

Table 2 Statistical and evaluation characteristics of soil heavy metals in 2015 and 2016

年份	重金属	极小值/mg·kg ⁻¹	极大值/mg·kg ⁻¹	极差/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	标准差	CV	P _i	P _n
Year	Heavy metal	Minimum	Maximum	Range	Average	SD			
2015	As	4.30	27.60	23.30	15.26	5.63	0.37	0.51	
	Cd	0.25	3.54	3.29	0.94	0.63	0.68	3.13	
	Cr	111.00	465.00	354.00	185.00	70.65	0.38	0.93	2.43
	Hg	0.06	0.47	0.42	0.23	0.10	0.43	0.47	
	Ni	39.00	142.00	103.00	73.48	20.55	0.28	1.47	
2016	As	4.19	32.92	28.73	17.64	8.29	0.47	0.44	
	Cd	0.09	6.29	6.20	1.15	1.20	1.04	3.85	
	Cr	95.26	556.53	461.27	186.71	100.09	0.54	1.24	3.05
	Hg	0.03	0.38	0.35	0.20	0.09	0.47	0.67	
	Ni	21.19	166.89	145.70	69.72	27.74	0.40	1.74	

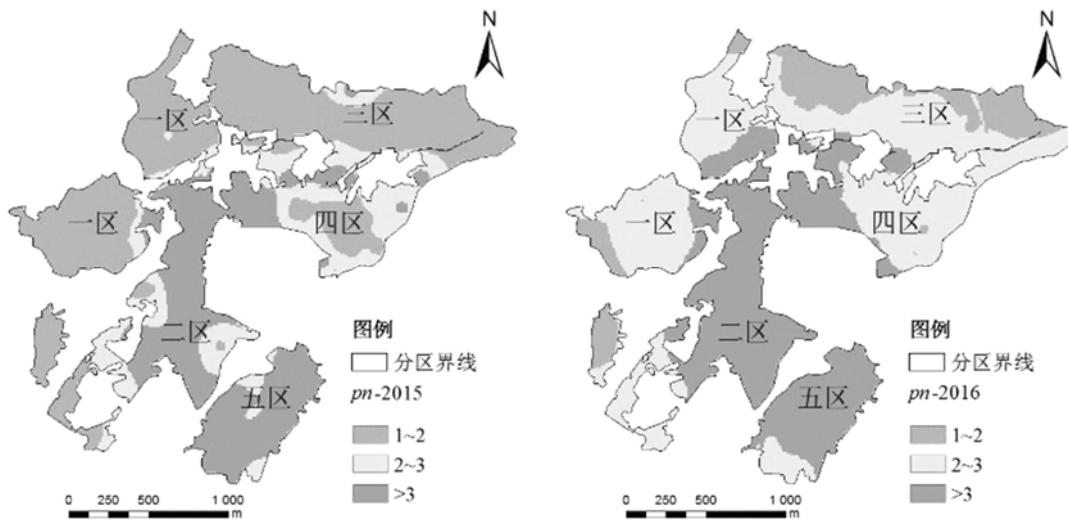


图 2 2015、2016 年土壤重金属综合污染等级空间分布

Figure 2 Spatial distribution of soil heavy metal pollution indexes in 2015 and 2016

倍,其中,除 Hg 外,2016 年各元素极差明显比 2015 年增大。从均值变化量来看,2015 年土壤重金属 As 的平均含量为 15.26 mg·kg⁻¹,Cd 的平均含量为 0.94 mg·kg⁻¹,Cr 的平均含量为 185.00 mg·kg⁻¹,Hg 的平均含量为 0.23 mg·kg⁻¹,Ni 的平均含量为 73.48 mg·kg⁻¹,2016 年 As 的均值为 17.64 mg·kg⁻¹,Cd 均值为 1.15 mg·kg⁻¹,Cr 均值为 186.71 mg·kg⁻¹,Hg 均值为 0.20 mg·kg⁻¹,Ni 均值为 69.72 mg·kg⁻¹。相较于 2015 年,2016 年 As、Cd、Cr 的平均值都有所增加,Hg、Ni 保持相对稳定,无明显变化。变异系数(CV)反应了总体样本中各采样点重金属含量的平均变异程度^[33]。对比 2 年的变异系数,每种重金属的变异性程度均增强。Cd 变化最为强烈,2016 年 Cd 变异系数高达 1.04,属于强变异性。除 Cd 外,其他元素都属中等程度变异。综合两年变化情况,As、Cr、Hg 3 种重金属的变异系数相近,说明 3 种

元素在复垦区受外界的影响比较一致,可能具有一定的同源性。从 P_i 来看,易知由 2015 年至 2016 年 P_i 均有不同程度的变动,除 As 的 P_i 略微减少外,其他元素的 P_i 都有明显增加。综合 2 年的 P_i 值,以 Cd、Ni 的污染最为严重,2016 年 P_i 值为 3.85、1.74,是该区主要污染因子。从 P_n 看,2016 年 P_n 为 3.05,土壤污染明显加重。由图 2 可知,2015 年一区、三区的土壤主要为轻度污染水平,有小部分区域中度污染,二区、五区为重度污染。而 2016 年的土壤污染在空间分布上明显加重。一区、三区、四区中部由原来的轻度污染演变为中度污染,二区、五区仍属于重度污染。从整体上看,研究区土壤综合水平主要是 4 级、5 级,尚无 1 级、2 级,只有少部分区域为 3 级。从样点和区域角度充分说明 2016 年土壤重金属出现反弹,污染明显加重。

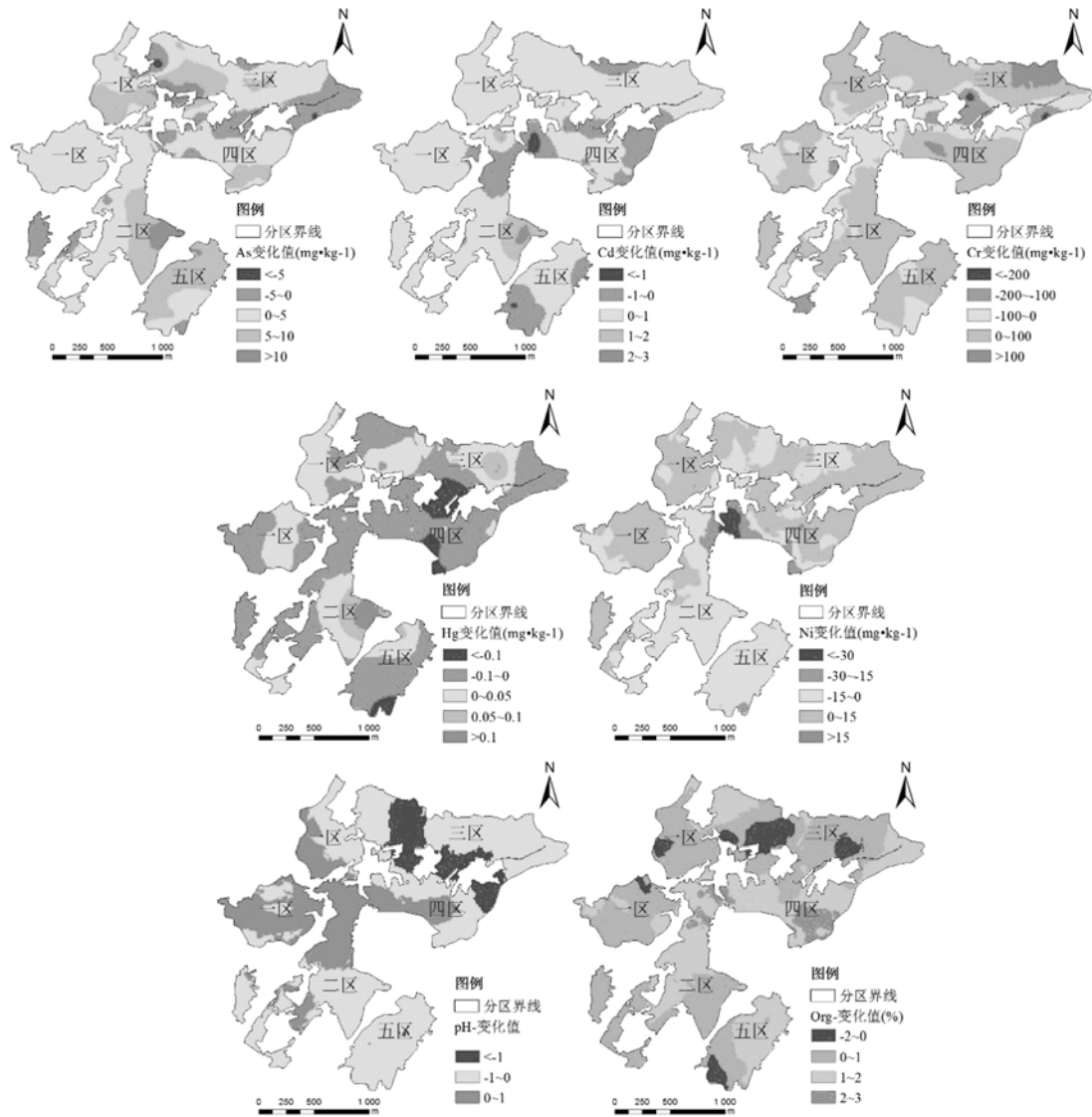


图 3 2015 至 2016 年土壤重金属、pH 及有机质变化趋势

Figure 3 Changes of soil heavy metals, pH and organic matter from 2015 to 2016

3.2 复垦土壤重金属演变特征

基于前边所述经验贝叶斯克里格插值方法对 2015 年和 2016 年的采样点数据进行空间插值（其参数子集大小为 100，重叠因子为 1，模拟次数 300 次）。并在此基础上进行数学分析，来进一步探究复垦土壤重金属演变特征（如图 3）。

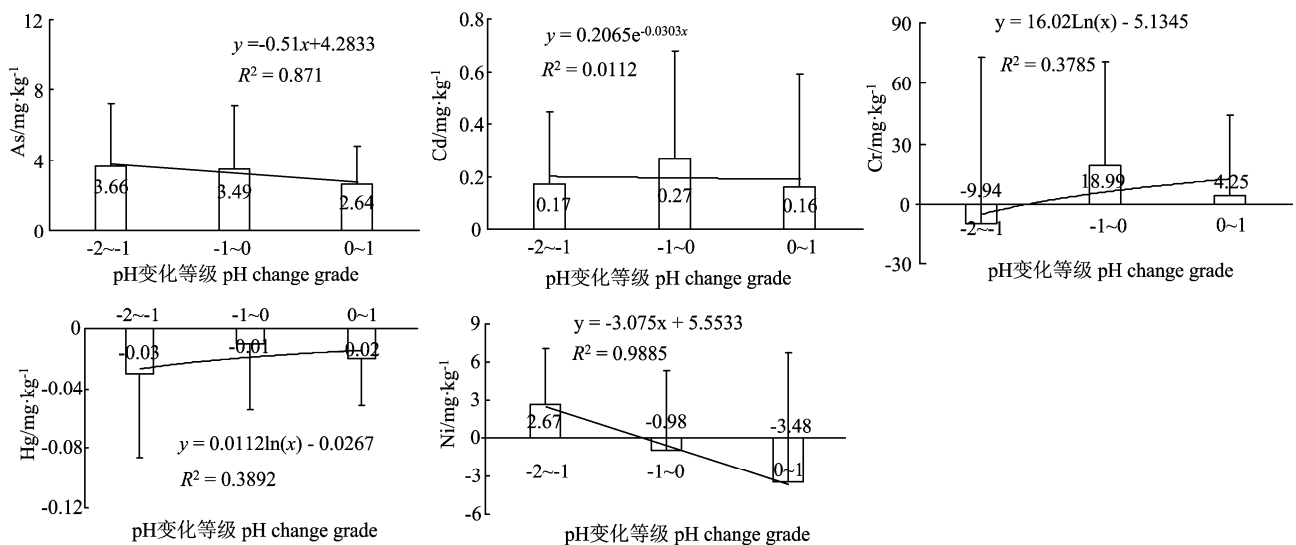
由 2015 年到 2016 年土壤重金属含量在空间分布上发生一定的变化，一些区域变化较为强烈，这主要与复垦土壤的无序、复杂、突变性有关。重金属含量变化值为负（正），表示由 2015 到 2016 年重金属含量减少（增加），土壤环境得到改善（污染加重）。从整个研究区来看，As 的变化范围主要在 $0 \sim 5$ 、 $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间，以增加为主，仅有三区西部和其他小部分地方含量减少。Cd 的变化以 $0 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为主，重金属含量也是明显提高。Cr 的变

化较为强烈且范围广，主要在 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。三区部分区域有 $>100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，部分区域有 $-200 \sim -100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，说明 Cr 的变异性较强，且突变方向不规律较为复杂。Hg 的变化范围为主要在 $-0.1 \sim 0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间，以含量减少为主，二区中部、一区和三区中部则以增加为主。Ni 的变化范围在 $-15 \sim 0$ 、 $0 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 区间内，一、三、四区以含量增加为主，二、五区以降低为主。从整体来看，As、Cd 和 Cr 在空间分布变化趋势上较为相似，整个区域的重金属含量都有明显增加，土壤污染加重。同时分析土壤 pH、有机质变化趋势，可知三区、二区南部、五区反酸化现象加重，pH 显著减小。而有机质的含量明显提升，仅有三区中部小部分区域有机质减少，其他地区都有不同程度的增加，主要变化范围在 $0 \sim 2\%$ 之间。究其原因，主要是研究区内

不同地块所受采矿活动的影响不同,其损毁类型、催毁程度的不同,同时复垦区内曾有众多的磺渣堆场,其次,在复垦措施、复垦方向以及后续土地利用方式、耕作制度等影响下,导致硫磺矿废弃地复垦土壤具有较强的区域突变规律。受结构性因素(母质、气候、地形)和随机性因素(耕作措施、种植制度、人工施肥)等共同作用的影响,土地复垦工作往往重工程,轻管理,在复垦刚结束时,由于系列措施的实施,复垦土壤环境质量有所提高,但随着时间的推移,在复垦结束后由于缺少一定的监测管护,导致土壤重金属发生反弹,使污染加重。

3.3 复垦土壤重金属含量变化与影响因素之间的量化分析

3.3.1 复垦土壤重金属含量与 pH 变化间的量化关系 研究区复垦前为土法炼磺厂,土壤酸化现象严重。在复垦过程中实施相应措施(播撒生石灰)来调整土壤 pH。2015 年研究区土壤 pH 最大值为 8.52,最小值为 4.41,平均值为 6.68,2016 年土壤 pH 最大值为 8.33,最小值为 2.78,平均值为 6.28。结合图 3 土壤 pH 变化趋势,将研究区 pH 变化量分成 -2~-1、-1~0、0~1 三级,进一步探讨 pH 变化与重金属含量变化间的量化关系(如图 4)。



为直观反映重金属含量在不同 pH 变化等级间的关系,以 pH 变化等级 -2~-1、-1~0、0~1 分别取 1、2、3 为横坐标 x ,相应重金属变化量为纵坐标 y 拟合方程,该方程仅反映二者之间的趋势。

To reflect the relationship between the heavy metals in different pH change grades, taken the change of -2~-1, -1~0 and 0~1 as 1, 2 and 3 (x), the variation of the heavy metals as the (y), and the equation only reflects the relationship between the two indexes

图 4 不同 pH 变化等级下土壤重金属含量变化关系

Figure 4 Variation of soil heavy metals under different pH levels

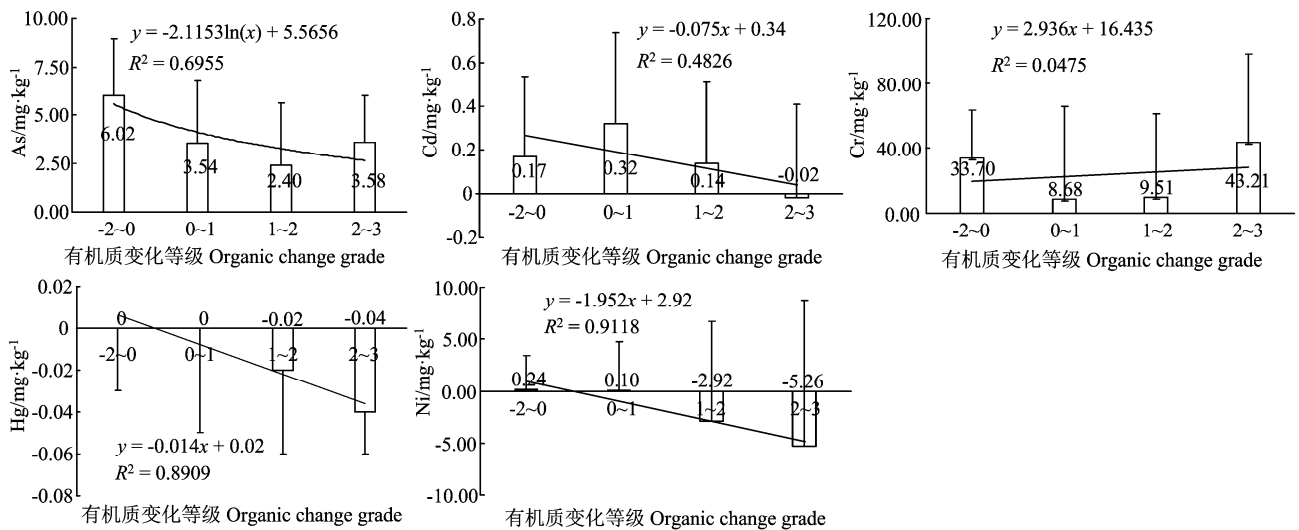
土壤 pH 影响重金属在土壤中的赋存形态、吸附和解析过程,以及被植物吸收和迁移的能力。对正常土壤来说,随着 pH 由酸性到中性的变化过程中,重金属含量应有减少趋势,而研究区属重构土壤,复垦土壤的 pH 与重金属之间关系密切。从重金属全量的角度考虑,探究由 2015 至 2016 年表层土壤重金属的变化与 pH 的变化之间的关系。从图 4 来看,随着 pH 的不断减小,As 的含量有不断增加趋势,从曲线拟合来看, R^2 达到 0.871, pH 每变化一个单位,会相应带动 As 含量的变化,且 pH 减小的越多,As 增加的就越多。对 Cd 而言, pH 的不断减小,引起 Cd 的整体增加,不同变化范围, Cd 增加的含量不同,在 pH 变化 -1~0 之间, Cd 增加显著。pH 与 Cr 之间关系复杂, pH 减小 -1~0, 引

起 Cr 的增加, pH 减小 -2~-1 时,又使 Cr 含量减小,而 pH 增加 0~1 时, Cr 也略微增加。可见, pH 改变引起 Cr 不同的变化,这可能与 Cr 本身的性质以及复垦措施有关。Hg 在整体的变化上都有减小,这与图 3 Hg 的演变趋势相对应。Ni 的变化情况与正常土壤相似, pH 减小 -2~-1, Ni 含量增加,而 pH 增加 0~1, Ni 含量降低,拟合优度 R^2 达到 0.9985,达到了较好的效果。综合以上分析, pH 的改变对表层土壤重金属的变化可能具有一定的指示作用,在 pH 增加 0~1 时, As、Cd 和 Cr 增加趋势不显著,即增加的较少,而 Hg、Ni 在 pH 增加 0~1 时,减少趋势显著,即减少的较多。由此可知复垦土壤 pH 增加在 0~1 个单位范围内,有利于改善土壤环境质量。建议在土壤酸化严重地区采取相应

措施适度提高 pH, 防止土壤酸化。

3.3.2 复垦土壤重金属含量与有机质变化间的量化关系 2015 年研究区土壤有机质最大值为 6.20%, 最小值为 0.81%, 平均值为 2.71%, 2016 年有机质最大值为 12.14%, 最小值为 1.43%, 平均值为

3.83%。结合图 3 有机质变化趋势, 将有机质变化量分成-2~0、0~1、1~2 和 2~3 等 4 个等级, 进一步探讨有机质变化与重金属变化间的量化关系 (如图 5)。



为直观反映重金属含量在不同有机质变化量间的关系, 以有机质变化-2~0、0~1、1~2、2~3 分别取 1、2、3、4 为横坐标 x , 相应重金属变化量为纵坐标 y , 拟合方程, 该方程仅反映二者之间的趋势

To reflect the relationship between the heavy metals in different organic change grades, taken the change of -2-0,0-1,1-2 and 2-3 as 1, 2, 3 and 4 (x), the variation of the heavy metals as the (y), the equation only reflects the relationship between the two indexes

图 5 不同有机质变化等级下土壤重金属含量变化关系

Figure 5 Variation of soil heavy metals under different organic matter levels

土壤中有有机质含量的高低, 控制着土壤中重金属的地球化学行为, 对土地生产力有着重要的作用。对正常土壤来讲, 随着土壤有机质的不断提高, 重金属含量有减少趋势。从重金属全量的角度考虑, 探究由 2015 至 2016 年表层土壤重金属与有机质变化量之间的关系。从图 5 可以看出, 当有机质减少-2~0, As 增加的较多, 但随着有机质的增加, As 的含量有所减少, 有机质增加 1~2 时, As 含量最少, 达到较好的效果。对 Cd 来说, 有机质减少会引起 Cd 提高, 而随着有机质的不断增加, Cd 也在不断的降低, 说明有机质的提升会对 Cd 引起强烈的变化。Cr 与有机质之间的关系复杂, 不同的有机质变化量导致 Cr 变化差异较大, 有机质减少-2~0 时 Cr 显著增加, 而有有机质增加 2~3 也引起 Cr 显著增加, 有机质提升 0~2 之间, Cr 含量相对较低, 这可能由于有机质对不同的重金属元素作用机制不同和 Cr 本身的性质特点, 以及复垦措施的影响使之二者关系复杂。而 Hg 含量整体减少, 并且 Hg 与正常土壤下有机质之间的变化关系类似, 随着有机质的不断升高, Hg 的含量就不断的降低, 拟合优度

R^2 达到 0.8909。Ni 的变化情况与 Hg 相同。综合分析, 可知有机质的改变对表层土壤重金属的变化可能具有一定的指示作用。在一定范围内, 有机质含量不断提高时, 土壤重金属含量减少趋势显著。分析 5 种重金属与有机质变化之间的量化关系, 结果表明, 当土壤有机质含量提升 2% 左右时, 利于改善复垦土壤质量。建议在后续治理中采取相应措施适度提高有机质含量, 以达到监测治理目的。

4 讨论与结论

研究区 5 种土壤重金属元素的极差普遍较大, 2016 年各元素极差范围明显比 2015 年增大。2016 年土壤重金属变异系数增加, Cd 的变异系数高达 1.04, 属于强变异, 其他元素为中等变异程度。

从 P_i 来看, 研究区 Cd、Ni 是主要污染因子。从 P_n 看, 2016 年 P_n 为 3.05, 重金属污染加重。从空间格局来看, 研究区土壤综合水平主要是 4 级、5 级, 尚无 1 级和 2 级。从点和区域角度充分说明 2016 年土壤重金属出现反弹现象, 污染明显加重。

复垦土壤重金属含量在时序上发生不同程度的

变动, As、Cd、Cr 在空间分布变化趋势上较为相似, 以整体增加为主, Cr 的变化最为强烈, 其突变方向不规律。随着时间的推移, 土壤 pH 减少, 反酸化加重, 但有机质含量却有明显的提升。

pH 与有机质的变化可能对重金属的变化具有一定的指示性作用。单位 pH 与有机质的改变量可能会带动重金属的变化。应合理调控复垦区土壤的酸碱度、有机质含量, 建议在土壤酸化、有机质含量较少地区采取适当措施, 以改善土壤环境质量, 达到治理目的。

参考文献:

- [1] 张鹏岩, 秦明周, 闫江虹, 等. 黄河下游滩区开封段土壤重金属空间分异规律[J]. 地理研究, 2013, 32(3): 421-430.
- [2] 黄兴星, 朱先芳, 唐磊, 等. 密云水库上游某铁矿区内土壤重金属含量及形态研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9): 1632-1639.
- [3] ELLWOOD M J, VAN DEN BERG C M G. Zinc speciation in the northeastern Atlantic Ocean[J]. Mar Chem, 2000, 68(4): 295-306.
- [4] OLATUNJI O S, OPELOLU B O, FATOKI O S, et al. Heavy metal concentration levels in selected arable agricultural soils in South Western Nigeria[J]. Int J Phys Sci, 2013, 8(11): 421-427.
- [5] ELBANA T A, RAMADAN M A, GABER H M, et al. Heavy metals accumulation and spatial distribution in long term wastewater irrigated soils[J]. J Environ Chem Eng, 2013, 1(4): 925-933.
- [6] 高军侠, 党宏斌, 郑敏, 等. 郑州市郊农田土壤重金属污染评价[J]. 中国农学通报, 2013(21): 116-120.
- [7] 李如忠, 潘成荣, 陈婧, 等. 铜陵市区表土与灰尘重金属污染健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2012, 32(12): 2261-2270.
- [8] 刘玉燕, 刘敏, 刘浩峰. 乌鲁木齐城市土壤中重金属含量与影响机制探讨[J]. 干旱区地理, 2007, 30(4): 552-556.
- [9] 周慧珍, 龚子同, LAMP J. 土壤空间变异性研究[J]. 土壤学报, 1996, 33(3): 232-241.
- [10] 郑袁明, 陈同斌, 陈煌, 等. 北京市近郊区土壤镍的空间结构及分布特征[J]. 地理学报, 2003, 58(3): 470-476.
- [11] 王学军, 席爽. 北京东郊污灌土壤重金属含量的克立格插值及重金属污染评价[J]. 中国环境科学, 1997(3): 225-228.
- [12] 张小敏, 张秀英, 钟太洋, 等. 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.
- [13] 张蓉, 谢贻兵, 花日茂, 等. 合肥及周边城市污水污泥重金属含量和农用潜在生态风险评价[J]. 安徽农业大学学报, 2012, 39(2): 128-133.
- [14] 王铁宇, 罗维, 吕永龙, 等. 官厅水库周边土壤重金属空间变异特征及风险分析[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 225-231.
- [15] 李良忠, 杨彦, 蔡慧敏, 等. 太湖流域某农业活动区农田土壤重金属污染的风险评价[J]. 中国环境科学, 2013(s1): 60-65.
- [16] 郑江, 张江丽, 于洪, 等. 乌鲁木齐市米东污灌区农田土壤重金属污染评价[J]. 干旱环境监测, 2012, 26(1): 17-21.
- [17] 姚艳娟, 常江. 和县有机蔬菜基地土壤重金属监测与评价[J]. 安徽农业大学学报, 2011, 38(3): 427-433.
- [18] 黄敏, 杨海舟, 余萃, 等. 武汉市土壤重金属积累特征及其污染评价[J]. 水土保持学报, 2010, 24(4): 135-139.
- [19] 杨基峰, 李文军, 周诗彪, 等. 常德市典型蔬菜生产基地重金属污染特征及风险评价[J]. 土壤通报, 2015, 46(2): 489-493.
- [20] 雷国建, 陈志良, 刘千钧, 等. 广州郊区土壤重金属污染程度及潜在生态危害评价[J]. 中国环境科学, 2013(s1): 49-53.
- [21] 海米提·依米提, 祖皮艳木·买买提, 李建涛, 等. 焉耆盆地土壤重金属的污染及潜在生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2014, 34(6): 1523-1530.
- [22] 李学德, 花日茂, 岳永德, 等. 合肥市蔬菜中铬、铅、镉和铜污染现状评价[J]. 安徽农业大学学报, 2004, 31(2): 143-147.
- [23] 国家环保局科技标准司. 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T17141-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [24] 环境保护部科技标准司. 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法: HJ 680-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [25] 环境保护部科技标准司. 土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法: HJ 780-2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [26] 王幼奇, 白一茹, 王建宇. 引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2714-2720.
- [27] 国家环境保护局科技标准司. 中华人民共和国国家标准土壤环境质量标准: GB15618-1995[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [28] 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. 环境科学, 2012, 33(2): 599-605.
- [29] 邵学新, 黄标, 赵永存, 等. 长江三角洲典型地区土壤中重金属的污染评价[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 218-221.
- [30] 樊新刚, 米文宝, 马振宁, 等. 宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1887-1894.
- [31] 朱文转, 夏北成, 江学顶. 惠州市土壤重金属污染景观空间格局特征研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(8): 885-891.
- [32] 钟巧, 王勇辉, 焦黎. 夏尔希里地区土壤重金属含量特征及空间变异分析[J]. 水土保持研究, 2016, 23(3): 360-365.
- [33] 张东, 张楚儿. 北河流域土壤重金属污染风险评价及影响因素分析[J]. 西南农业学报, 2015, 28(5): 2187-2193.