

基于 APCS-MLR 模型和 UNMIX 模型的 农田土重金属源解析

陈永贵¹, 邹 一^{1,2}, 贺 勇², 付 俊^{1,3}, 吴灿萍³

(1. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092; 2. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083;
3. 中国有色金属工业昆明勘察设计院有限公司, 云南 昆明 650051)

摘要: 为探明某堆浸场下游农田土壤重金属的空间分布特征、污染现状及来源, 共采集 0.2m 和 0.5m 深度 76 个采样点的 152 个土壤样本, 测定 Cu、Zn、Cr 等 8 种金属元素含量, 运用单因子污染指数法和内梅罗污染指数法评价其污染水平, 进而采用主成分分析、绝对主成分—多元线性回归 (APCS—MLR) 模型和 UNMIX 模型分别解析污染源, 并使用地统计学分析法进行验证。结果表明, 土壤中 Cr、Pb、As 和 Hg 的含量平均值超过云南省土壤背景值, 其中, As 含量高于背景值和筛选值的点位比例分别超过 90% 和 70%。UNMIX 模型解析结果显示重金属污染源主要有 4 个, 源 1 为矿业开发和交通源, 对 As 和 Pb 的贡献率分别为 65% 和 56%; 源 2 为农业活动源, 对 Cd 的贡献率为 91%; 源 3 为自然母质源, 对 Cu、Zn、Cr、Ni 的贡献率分别为 63%、61%、62% 和 55%; 源 4 为燃煤源, 对 Hg 的贡献率为 94%。APCS—MLR 模型解析结果与 UNMIX 模型基本一致, 但未单独识别出自然母质源。上述结果可为农田生态环境管理精准施策提供技术支撑, 为矿山污染防治及改善采矿工艺流程提供理论依据。

关键词: 重金属; 分布特征; 污染评价; 源解析; 堆浸场

中图分类号: X825

文献标志码: A

Analysis of Heavy Metal Sources in Farmland Soil Downstream of Heap Leaching Field Based on APCS-MLR Model and UNMIX Model.

CHEN Yonggui¹, ZOU Yi^{1,2}, HE Yong², FU Jun^{1,3}, WU Canping³

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Kunming Prospecting Design Institute of China Nonferrous Metals Industry

Co., Ltd., Kunming 650051, China)

Abstract: In order to explore the spatial distribution characteristics, pollution status and sources of heavy metals in farmland soil downstream of a heap leaching field, 152 soil samples were collected from 76 sampling points at 0.2 m and 0.5 m depths, and the contents of 8 metal elements such as Cu, Zn and Cr were determined. The pollution level was evaluated by single factor pollution index method and Nemerow pollution index method, and then the pollution sources were analyzed by principal component analysis, absolute principal component-multiple linear regression (APCS-MLR) model and UNMIX model, and verified by geostatistical analysis. The results showed that the average contents of Cr, Pb, As and Hg in the soil exceeded the soil background values in Yunnan Province, and the proportion of As content higher than the background value and the screening value exceeded 90% and 70%, respectively. The results of UNMIX model analysis showed that there were four main sources of heavy metal pollution. Source 1 is the mining development and traffic source, which contributed 65% and 56% to As and Pb, respectively. Source 2 is the source of agricultural activities, and the contribution rate to Cd was 91%. Source 3 is the natural source, and the contribution rates of Cu, Zn, Cr and Ni were 63%, 61%, 62% and 55%, respectively. Source 4 is the coal-fired source, which contributes 94% to Hg. The analytical results of APCS-MLR model were basically consistent with those of UNMIX model, but the natural parent material source was not identified alone. The above results can provide technical support for the precise implementation

收稿日期: 2023-04-17

基金项目: 云南省万人计划产业技术领军人才科技项目(云发改人事[2019]274号); 中铝国际工程股份有限公司重点科研项目(CJ2021JS-06)

第一作者: 陈永贵, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境工程地质和非饱和土力学。

E-mail: cyg@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

of farmland ecological environment management, and provide theoretical basis for mine pollution prevention and improvement of mining process.

Keywords: heavy metal; distribution characteristics; pollution assessment; source analyze; heap leaching field

近年来,我国对金属矿产资源开发的需求日渐增长,矿山开采强度随之增加,从而导致出现了一系列环境问题。在金属矿产资源开发过程中,废石尾渣、选矿废水、废气浮尘中的重金属元素成为主要污染源,引起矿区及周边农田土壤生态环境持续性遭到破坏^[1]。在“十四五”期间,生态文明建设作为国家重大战略,矿山生态修复问题得到高度重视,如何修复重金属污染土壤成为难以逃避的问题^[2]。受污土壤中重金属多为致癌或致突变性的毒重金属^[3],考虑到重金属具有毒性大、累积性、隐蔽性和长期性等特点,精准高效地确定土壤重金属污染源具有重要的现实意义,不仅可为延缓和治理重金属污染制定更适用的方案,而且能够提供更合理的源头消减与控制措施^[4]。

目前,对土壤重金属来源的研究主要包括源识别和源解析2种方法^[5]。源识别主要有地统计分析与多元统计分析,均可用于定性分辨污染源的类型^[6-7]。源解析中使用频率较高的绝对主成分-多元线性回归(APCS-MLR)模型和UNMIX模型,不仅能够区分出主要污染源的类型,更能定量解析每个污染源因子的贡献^[8]。张旺^[9]等使用APCS-MLR模型结合地统计学分析方法解析出了贵州喀斯特矿区周边水田土壤重金属来源,发现Cd、Cr、Cu和Ni的主要来源是自然源,Pb和Zn主要来源是工矿业和农业混合源,Hg和As主要来源是大气沉降与农业混合源。卢鑫^[10]等利用UNMIX模型对铅锌矿区周边农田土壤重金属进行源解析,结果显示工业活动污染源、燃煤和肥料施用的混合污染源、矿山开采及土壤母质的综合污染源作为主要污染源的贡献率分别达到16.32%、68.26%和15.42%。

APCS-MLR模型特点是,不但可以定量确定每个变量对每个源的载荷,还可以定量确定污染源对每种重金属的平均贡献量和在每个采样点的贡献量。UNMIX模型则具有污染物源解析结果可靠、操作简单,在源信息不足、或污染物浓度低于检出限时可进行自适应补偿等优势。但同UNMIX模型相

比,APCS-MLR模型计算过程中易出现负值,难以辨别相似的污染源^[11]。同样UNMIX模型因需要质量较高、缺失值较少的数据也存在一定的局限性^[12]。因此,常将受体模型和地统计学分析方法相结合,来增加土壤重金属源解析结果的可信度^[13]。考虑到土壤重金属污染在时空上的多变性,定性或者单种的源解析方法无法满足污染溯源的要求。

云南省某铜矿堆浸场是研究区的主要污染源,铜冶炼厂的土壤主要受到伴生矿As的污染^[14]。虽然该堆浸场底部采用PVC软垫防渗,表面覆盖大棚膜,但仍然存在硫酸铜料液泄漏及管道跑冒滴漏的可能性,潜在污染物主要为Cu、Pb、Zn、As等重金属和酸。为此,本文以堆浸场下游农田为研究区域,采用单因子污染指数法和内梅罗污染指数法对研究区土壤重金属污染程度进行分级评价,利用APCS-MLR模型和UNMIX模型对研究区Cu、Zn、Cr、Ni、Pb、Cd、As和Hg共8种土壤重金属进行来源解析,并结合空间分布特征验证2种模型的污染源结果的可靠性,以为该区域的重金属污染治理和土壤修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

研究场地包括生产区、铜矿堆浸区、生活区和下游农田区等4个部分(图1),其中东南堆浸区又包括新、老两个堆浸场,总面积约为16万m²,留存堆浸尾渣近375.73万t。分析表明,铜矿石中含有10多种金属元素,其中有用元素为Cu,伴生有益成份为Ag,有害成份As、Sb、S含量较低,主要化学成份见表1。

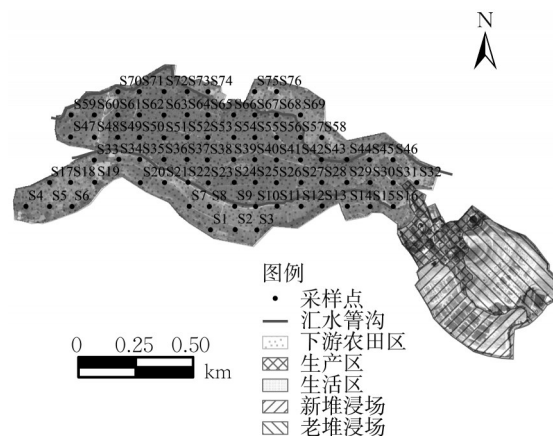


图1 土壤采样点分布图

Fig.1 Soil sampling point distribution map

表 1 矿石的主要化学成份

Tab.1 Chemical composition of ores

化学成份	Cu/%	Pb/%	Zn/%	As/%	Ag(g/t)
含量	1.24	0.066	0.015	0.279	11.98

湿法炼铜产生的铜矿堆浸渣一直堆存在新、老堆浸场内。北部老堆浸场长约 410m, 宽约 330m, 堆矿表面积为 9.05 万 m², 共堆矿 146.21 万 m³; 南部新堆浸场长约 480m, 宽约 140m, 堆矿表面积为 6.68 万 m², 共堆矿 88.62 万 m³。两堆浸场之间有道路相隔, 矿渣堆浸场东部及南部有公路通过。研究区内地势总体东高西低, 山脉多为近南北走向。堆浸场周围无大的地表水系统, 溪沟及地下水露头较多, 流量小, 汇水面积约为 0.295km²。堆浸场植被发育, 雨季时降雨部分被植被及土壤吸收, 部分以地表径流形式沿斜坡排泄到南北两条汇水管道内; 随雨季结束, 地表径流逐渐消失, 旱季时汇水管道干涸。堆浸场场地库岸为斜坡, 岩体透水性自表层往下逐渐下降, 弱风化~未风化泥岩为相对隔水地层。堆浸场地下水自坡顶向坡脚径流, 汇聚到沟底后由东南向西北径流, 邻谷渗漏可能性小。

根据《建设用地污染状况调查技术导则》(HJ25.1—2019), 采用判断布点法在堆浸场下游农田进行取样, 平均土壤布点密度为 100m×100m, 共设置 76 个采样点位(图 1)。采样过程中, 通过手持式 GPS 定位, 利用柱状土壤采样机分别在 0.2m 和 0.5m 深处采取土样, 采样过程中防止交叉污染, 做好记录。共收集 152 份土壤样本, 每件样本重约 1kg, 用自封袋装封好后贴上标签, 注明编号、日期等信息。土壤样本自然风干后, 剔除杂物、过筛后备用。

1.2 土壤样品处理与分析方法

土壤样品测试指标包括 Cu、Zn、Cr、Ni、Pb、Cd、As、Hg 含量和 pH 值。采用火焰炉原子吸收光谱法 (FAAS) 测定 Cu、Zn、Cr 和 Ni 的含量, 采用石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 测定 Pb 和 Cd 的含量, 采用原子荧光光谱法 (AFS) 测定 As 和 Hg 的含量; 8 种元素方法检出限分别为 1mg·kg⁻¹、0.5mg·kg⁻¹、5mg·kg⁻¹、5mg·kg⁻¹、0.1mg·kg⁻¹、0.01mg·kg⁻¹、0.01mg·kg⁻¹ 和 0.002mg·kg⁻¹。采用 pH 计测定 pH 值。

1.3 重金属污染评价

为确定堆浸场下游农田区土壤重金属污染程度, 采用单因子污染指数法评价各单一重金属污染程度, 采用内梅罗污染指数法评价多种重金属元素

综合污染程度。

1.3.1 单因子污染指数法

单因子污染指数法, 是通过土体中单项重金属浓度的实测值与评价标准值的比值, 来判断其污染程度。计算如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中: P_i 表示土壤中重金属污染物 i 的单因子污染指数; C_i 指污染物 i 的实测值, mg·kg⁻¹; S_i 指污染物 i 的评价标准值, 参照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618—2018) 中其他农用地筛选值, mg·kg⁻¹, 见表 2。

表 2 GB15618—2018 标准中其他农用地土壤污染风险筛选值

Tab.2 Soil pollution risk screening values of other agricultural land in GB15618—2018 standard

重金属元素	风险筛选值/(mg·kg ⁻¹)		
	pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5
Cu	50	50	100
Zn	200	200	250
Cr	150	150	200
Ni	60	70	100
Pb	70	90	120
Cd	0.3	0.3	0.3
As	40	40	30
Hg	1.3	1.8	2.4

1.3.2 内梅罗污染指数法

内梅罗污染指数法^[15]兼顾重金属污染物的极大值和平均值, 重点揭示高含量重金属对土壤质量的影响, 能够消除平均作用削弱重金属权重的影响。某一区域内内梅罗综合污染指数的计算公式如下:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{\text{max}}^2 + P_{\text{ave}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P_{max} 代表所有重金属元素单因子污染指数中的最大值; P_{ave} 为各个重金属单因子污染指数的平均值。单因子污染指数分级标准和内梅罗综合污染指数分级标准详见表 3。

1.4 空间分析

使用逆距离加权插值法对 76 个采样点 0.2m 深度和 0.5m 深度土壤的 4 种重金属含量的空间分布趋势进行插值。逆距离加权插值法 (IDW) 原理是计算待插数据点局部相邻区域内全部已知离散数据点属性值的加权平均值, 从而能够准确或圆滑地插值, 其中权的数值与待插数据点的相邻区域内已知离散数据点之间的距离有关, 是距离 k 次方的倒数 ($0 \leq k \leq 2, k$ 一般取 2)。计算如下:

表3 单因子污染指数(P_i)分级标准^[16]和内梅罗综合污染指数($P_{\text{综}}$)分级标准^[17]

Tab.3 Classification standard of single factor pollution index and Nemerow pollution index method

单因子污染指数(P_i)	污染等级	综合污染指数($P_{\text{综}}$)	污染等级
$P_i \leq 1$	I(无污染)	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	I(安全)
$1 < P_i \leq 2$	II(轻度污染)	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1$	II(警戒级)
$2 < P_i \leq 3$	III(轻度污染)	$1 < P_{\text{综}} \leq 2$	III(轻度污染)
$3 < P_i \leq 5$	IV(中度污染)	$2 < P_{\text{综}} \leq 3$	IV(中度污染)
$P_i > 5$	V(重污染)	$P_{\text{综}} > 3$	V(重污染)

$$Z_{x,y} = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i d - \beta_{x,y,i}}{\sum_{i=1}^n d - \beta_{x,y,i}} \quad (3)$$

式中: $Z_{x,y}$ 为要插值的点; Z_i 表示采样点含量的控制值, d 表示采样点与控制点之间的距离。

1.5 APCS-MLR模型

绝对主成分-多元线性回归(APCS-MLR)模型是利用主成分分析获取绝对主成分因子得分(A),再将 A 作为自变量,各重金属含量为因变量进行多元线性回归分析,计算出不同污染源贡献率。首先,对各重金属含量数据标准化:

$$Z_{ij} = \frac{C_{ij} - \bar{C}_j}{\delta_j} \quad (4)$$

接着,引入一个重金属浓度为0的人为样本,计算各重金属0浓度样本的因子分数:

$$Z_{j0} = \frac{0 - \bar{C}_j}{\delta_j} = -\frac{\bar{C}_j}{\delta_j} \quad (5)$$

最后,由主因子得分减去0浓度样本因子分数得到每个样本的 A :将 A 作为自变量,各重金属含量为因变量进行多元线性回归分析,利用回归系数计算各污染源对重金属的贡献量,即

$$C_j = b_{j0} + \sum_{p=1}^p (b_{pj} \times A_p) \quad (6)$$

式中: Z_{ij} 为第 i 个样本中 j 种重金属含量标准化值; C_{ij} 为第 i 个样本中 j 种重金属含量; $\bar{C}_j$ 为 j 种重金属平均含量; δ_j 为 j 种重金属标准偏差; Z_{i0} 为重金属元素 i 的0浓度样本; $\bar{C}_j$ 为 j 种重金属平均含量; b_{j0} 为 j 中重金属多元回归的常数项, b_{pj} 为污染源 p 对 j 种重金属的回归系数, A_p 是绝对主成分因子得分, p 为因子个数。

1.6 UNMIX模型

UNMIX模型是一种适用于解决混合问题的数学模型,受体点被认为是未知源组分的线性组合,这些来源对每个样本都贡献了一个未知的数量。该模

型假定来源的构成和贡献都是正的。利用特定物种选择的浓度数据估计每个样本的源个数、源组成以及源对该样本的贡献,即 m 个源的 N 个土壤样品中, n 个被分析的物种中的某一物种 j 的浓度可以表示为

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^m U_{jk} D_{ik} + S \quad (7)$$

式中, C_{ij} 代表第 i 个样品中第 j 个物种的浓度; U_{jk} 代表第 j 个物种在源 k 中的质量分数,表示源组成; D_{ik} 代表源 k 在第 i 个样品中的总量,视为源贡献率; S 代表各个源组成的标准偏差。

将数据导入UNMIX软件分析之前,剔除了8种元素、152个采样点中的23个异常值,对数据进行离差标准化,使数据量纲为1且数值在0~1之间。计算各采样点中所有元素含量总和,记为total,并单独为一物种。离差标准化公式表示为

$$X_k = \frac{X_i - \text{Min}X_i}{\text{Max}X_i - \text{Min}X_i} \quad (8)$$

式中: $X_k(k=1, \dots, m)$ 为标准化值; X_i 为样品实测含量值; $\text{Min}X_i$ 为最小含量值; $\text{Max}X_i$ 为最大含量值。

模型解析出的源成分谱应满足以下要求:①模型推荐 $\text{Min } R^2 > 0.8$,以保证源贡献的拟合值和测量值间的相关性较好; R^2 为物种浓度计算值与测量值间的相关系数。②模型推荐 $\text{Min}(\text{Sig}/\text{Noise}) > 2$,否则该模型无法接受分析结果,需重新计算; Sig/Noise 为信噪比^[18]。

1.7 数据处理

利用Excel 2019对土壤重金属含量、单因子污染指数法、内梅罗污染指数法进行统计和计算,利用ArcGIS 10.7绘制采样点分布图和插值图来展示土壤采样点和重金属的分布,利用Origin 2018绘制污染评价结果图。土壤重金属主成分分析和APCS-MLR模型由SPSS 25.0完成,土壤重金属源解析由软件EPA UNMIX 6.0完成。

2 结果与分析

2.1 下游农田土壤重金属含量状况

堆浸场下游农田区土壤重金属元素含量统计见表4。结果显示,土壤重金属含量平均值在0.2m深度为: $\text{Cr}(78.91\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{Zn}(59.02\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{As}(55.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{Pb}(43.80\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{Cu}(37.03\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{Ni}(29.63\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{Cd}(0.10\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{Hg}(0.09\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$;在0.5m深度为: $\text{Cr}(84.03\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{Zn}(63.41\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) > \text{As}$

(62.74mg·kg⁻¹) > Pb (45.38mg·kg⁻¹) > Cu (34.88mg·kg⁻¹) > Ni (32.08mg·kg⁻¹) > Hg (0.09mg·kg⁻¹) > Cd (0.05mg·kg⁻¹)。其中 Cr、Zn 和 As 的含量均位列前三,约占全部重金属总含量的 65%。Cu、Zn、Ni 和 Cd 的平均值都比本省土壤背景值低。Cr、Pb、As 和 Hg 的平均值分别是本省土壤背景值的 1.25、1.10、3.22 和 1.5 倍,其点位超标率分

别为 63.16%、54.61%、95.39% 和 77.63%,均超过 50%。其他 4 种元素也均有不同程度超标,这些结果表明,堆浸场下游农田土壤中的重金属具有一定程度的富集。除 As 以外,其他重金属的平均值均小于 GB15618—2018 标准中的其他农用地筛选值。Zn、Ni 和 Hg 所有点位的含量均小于筛选值。

表 4 下游农田区土壤 pH 和重金属含量描述 (n=152)

Tab.4 Description of pH and soil heavy metal content in downstream farmland area (n=152)

深度	元素	含量范围/ (mg·kg ⁻¹)	中值/ (mg·kg ⁻¹)	平均值±标准差/ (mg·kg ⁻¹)	变异系数	省背景值/ (mg·kg ⁻¹)	点位背景值 超标率/%	点位筛选值 超标率/%
0.2m	pH	4.11~6.73	4.98	5.09±0.47	0.09	—	—	—
	Cu	18.00~190.00	34.00	37.03±20.96	0.57	46.30	14.47	7.89
	Zn	22.50~145.00	58.05	59.02±17.75	0.30	89.70	5.26	0.00
	Cr	8.00~163.00	79.50	78.91±33.49	0.42	65.20	61.84	2.63
	Ni	5.00~55.00	29.50	29.63±12.92	0.44	42.50	18.42	0.00
	Pb	11.30~94.30	41.70	43.80±13.74	0.31	40.60	51.32	2.63
	Cd	0.01~2.60	0.04	0.10±0.31	3.02	0.22	5.26	2.63
	As	6.99~163.00	55.10	55.86±24.18	0.43	18.40	96.05	73.68
	Hg	0.02~0.32	0.09	0.09±0.04	0.46	0.06	77.63	0.00
0.5m	pH	4.13~7.37	5.07	5.20±0.64	0.12	—	—	—
	Cu	18.00~63.00	35.00	34.88±10.85	0.31	46.30	13.16	1.32
	Zn	29.70~159.00	59.35	63.41±23.33	0.37	89.70	7.89	0.00
	Cr	21.00~165.00	85.50	84.03±33.51	0.40	65.20	64.47	1.32
	Ni	9.00~57.00	31.50	32.08±13.38	0.42	42.50	28.95	0.00
	Pb	17.30~128.00	42.80	45.38±14.84	0.33	40.60	57.89	1.32
	Cd	0.01~0.18	0.04	0.05±0.04	0.77	0.22	0	0.00
	As	3.86~178.00	58.40	62.74±31.94	0.51	18.40	94.74	76.32
	Hg	0.02~0.23	0.10	0.09±0.04	0.44	0.06	77.63	0.00

除 0.2m 的 Cd 元素表现为异常强变异以外,其他重金属在 0.2m 和 0.5m 深度均为中等强度变异^[19],Cd 可能是受到种植中农药的使用和矿业活动等外界因素的干扰^[20-21]。同时,各重金属变异系数均大于 0.1,说明 8 种重金属比较离散,分布均匀性差,不同点位重金属含量区别较大,下游农田区重金属含量受人为等随机性因素影响的作用明显^[22]。

2.2 污染评价结果

2.2.1 单因子污染指数法评价结果

重金属单因子污染指数(P_i)见图 2,其平均值在 0.2m 深度为:As(1.40)>Cu(0.73)>Pb(0.59)>Cr(0.52)>Ni(0.48)>Cd(0.31)>Zn(0.29)>Hg(0.07);在 0.5m 深度为:As(1.63)>Cu(0.66)>Pb(0.59)>Cr(0.54)>Ni(0.50)>Zn(0.31)>Cd(0.15)>Hg(0.09)。其中,As 表现为轻微污染等级,而且 152 份样品中共有 5.26% 被 As 重度污染;其他重金属均属于无污染等级,在大多数土壤样本中是无一轻微污染水平,如 Zn、Ni 和 Hg 的所有样本都处于无污染水平,Cr、Pb 和 Cd 的所有样本都处于无-轻微污染水平。

2.2.2 内梅罗污染指数法评价结果

研究区各点位内梅罗综合污染指数等级分布见图 3。结果表明,下游农田区内梅罗综合污染指数在 0.31~6.32 之间,在浅层土和深层土的平均值为 1.14 和 1.24。浅层土的东北区域内梅罗综合污染指数比较大,处于中度—重度污染水平。深层土重金属中度污染范围与浅层土相比较略有扩大,且增加了几个重度污染的点状区域。

2.3 土壤重金属污染源解析

2.3.1 主成分分析

通过 SPSS 25.0 软件对重金属初始浓度数据运行 KMO 检验和 Bartlett 球形检验,KMO 为 0.654,显著性 P 为 0 小于 0.05,表明初始浓度数据满足因子分析要求^[23]。经最大正交旋转后,截取其中提取载荷平方和比 1 大的 3 个主成分推断重金属的污染源,前 3 个主成分累计方差高达 79.27%,足够代表数据所包含的信息。重金属的方差累积贡献率、主成分矩阵提取载荷和经旋转后的载荷分别见表 5。

第一主成分(PC1)、第二主成分(PC2)和第三主成分(PC3)的方差贡献率分别为 38.714%、

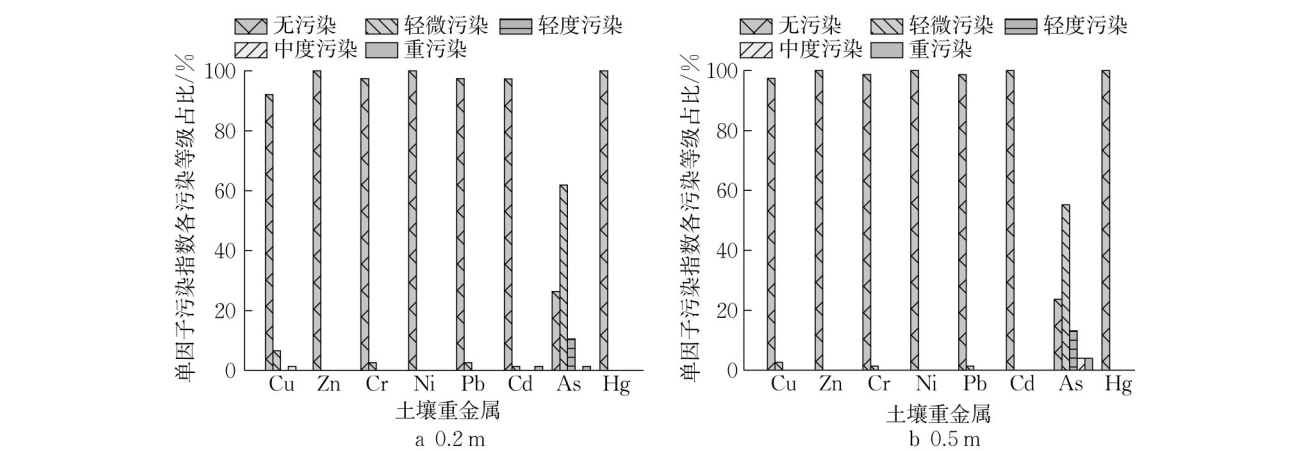


图2 土壤重金属单因子污染指数

Fig.2 Single factor pollution index of soil heavy metals

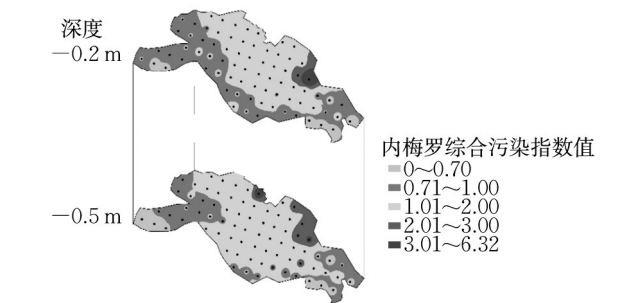


图3 内梅罗综合污染指数值($P_{综}$)在表深层土壤空间分布

Fig.3 Spatial distribution of Nemerow comprehensive pollution index of heavy metals in surface and deep soil

23.366%和17.192%。一般把成分载荷分为强载

荷(>0.75)、中等载荷($0.5\sim0.75$)和弱载荷($0.3\sim0.5$)3个等级^[24]。在PC1中,Zn、Cr、Ni、Pb和As的正载荷值较大,依次为0.843、0.913、0.844、0.477和0.642,其中,As为中等载荷,Pb为弱载荷。此外,Pb第二主成分正载荷系数为0.277,仅略低于第一主成分正载荷系数,说明Pb受第一主成分和第二主成分的共同影响。Zn、Cr和Ni均为强载荷,且3种重金属均处于无污染状态。在PC2中,Cu和Cd的正载荷值较大,依次为0.870和0.968,均为强载荷,证实Cu和Cd具有同种污染源。在PC3中,仅有重金属Hg正载荷值较大,Pb的负载荷值较大,两者分别为0.835和-0.658,说明Hg和Pb的来源不一样。

表5 APCS-MLR模型主成分分解及成分矩阵

Tab.5 Principal factor solution and component matrix of APCS-MLR model

成分	提取载荷平方和			旋转载荷平方和			旋转后成分矩阵							
	总计	方差/%	累计方差/%	总计	方差/%	累计方差/%	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd	As	Hg
PC1	3.525	44.064	44.064	3.097	38.714	38.714	0.426	0.843	0.913	0.844	0.477	-0.056	0.642	0.131
PC2	1.572	19.645	63.708	1.869	23.366	62.079	0.870	0.267	0.139	-0.009	0.277	0.968	0.048	0.077
PC3	1.245	15.564	79.272	1.375	17.192	79.272	0.039	-0.185	0.098	0.399	-0.658	-0.066	-0.191	0.835

2.3.2 基于APCS—MLR模型的重金属源解析

在主成分分析的基础上,采用APCS-MLR模型对土壤重金属来源贡献进行分析,结果见表6。其中E/O为重金属的预测值比实测值,除As元素线性回归可决系数(R^2)为0.451外,其余重金属元素的 R^2 均大于0.7,分析中所有重金属元素的预测值/实测值(E/O)均为1,表明该模型分析结果可靠。

Cu、Zn、Cr、Ni、Pb和As以成分1的贡献率为主,成分1对这6种元素的贡献率分别为62.15%、88.30%、94.00%、91.67%、70.23%和92.84%。Cu、Zn、Cr和Ni经单因子污染指数法均被评价为无

污染水平。除Cr以外,其余3种元素平均值均小于本省土壤背景值,说明受外界影响较小,可初步判定这4种重金属主要来源为自然源。土壤中Pb主要源于交通运输,矿产资源开采过程中汽车轮胎磨损及中型机械设备排放的尾气随大气沉降或者空气粉尘吸附进入土壤,致使Pb在土壤中积累^[25]。土壤中As本底来源是成土母质,土壤在长期发展成土母质会出现富集现象,且含量不会超过 $15\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[26],而研究区As平均含量远超 $15\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,且95.39%采样点As含量超过背景值,说明受外界因素影响较大。作为铜矿伴生成分的As,通过地表径流等途径

表6 土壤重金属污染APCS-MLR模型源解析结果

Tab.6 Source apportionment results of APCS-MLR model for soil heavy metal pollution

重金属	成分1/%	成分2/%	成分3/%	预测值/实测值	预测值(E)	实测值(O)	R ²
Cu	62.15	36.80	1.05	1.00	35.95	35.95	0.940
Zn	88.30	8.11	3.60	1.00	61.21	61.21	0.816
Cr	94.00	4.13	1.87	1.00	81.47	81.47	0.861
Ni	91.67	0.29	8.03	1.00	30.86	30.86	0.871
Pb	70.23	11.80	17.97	1.00	44.59	44.59	0.738
Cd	16.10	80.42	3.49	1.00	0.07	0.07	0.944
As	92.84	2.02	5.14	1.00	59.30	59.30	0.451
Hg	44.89	6.50	48.61	1.00	0.09	0.09	0.721

进入周围土壤,由此造成农业土壤中As污染有过多次报道^[27]。故成分1主要为自然源、交通源和矿业开采的混合源。

成分2是Cd的主要来源,贡献率分别为80.42%,Cd是典型的人为源重金属,容易在土壤中积累,具备强生物毒性。农田中Cd积累常与农业活动中农药化肥使用、塑料薄膜覆盖以及污水灌溉有关^[28]。在农作活动中大量使用含Cd农药和劣质化肥将导致大量Cd在土壤中累积。故推断Cd主要受农业活动影响。

成分3中Hg的贡献率最高,为48.61%,代表生活污染对土壤的影响。研究表明Hg元素主要来源途径为煤炭燃烧^[29],煤燃烧过程中Hg呈气体状态释放出来,扩散到大气后随着温度降低又回落到土壤中^[30],故Hg的主要来源是燃煤源。

根据APCS-MLR模型计算得到不同污染源对重金属元素的平均贡献率结果见图4。分析结果得到了3个成分:成分1(自然源、交通源、矿业开采的复合源:70.02%)、成分2(农业活动源:18.76%)、成分3(生活源:11.22%),分析结果表明研究区农田土壤重金属污染受人类活动影响较大。

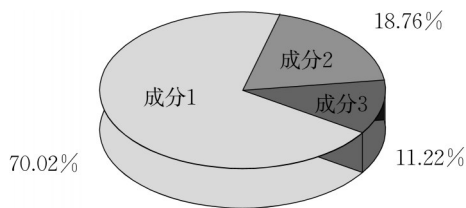


图4 土壤APCS-MLR模型解析各源平均贡献率

Fig.4 The average contribution rate of each source was analyzed by soil APCS-MLR model

2.3.3 基于UNMIX模型的土壤重金属源解析

利用UNMIX 6.0软件,将8种重金属的元素浓度均作为初始物种,将浓度和(total)作为模型输入组分的总物种和标准物种,得出经数据处理后的129个土壤样品8种重金属元素在可解析的多个源中的

含量分配情况。其中4个源的Min $R=0.93$,代表93%的物种方差可由该模型解释,大于系统要求的最小值(Min $R>0.8$);最小信噪比Min Sig/Noise=2.38,大于系统要求的最低值(Min Sig/Noise >2),由此可知这4个源得出的解析结果是可信的。

由表7可知,UNMIX解析出土壤重金属的4个主要来源。在源1的源成分谱中Pb和As元素含量较高,同时也高于其余两个源,表明源1对Pb和As元素含量贡献占主导作用。由表3可得出下游农田区As的平均值为 $59.30\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,为本省背景值($18.40\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的3倍以上。按照环境影响评价报告表要求,公司生产废水不外排,且整改完成后,目前选冶厂场地范围内实现了较为完善的清污分流,雨污分流,新、老堆浸场表面大棚膜覆盖,剩余料液喷淋循环、料液有效贮存等措施,如果管理和维修、更换及时到位的话,短期内可避免料液外泄,但目前场地内各个料液贮存池雨季已接近满负荷,如果遇到不可抗拒的因素,如地震、暴风雨、洪水、地质灾害或者因管理不到位,未能发现或及时修复破损覆盖膜等情况,造成污染物外泄的可能性还是很大,仍然存在较大的污染隐患。在不考虑背景因素前提下,农田位于堆浸场下游,超标的As污染物主要以铜矿堆浸体渗透和使用受污染的管沟水进行灌溉两种途径进入到农田土壤中。而Pb是交通活动污染的主要标志之一,所以源1应该是矿业开发和交通活动混合源。

在源2的源成分谱中,Cd含量高于其他元素,表明源2主要对Cd有贡献。Cd变异系数较大,说明Cd浓度主要受到人类活动干扰。除此之外,肥料中普遍含有各种重金属元素,尤其是Cd质量浓度较高,磷肥和复合肥中Cd平均含量一般为 $0.18\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[31],并且Cd会随着农作时间增加而逐渐富集。由此,可推断源2为农业活动源。

在源3的源成分谱中,Cu、Zn、Cr和Ni含量很高,表明源3对这些金属有着重要贡献。Cu、Zn、Cr

表 7 土壤重金属四源源成分谱

Tab.7 Four source composition spectrum of soil heavy metals

元素	源 1	源 2	源 3	源 4
Cu	−0.001	0.066	0.275	0.025
Zn	0.189	0.072	0.191	−0.087
Cr	0.146	0.130	0.275	0.161
Ni	0.032 2	0.124	0.258	0.434
Pb	0.291	0.017 9	0.135	−0.106
Cd	−0.005	0.274	0.003	−0.007
As	0.351	−0.047	0.112	−0.044
Hg	−0.003 29	0.154	−0.041	0.624
总和	0.631	0.109	1.060	0.441

和Ni含量高于筛选值的点位率均不超过10%;除Cr外,Cu、Zn和Ni含量高于背景值的点位率均不超过30%,经单因子污染指数法评价为无污染水平,说明对农作物生长或生态环境的风险低。因此可以推断,Cu、Zn、Cr和Ni应该是主要受自然母质源。

在源4的源成分谱中,重金属元素中Hg的含量最高,远高于其他3个来源,说明源4对Hg含量起主导作用,因此,源4被认为是Hg的主要来源。农田中Hg主要受面源污染的影响,主要来源于大气沉降,工业厂区废气是大气沉降的重要来源。燃煤是我国最大的人为Hg释放源之一,下游农田区西南部有一农村,部分农户以煤做主要燃料,且全年多为西南风,释放的汞蒸汽进入大气,再通过大气沉降迁移到土体中,会导致下游农田区西南部Hg浓度增高。故源4为化石燃烧排放源。

从各金属元素角度看,源贡献如图5所示,从Pb和As的源贡献来看,具有相似的源组成和比例,表明它们是同源污染物。对As来说,源1的贡献最大,占65%,源2的贡献次之,占35%;对Pb来说,源1的贡献最大,占56%,源2的贡献次之,占43%。在Cd的源贡献中,源2贡献最大,占91%。在Cu、Zn、Cr和Ni的源贡献来看,源3对重金属元素的贡献最大,分别占比为63%,61%、62%和55%,因此Cu、Zn、Cr和Ni的贡献来源是源3。源4对Hg的贡献占94%,是唯一贡献来源,其他来源可忽略不计(源2仅有6%)。

源1、源2、源4代表人类活动污染源,占53%,源3代表自然母质源,占47%。源4作为Hg元素的单一污染源,与源1综合性污染源贡献量相近。综上,该研究区的污染情况多受人类活动影响。

各采样点对4个污染源贡献值情况见图6。在对重金属含量超标情况(以本省背景值为比较标准)、污染评价结果和源解析结果进行分析后,选取

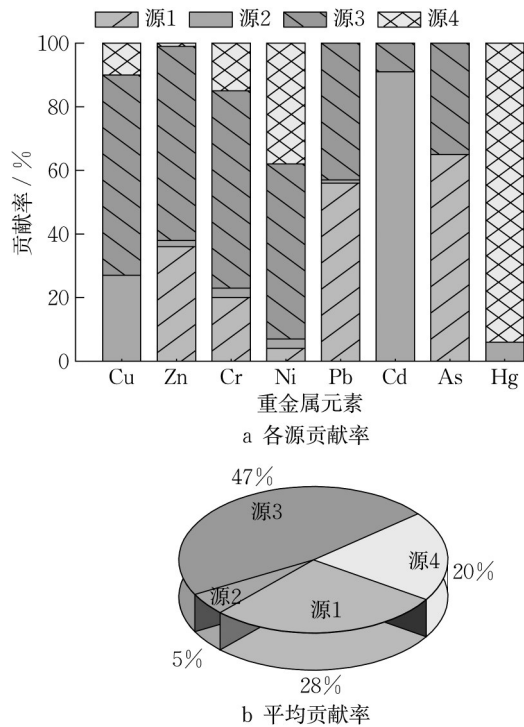


图5 UNMIX模型源解析

Fig.5 UNMIX model source analysis

0.2m深度,源1中S29、S31、S57、S58和S69采样点对该源的贡献较大,这些采样点主要集中在研究区东北部,且集中在北部汇水管沟两侧,该区域有一条小路通过。在0.5m深度,S7~S11、S21、S28、S31、S57、S58、S74、S76采样点对该源的贡献较大,以上采样点主要集中在南北两条汇水管沟两侧。进一步验证源1是矿业开发和交通混合源。

在0.2m深度,源2中仅S58采样点对该源的贡献较大,可能是受S58点位处重金属Cd浓度明显高于其余点位的影响。而在0.5m深度,各采样点对源2的贡献较均匀且偏小。进一步验证Cd主要是受源2影响。

0.2m深度的S26、S65、S70、S72、S75和S76采样点以及0.5m深度的S47、S61、S63、S69、S70、S74~S76对源3的贡献较大,这些采样点较为均匀地分布在研究区,北部稍密集。与其他3种污染源相比,源3的贡献值大部分高于同点位其他源的贡献值。进一步说明源3是自然母质源。

源4中除0.2m深度的S53采样点和0.5m深度的S27对该源的贡献偏大,0.2m深度S58对该源的贡献偏小,其余采样点对源4的贡献值相差较小。

2.4 土壤中污染严重的4种重金属空间分布情况

Cr、Pb、As和Hg共4种重金属进行地统计分析,从而验证APCS-MLR模型和UNMIX模型解析结果的准确性。

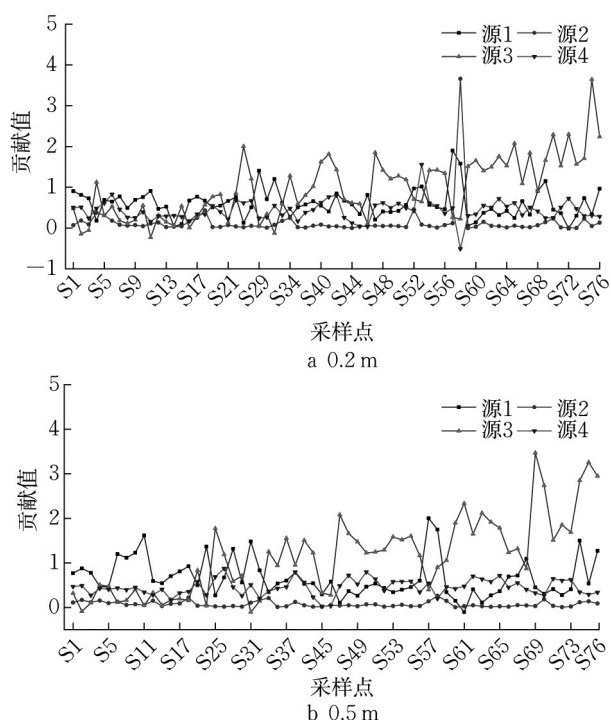


图6 各采样点对不同污染源的贡献

Fig.6 Contribution of each sampling point to different pollution sources

利用ArcGIS 10.7软件中Geostatistical Analyst工具对0.2m和0.5m深度土壤重金属含量运行逆距离加权插值,最终绘制出下游农田区0.2m深度和0.5m深度4种重金属含量分布情况,如图7所示。

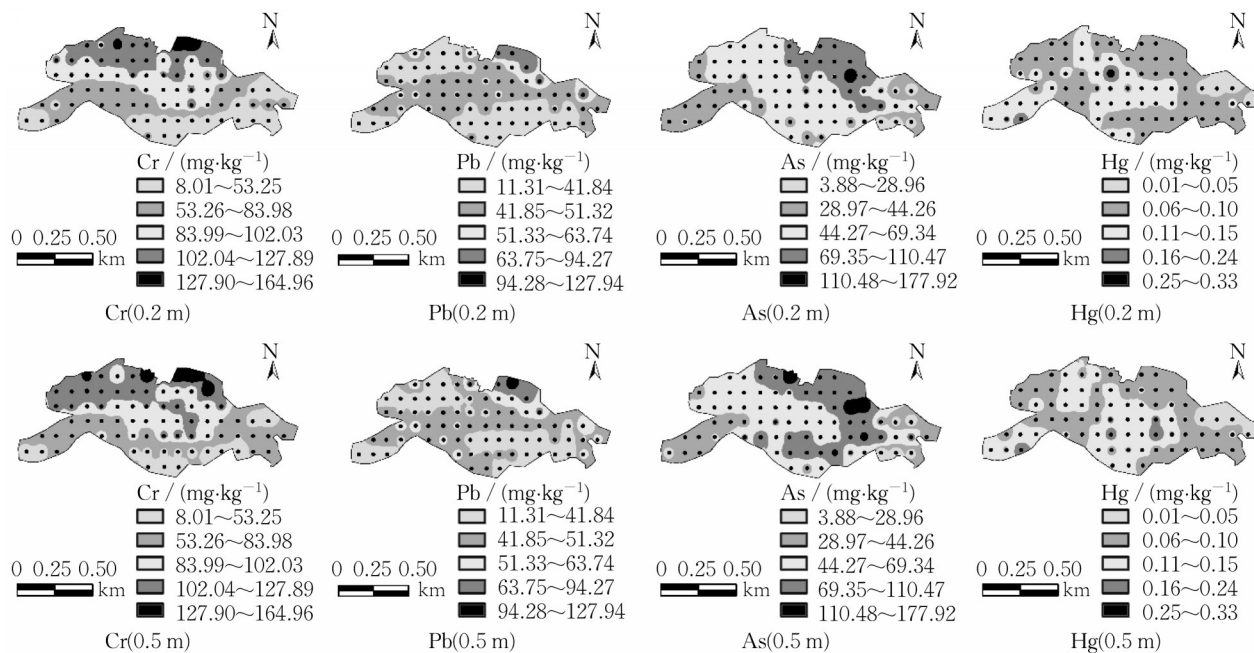


图7 0.2m和0.5m深度4种重金属含量分布

Fig.7 Distribution of four heavy metals in 0.2m and 0.5m

从图7可知,Cr在浅、深层土壤的空间分布具有极大的相似性,呈现出由北向南浓度逐渐递减的总趋势,Cr的高值区域随着深度增加而扩大。仅研究区北部有小范围Cr含量超过筛选值,该元素污染风险低,进一步证实Cr来源于自然母质源。

Pb在浅、深层土壤的分布情况基本一致,高值区域主要集中于研究区东北部,约有一半区域Pb含量超过本省背景值。考虑到农田东北部有一条小路穿过,进一步说明源1是包含交通源的混合源。

As含量高于本省背景值的点位约占整个区域的三分之二,高值在浅层土壤中多出现在下游农田区的东北部,在深层土壤中主要出现在南北两条汇水管道附近。与浅层土壤相比,南侧汇水管道附近点位的As可能经由淋滤作用积累在了更深层土壤。综上,进一步说明了源1是包含矿业开发源的混合源。

Hg的最高值点位分布表现出分散性,多呈点状出现在下游农田区的西部和中部,约是本省背景值的2.67~4倍。下游农田西部和中部区域Hg含量大于本省背景值,东南部Hg含量则相对较低。Hg含量为 $0.11\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 0.15\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的范围随深度增加略有增大。现场考察发现,研究区西南方向有一村落,居民常年燃煤取暖,产生的粉尘随西南风吹至研究区西部和中部,进一步验证了源4是燃煤源。

3 结论

(1)该堆浸场下游农田区域土壤中Cr、Pb、As和Hg均高于云南省土壤背景值。所有重金属的变异系数均大于0.1,其中Cd在浅层土壤的变异系数大于1,受人为活动干扰较明显。

(2)单因子污染指数评价结果表明除As是轻微污染等级以外,其他重金属均是无污染等级。内梅罗污染指数评价结果显示,下游农田区整体处于轻微污染等级,污染指数高值主要出现在东北区域。

(3)主成分分析共提取了3个主成分,累计方差贡献为79.27%,APCS-MLR模型中识别出自然源、交通源、矿业开采的复合源、农业活动源以及生活源3个源。

(4)UNMIX模型相较APCS-MLR模型进一步识别出了自然母质源影响。使用逆距离加权插值法模拟了Cr、Pb、As和Hg浓度分布,验证了APCS-MLR模型和UNMIX模型解析结果,发现受体模型和ArcGIS空间分析相结合可以全面解析土壤重金属来源。

(5)本文联合采用APCS-MLR模型和UNMIX模型解析农田土壤重金属来源,并利用地统计分析法进行验证得到的源解析结果准确可靠,解决了运用单一模型进行分析的局限性,对类似污染场地的污染源解析与工程治理具有借鉴意义。

作者贡献声明:

陈永贵:技术负责与论文修改;

邹一:数据处理与论文撰写;

贺勇:数据分析与方案指导;

付俊:现场调查与测试分析;

吴灿萍:现场调查与数据收集。

参考文献:

- [1] 王显伟,徐友宁,杨敏,等.国内外矿山土壤重金属污染风险评估方法综述[J].中国矿业,2009,18(10):54.
WANG Xianwei, XU Youning, YANG Ming, *et al.* Review on risk assessment methods for soil heavy metal contamination in mines at home and abroad [J]. China Mining Magazine, 2009, 18(10): 54.
- [2] 朱文武. 矿山重金属污染土壤修复研究[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(1): 143.
ZHU Wu. Remediation of heavy metal contaminated soil in mines [J]. Comprehensive utilization of resources in China, 2022, 40(1): 143.
- [3] 尚卫,薛智凤,艾昊,等.土壤中重金属污染研究进展[J].农业与技术, 2022, 42(21): 81.
- SHANG Wei, XUE Zhifeng, AI Hao, *et al.* Research progress on heavy metal pollution in soil [J]. Agriculture and Technology, 2022, 42 (21): 81.
- [4] 国务院. 国务院关于印发土壤污染防治行动计划的通知[EB/OL]. [2023-02-09] https://www.gov.cn/zhengce/content/2016-05/31/content_5078377.htm.
The Central People's Government of the People's Republic of China. Notice on issuing the action plan for soil pollution prevention and control [EB/OL]. [2023-02-09]. https://www.gov.cn/zhengce/content/2016-05/31/content_5078377.htm.
- [5] HUANG Ying, LI Tingqiang, WU Chengxian, *et al.* An integrated approach to assess heavy metal source apportionment in peri-urban agricultural soils [J]. Journal of Hazardous materials, 2015, 299: 540.
- [6] HOU Deyi, O'CONNOR D, NATHANAIL Paul, *et al.* Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: a critical review[J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 1188.
- [7] SHI Dongqi, LU Xinwei. Accumulation degree and source apportionment of trace metals in smaller than 63 μ m road dust from the areas with different land uses: a case study of Xi'an, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 1211.
- [8] PARRA S, BRAVO M A, QUIROZ W, *et al.* Source apportionment for contaminated soils using multivariate statistical methods [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2014, 138: 127.
- [9] 张旺,高珍冉,邵粤鹰,等.基于APCS-MLR受体模型的贵州喀斯特矿区水田土壤重金属源解析[J]. 农业工程学报, 2022, 38(3): 212.
ZHANG Wang, GAO Zhenran, TAI Yueying, *et al.* Source apportionment of heavy metals in paddy soil of karst mining area in Guizhou based on APCS-MLR receptor model [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2022, 38(3): 212.
- [10] 卢鑫,胡文友,黄标,等.基于UNMIX模型的矿区周边农田土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1421.
LU Xin, HU Wenyong, HUANG Biao, *et al.* Source apportionment of heavy metals in farmland soil around mining area based on UNMIX model [J]. Environmental Sciences, 2018, 39 (3): 1421.
- [11] 杨梢娜,金皋琪,方琪钧,等.我国近10年土壤重金属污染源解析评述(2009—2018)[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(20): 17.
YANG Shaona, JIN Gaoqi, FANG Qijun, *et al.* Review of soil heavy metal pollution sources in China in recent 10 years (2009—2018) [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2020, 48 (20): 17.
- [12] 蔡昂祖,张海霞,王小剑,等. Unmix模型污染源解析研究进展及应用前景[J]. 土壤通报, 2021, 52(3): 747
CAI Angzu, ZHANG Haixia, WANG Xiaojian, *et al.* Unmix model pollution source analysis research progress and

- application prospect [J]. *Soil Bulletin*, 2021, 52 (3): 747.
- [13] 霍明珠, 高秉博, 乔冬云, 等. 基于 APCS-MLR 受体模型的农田土壤重金属源解析[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 978.
- HUO Mingzhu, GAO Bingbo, QIAO Dongyun, *et al.* Source apportionment of heavy metals in farmland soil based on APCS-MLR receptor model [J]. *Journal of Agricultural Environmental Sciences*, 2021, 40 (5): 978.
- [14] XU Lei, DAI Huiping, SKUZA L, *et al.* Comprehensive exploration of heavy metal contamination and risk assessment at two common smelter sites[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131350.
- [15] Nemerow N L. *Scientific Stream Pollution Analysis* [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1974.
- [16] HU Bifeng, JIA Xiaolin, HU Jie, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(9): 1042.
- [17] LIU Haiwei, ZHANG Yan, YANG Jiashuo, *et al.* Quantitative source apportionment, risk assessment and distribution of heavy metals in agricultural soils from southern Shandong Peninsula of China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 767: 144879.
- [18] 艾建超, 王宁, 杨净, 等. 基于 UNMIX 模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析[J]. *环境科学*, 2014, 35(9): 3530.
- AI Jianchao, WANG Ning, YANG Jing, *et al.* Source apportionment of soil heavy metals in Jiapigou gold mining area based on UNMIX model [J]. *Environmental Science*, 2014, 35 (9): 3530.
- [19] WILDING L P. *Spatial variability: Its documentation, accommodation and implication to soil survey* [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985.
- [20] 陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 等. 南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(2): 909.
- CHEN Jialin, LI Renying, XIE Xiaojin, *et al.* The distribution characteristics and pollution assessment of heavy metals in Nanjing green space soil [J]. *Environmental Science*, 2021, 42 (2): 909.
- [21] 麦提吐尔逊·艾则孜, 阿吉古丽·马木提, 艾尼瓦尔·买买提, 等. 博斯腾湖流域绿洲农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *地理学报*, 2017, 72(9): 1680.
- MAIMAITITUERXUN Aizezi, AJIGULI Mumati, AINIWAER Maimaiti, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and its potential ecological risks of farmland soils of oasis in Bosten Lake Basin [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2017, 72(9): 1680.
- [22] 王颜昊, 刘增辉, 柳新伟, 等. 黄河三角洲表层土壤重金属空间分布与潜在生态风险评价[J]. *水土保持学报*, 2019, 33(3): 305.
- WANG Yanhao, LIU Zenghui, LIU Xinwei, *et al.* Spatial distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in topsoil of the Yellow River Delta[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 33(3): 305.
- [23] 王乔林, 宋云涛, 王成文, 等. 滇西地区土壤重金属来源解析及空间分布[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(8): 3693.
- WANG Qiaolin, SONG Yuntao, WANG Chengwen, *et al.* Source analysis and spatial distribution of soil heavy metals in western Yunnan [J]. *Environmental Sciences of China*, 2021, 41 (8): 3693.
- [24] LIU C, LIN K, KUO Y. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 313(1/3): 77.
- [25] 柴磊, 王新, 马良, 等. 基于 PMF 模型的兰州耕地土壤重金属来源解析[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(9): 3919.
- CHAI Lei, WANG Xin, MA Liang, *et al.* Source analysis of heavy metals in cultivated soil in Lanzhou based on PMF model [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40 (9): 3919.
- [26] 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展[J]. *土壤*, 2004 (3): 264.
- JIANG Chengai, WU Qitang, CHEN Zhangliu. Research progress of As pollution in soil [J]. *Soil*, 2004 (3): 264.
- [27] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应[J]. *矿物学报*, 2001(2): 213.
- WU Pan, LIU Congqiang, YANG Yuangen, *et al.* Geochemistry and environmental effects of release and migration of (heavy) metals in mine environment [J]. *Mineralogical Journal*, 2001 (2): 213.
- [28] 沈洪艳, 安冉, 师华定, 等. 湖南省某典型流域农用地土壤重金属污染及影响因素[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(3): 715.
- SHEN Hongyan, AN Ran, SHI Huading, *et al.* Soil heavy metal pollution and influencing factors of agricultural land in a typical watershed in Hunan Province [J]. *Environmental Science Research*, 2021, 34 (3): 715.
- [29] 朱晓丽, 薛博倩, 李雪, 等. 基于 PMF 模型的宝鸡铅锌尾矿库周边农田土壤重金属源解析[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2021, 51(1): 43.
- ZHU Xiaoli, XUE Boqian, LI Xue, *et al.* Based on PMF model, the source apportionment of heavy metals in farmland soil around Baoji lead-zinc tailings reservoir [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 2021, 51 (1): 43.
- [30] 马生明, 朱立新, 汤丽玲, 等. 城镇周边和江河沿岸土壤中 Hg 和 Cd 存在形式解析与生态风险评估[J]. *岩矿测试*, 2020, 39 (2): 225.
- MA Shengming, ZHU Lixin, TANG Liling, *et al.* The speciation and ecological risk assessment of Hg and Cd in soils around towns and along rivers [J]. *Rock and Mineral Testing*, 2020, 39 (2): 225.
- [31] 李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 等. 太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5073.
- LI Weidi, CUI Yunxia, ZENG Chengcheng, *et al.* Characteristics and sources of heavy metal pollution in farmland soils in the Taige Canal Basin [J]. *Environmental Science*, 2019, 40 (11): 5073.