

文章编号: 1006-4362(2024)01-0117-06

基于 PMF 模型解析安徽省铜陵市 某冶炼厂周边土壤重金属来源

单士锋^{1,2}, 罗传华^{1,2}, 丁丹^{1,2}, 李伟波¹, 余敏¹

(1. 安徽省地质矿产勘查局 321 地质队, 铜陵 244000;

2. 安徽省一般工业固废处置与资源化利用工程研究中心, 铜陵 244000)

摘要: 土壤重金属污染对公众健康、土地资源环境安全形成巨大冲击, 有色金属矿业城市土壤重金属具有高地质背景, 采、选、冶矿业活动导致土壤重金属高度累积富集, 区分地质成因与矿业活动成因的土壤重金属贡献率是必要的。本研究以安徽省铜陵市某冶炼厂周边土壤为研究对象, 综合主成分分析与正定矩阵因子模型(PMF)分析方法, 开展矿业废弃地土壤重金属污染的源识别与源解析。结果表明, 该区土壤重金属累积主要受矿产冶炼源、地质成因源、化工生产源, 其相对贡献率分别为 25.3%、45.3%和 29.4%。矿产生产活动对本区土壤重金属富集累积贡献率最大, 地质背景源对重金属含量贡献不容忽视, 对于污染土壤的管控和修复治理具有重要意义。

关键词: 有色金属冶炼; 重金属; PMF 模型; 源解析; 地质背景源

中图分类号: X53; X171.4 **文献标识码:** A

ANALYSIS OF HEAVY METAL POLLUTION SOURCES IN SOIL AROUND A SMELTER IN TONGLING CITY, ANHUI PROVINCE BASED ON PMF MODEL

SHAN Shi-feng^{1,2}, LUO Chuan-hua^{1,2}, DING Dan^{1,2}, LI Wei-bo¹, YU Min¹

(1. geological team 321, Bureau of Geology and mineral exploration of Anhui Provincial, Tongling 244000, China;

2. Anhui general industrial solid waste disposal and resource utilization engineering research center, Tongling 244000, China)

Abstract: Soil heavy metal pollution has a great impact on public health, land resources and environmental security. The high geological background and the activities of mining, Mining, mining and mining activities lead to high accumulation of heavy metals in soil. It is necessary to distinguish the contribution rate of soil heavy metals caused by geological and mining activities. In this study, the soil samples around a smelter in Tongling City, Anhui Province were collected and researched. Integrated principal component analysis and positive definite matrix factor model (PMF) analysis method, Source identification and source analysis of heavy metal pollution in abandoned mining land were carried out. The results showed that the soil heavy metal accumulation in this area was mainly affected by mineral smelting source, geological origin source and chemical production source, and their relative contribution rates were 25.3%, 45.3% and 29.4% respectively. The most significant affecting factor for the contribution rate of the soil heavy metal accumulation in this area is mineral production activities. The contribution of geological background sources to the content of heavy metals can not be ignored, which is of great significance for the control and

remediation of contaminated soil.

Key words: nonferrous metal smelting; heavy metals; PMF model; source apportionment; geological background source

人类经济文明的高度发展对资源的依赖日趋迫切,高强度的矿产资源开发利用叠加了土壤重金属污染,对人类身体健康和长远经济发展构成巨大威胁^[1],并且重金属污染毒性大、隐蔽性强、难降解^[2-3],重金属的富集逐渐超出了土壤的承载能力,成为土壤环境主要问题之一,是影响生态安全和人体健康的重要因素。

土壤中重金属来源较为复杂多样,大量研究表明土壤中重金属的富集累积受人类工、农、矿业生产活动影响,地质成因的高背景含量对于土壤重金属超标同样具有较高贡献率,含矿地质体在风化淋滤等地质作用下也会引发土壤有害元素次生富集^[4]。在矿业集中区域,金属矿采选活动和区域地质背景是导致土壤重金属污染的重要原因,矿业活动中采矿粉尘沉降扩散,废石、尾矿在氧化、淋滤作用下运移扩散至周边土壤,造成矿区周围土壤重金属污染^[5-6],成土母岩中重金属含量较高或在成土过程中重金属产生次生富集地质作用,易形成高背景重金属含量的土壤。有学者在浙江安吉县土壤调查研究中发现土壤背景 Cd 含量偏高^[7],经研究表明受成土母岩为寒武系黑色岩系具有高含量稀有元素所致;有学者研究发现,在长江冲积平原区、碳酸岩和火山岩分布区以及矿集区,因受中生代地层、岩浆热液活动影响,形成了 Cd、As、Cu 等元素的富集区或异常带^[8],在地质行业常作为矿床勘查重要手段。

因此,在准确掌握土壤重金属含量及分布特征的同时,分析地质高背景,阐明自然背景和工矿业活动对土壤中重金属含量的贡献率,评估土壤重金属的潜在环境风险^[9],避免“高背景-低风险区”和“低背景-高风险区”等同修复,对采取合理的风险管控与修复措施具有重要意义。

当前,针对土壤重金属源解析主要有两类方法,源识别(定性判断),源解析(源贡献的定量判断),定量计算土壤中重金属来源的贡献,是源解析最理想的结果。受体模型法是主要的源识别方法,常用的受体模型有因子分析法(FA)、聚类分析法(CA)、主成分分析法(PCA)等;在源解析研究中,研究者多采用正定矩阵因子分析法(PMF)、源排放清单法、有限混合分布模型(FMDM)、随机森林模型、化学质量平衡法(CMB)等^[10]。正定矩阵因子分析法

(PMF)具有同时给出污染源类别和确切的污染源贡献率的优势,逐渐成为环境领域污染源解析研究中比较成熟的定量源解析方法,广泛用于土壤污染源解析研究中。

安徽省铜陵市为有色金属矿集区,矿业活动频繁,在矿山退出和土地安全再利用中常受到普遍性土壤重金属超标的困扰,极难进行修复工作。因此,本文选定典型有色金属矿集区铜陵市,以某企业退出的冶炼场地土壤为对象,对采样数据进行数理统计分析,探讨了 7 种主要重金属元素分布规律,并采用正定矩阵因子分析法(PMF)开展源识别和源解析,量化了地质成因源在土壤重金属污染中的贡献率,支撑了后续土壤重金属污染风险管控、土壤重金属修复治理工作的开展。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于安徽省铜陵市,是长江安徽段中心城市,属北亚热带湿润季风气候,具有全年温暖湿润、四季分明、雨量充沛的特点;矿产资源丰富,是长江下游成矿带重要矿集区,区内分布有铜官山、狮子山、凤凰山等重要矿田,以硫化型内生金属热液矿床为主,盛产铜、金、铅锌、钼等,矿产资源开发尤其是采冶铜历史悠久,矿产资源一直是铜陵市经济支柱,近年来矿产资源枯竭,矿产采、选、冶企业逐步退出,矿业废弃地安全利用问题突出。

研究区位于铜官山矿田内,处于石英闪长岩与三叠系碳酸盐岩接触带,发育大规模的矽卡岩型铜矿床,矿体富生黄铜矿、黄铁矿金属矿物,并嵌布磁黄铁矿、磁铁矿、闪锌矿、方铅矿等,上述矿物类型主要为硫化矿物,化学成分除 Cu、Pb、Zn、Au 等主要元素外,伴生高丰度的 As、Cd、Mo 等稀有元素。硫化矿物水解,重金属的析出与迁移,导致了矿区及周边土壤重金属元素地球化学异常,因此具有较高的重金属元素地质背景,土壤地球化学异常是发现该矿田的主要手段之一。20 世纪 80 年代,研究区内即开展选、冶、废弃金属加工等矿产生生产活动,直至 2010 年企业全面关闭退出,后经调查,研究区土壤存在重金属含量超出用地标准要求的环境问题。

1.2 样品采集与分析

以研究区为调查中心,采用辐射状向外围扩展

1 km 范围内,采用不等概率随机采样的原则,在接触带两侧布点,共布设了 11 个采样点,取土样至基岩(0~21 m)并分层保存,共 27 个土样,具体分布如图 1 所示。

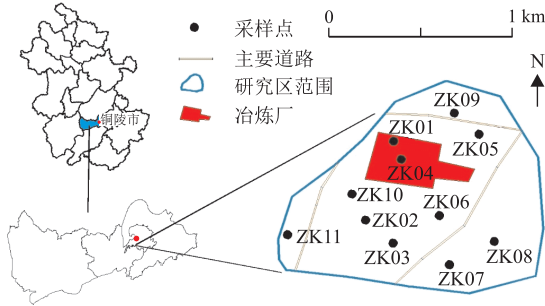


图 1 研究区及采样点分布

采用 30 钻方式进行采样,使用 RTK(载波相位差分技术)测量仪器对所有钻探点位进行测绘定位,采用岩心管旋转式钻进方法,每个样品采集 200 g 以上,用自封袋封装后送由第三方机构检测,样品保存、流转和测试分析参照《土壤环境监测技术规范》要求执行。

土壤重金属含量数据描述统计、主成分分析使用 IBM SPSS Statistics 24,土壤重金属源解析模型使用美国环保局(EPA)PMF5.0。

1.3 PMF 模型

1994 年由芬兰科学家 Paatero 和 Tapper 提出 PMF 模型,并在 FA 的基础上逐渐发展起来,应用于大气污染物的源解析研究中具有大量研究实例,美国环保署认可并推荐用于大气污染源解析^[11-13]。该方法是将不同样品的多种元素分析数据集作为一个矩阵,并分解为源的贡献率矩阵和源成分谱矩阵,基于最小二乘法迭代计算,使目标函数最小化,求得实测重金属元素丰度和污染源之间的化学质量平衡(CMB)^[14-15]。其计算公式见(1)、(2)。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

式中, x_{ij} 为第 i 样品中第 j 个元素检测值; g_{ik} 为第 i 样品中第 k 个污染源的贡献率(%); f_{kj} 为 k 污染源对第 j 元素的测定值; e_{ij} 为残差。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(e_{ij})^2}{\mu_{ij}^2} \quad (2)$$

式中, μ_{ij} 为第 i 样品中第 j 个元素的不确定度。

不确定度数据与土壤样品数据的浓度及方法检出限有关,其计算根据 PMF5.0 User Guide 提供的计算公式(3)计算。

$$U_{ic} = \sqrt{(E_f \times c)^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad (3)$$

式中, U_{ic} 为不确定度; E_f 为 error fraction; MDL 为最低检出限。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量描述统计

研究区土壤中各样品测试结果见表 1,Cu、Ni、Sb、Pb、Cd、Tl、As 的描述统计见表 2,其平均浓度分别为 191.70、33.19、2.19、11.41、0.50、0.63、31.81 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,各元素浓度极差普遍较大,依据《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》要求,As 含量超出了管制值要求。

表 1 研究区土壤重金属元素测试结果表 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

样品 编号	元素						
	Cu	Ni	Sb	Pb	Cd	Tl	As
ZK01-1	58.00	27.00	3.1	0.5	0.08	0.70	35.2
ZK01-2	894.00	52.00	6.1	160.0	1.10	0.80	57.1
ZK01-3	630.00	18.00	3.2	0.5	0.78	0.50	32.0
ZK02-1	162.00	0.50	0.5	0.5	0.04	0.70	45.8
ZK02-2	264.00	0.50	0.8	0.5	0.05	0.60	2.2
ZK03-1	213.00	12.00	0.5	0.5	0.11	0.20	2.4
ZK03-2	125.00	0.50	0.4	0.5	0.11	0.30	1.9
ZK04-1	25.00	26.00	1.3	0.5	0.02	0.30	10.4
ZK04-2	31.00	30.00	1.3	0.5	0.03	0.50	12.2
ZK04-3	389.00	144.00	11.5	43.0	4.19	0.70	270.0
ZK05-1	361.00	125.00	6.2	44.0	3.46	0.70	133.0
ZK05-2	52.00	29.00	1.4	0.5	0.16	0.50	12.8
ZK06-1	47.00	45.00	2.2	0.5	0.09	0.90	29.6
ZK06-2	676.00	88.00	1.7	0.5	0.44	0.80	31.4
ZK06-3	274.00	66.00	1.5	0.5	0.40	0.60	23.7
ZK07-1	31.00	37.00	1.1	0.5	0.03	0.60	10.6
ZK07-2	32.00	26.00	1.6	0.5	0.09	0.70	11.2
ZK07-3	41.00	27.00	1.9	19.0	0.05	0.50	7.8
ZK8-1	29.00	19.00	1.4	0.5	0.14	0.80	11.0
ZK8-2	28.00	20.00	1.1	0.5	0.09	0.70	10.6
ZK09-1	205.00	33.00	2.5	0.5	0.26	0.80	49.9
ZK09-2	91.00	5.00	1.5	0.5	0.10	0.90	13.3
ZK10-1	69.00	0.50	0.5	0.5	0.30	0.70	3.1
ZK10-2	72.00	0.50	0.6	0.5	0.20	0.50	2.8
ZK11-1	167.00	34.00	2.2	31.0	0.81	0.70	27.6
ZK11-2	136.00	30.00	2.3	0.5	0.23	0.80	7.6
ZK11-3	74.00	0.50	0.6	0.5	0.16	0.60	3.8

此外,数据统计表明土壤中各重金属元素变异系数分布区间 0.28~2.84 之间,一般认为变异系数是土壤重金属的区域差异性的体现,变异系数大幅度变化显示了土壤重金属多源性。本研究区除 Tl 元素之外的其他元素变异系数均超过了 1,反映了研究区的矿业生产活动、地质背景等因素对土壤重金属含量产生了显著的叠加影响,发生了重金属的富集累积,Tl 元素含量具有较小的变异系数,表明其来源较为单一。

表2 研究区土壤重金属元素含量统计表 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数
Cu	25.00	894.00	191.70	223.76	1.17
Ni	0.50	144.00	33.19	36.04	1.09
Sb	0.40	11.50	2.19	2.37	1.08
Pb	0.50	160.00	11.41	32.34	2.84
Cd	0.02	4.19	0.50	1.00	2.00
Tl	0.20	0.90	0.63	0.18	0.28
As	1.90	270.00	31.81	54.70	1.72

2.2 主成分分析

对土壤重金属含量数据进行主成分因子分析,即通过降维的方法,将具有相关性的多个指标尽可能的转化为少数的指标。通过 KMO 和 Bartlett 方法对数据检验,检验结果为 KMO 值为 0.784, Bartlett 检验 p 值为 0.000,充分表明数据满足因子分析的条件。

由表 3 可知,第一个主成分包含了总信息的 62.08%,第二个主成分包含了总信息的 15.30%,第三个主成分包含了总信息的 13.07%,主成分因子数为 3 时,各主成分变量的累计贡献率达到 90.45%。由图 2 碎石图可知,第一主成分和第二主成分均具有较大的特征值,从第三主成分开始特征值均在 1 以下。上述数据分析结果表明,研究区使用 3 个主成分因子数足以概括重金属含量数据包含的信息。

表3 因子分析总方差解释

分组	初始特征值			旋转载荷平方和		
	总计	方差占比	累积/%	总计	方差占比	累积/%
1	4.35	62.08	62.08	3.44	49.09	49.09
2	1.07	15.30	77.38	1.98	28.29	77.38
3	0.91	13.07	90.45	0.92	13.07	90.45

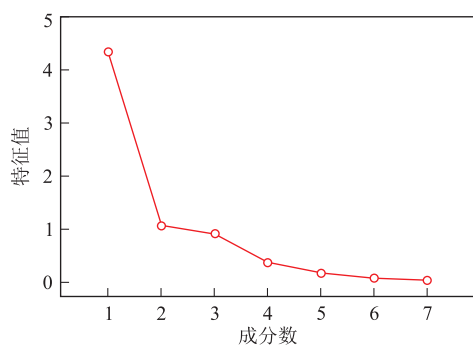


图2 主成分分析碎石图

2.3 PMF 源解析

初步将元素数据载入后,观察数据信噪比(S/N)发现除 Pb 和 Tl 外各元素均达到 2 以上,根据信

噪比(S/N)多次调试元素的“strong”、“weak”以及因子个数。根据主成分分析结果分别设置 2、3 和 4 个因子数量,运行模型达到标准要求后,发现当因子数为 3 时,得到的 Q 值较低,且 Q 值与理论 Q 值的差值小于 10%。

利用 PMF 软件模拟得出的重金属实测浓度与预测浓度之间的相关系数,拟合情况较好(图 3),除 Pb 和 Tl 之外,其余重金属元素的拟合系数均在 0.9 以上,相关性较强,与主成分分析结果一致。

2.4 PMF 源解析结果分析

基于 PMF 模型源解析得到研究区重金属源成分谱及贡献率(表 4、图 4),从图 4 可以看出,因子 1 对 Cu 元素的贡献率高达 82.1%,对 Sb、Cd、As、Tl 均有一定的贡献率,从场地用地历史来看,自 20 世纪 80 年代起,研究区内化工厂主要生产销售硫酸铜、海绵铜、电积铜等,采用铜矿石生产硫酸铜,硫酸铜生产能力高峰时达到 2 000 t/a,在硫酸铜生产过程中矿石重金属元素释放,并对周边形成污染,因此认为因子 1 为矿产冶炼源。

因子 2 在 Pb、Cd、As 元素的贡献率分别达到了 100%、74.5%、63.1%,研究区位于矽卡岩型铜矿床的成矿接触带部位,岩接触带分布两侧发育不同程度的矿化,其特点是富 Pb、Zn、Cd、Au、As 等大量元素,天然背景其天然背景值较高,这种重金属富集具有较强的找矿指示意义,在矿产勘查工作中一直用地球化学勘探方法找矿^[16-17],因此认为因子 2 是地质成因源。

因子 3 在 Ni、Sb、Tl 元素的贡献率分别达到了 64.9%、41.1%、74.7%,对 As 的贡献率也较高, Ni 作为因子 3 的特征重金属元素,从用地历史分析,冶炼厂在 20 世纪 90 年代后曾进行过金属废物处理加工,生产粗制碳酸镍 3 000 t/a,从事过冷拔丝、机械配件、钢材、金属材料、机电产品生产活动。在生产、存储、运输等过程中不可避免的跑、冒、滴、漏,对厂区及周边土壤形成元素富集累积,因此认为因子 3 是化工生产源。

表4 PMF 解析各元素源贡献率

元素	源贡献率/%		
	源 1	源 2	源 3
铜	82.10	17.60	0.30
镍	8.50	26.59	64.90
锑	23.64	35.27	41.08
铅	0.00	100.00	0.00
镉	23.90	74.54	1.56
铊	25.26	0.00	74.74
砷	13.62	63.12	23.26

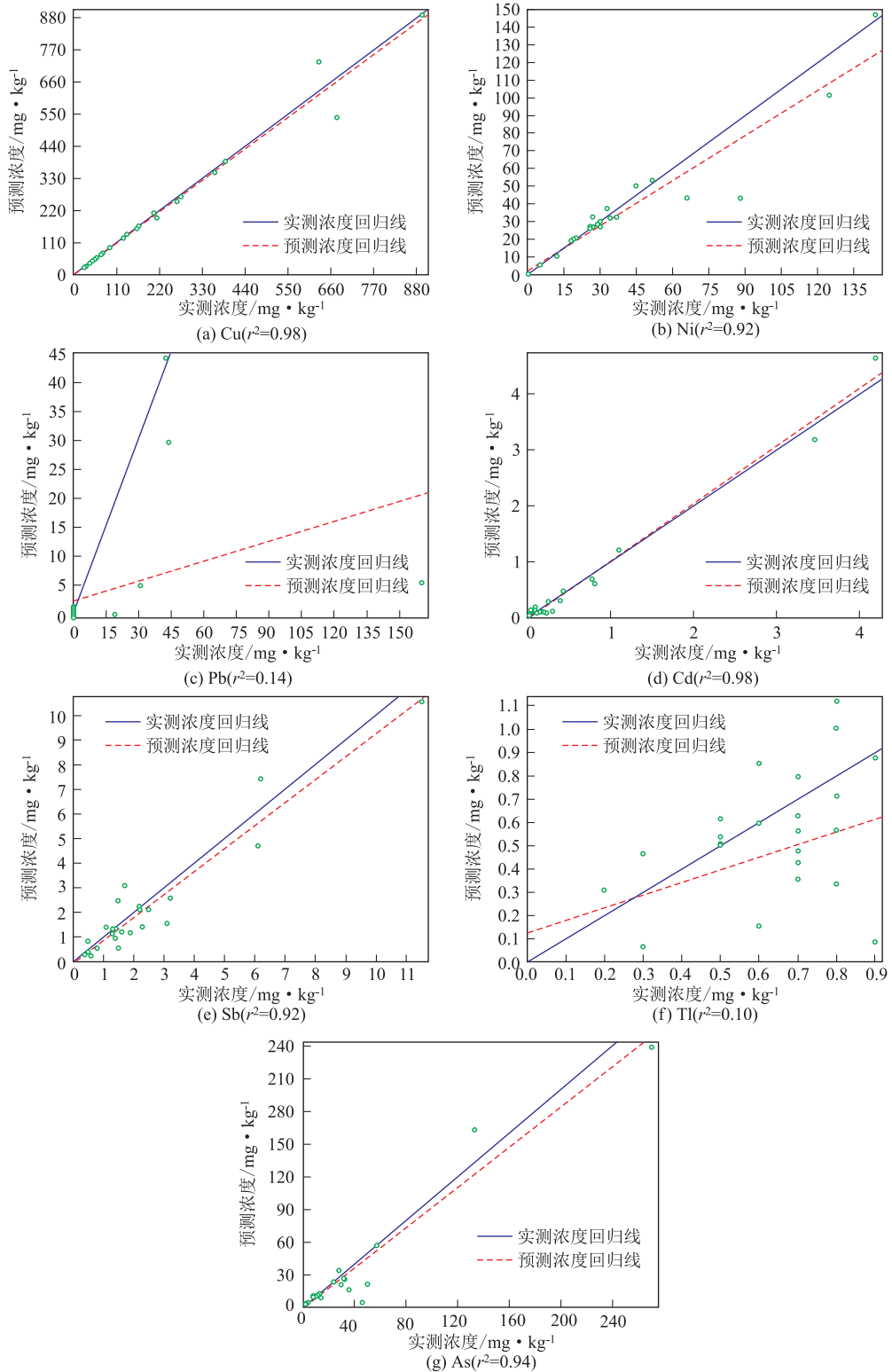


图 3 PMF 源解析实测浓度与预测浓度相关性

3 结论

(1) 研究区土壤重金属 Cd、As、Zn、Pb 和 Cu 的含量较高,各元素含量分布区间广,极差大,从变异系数来看,各重金属元素含量变异系数范围为 0.28

~2.84,除 Tl 元素之外的均超过了 1,表明该区受矿业生产活动影响土壤中重金属富集累积。

(2) 从主成分分析结果来看,3 个主成分因子累计贡献率达到 90.45%,初步可以确定 3 个源,并基本包含了重金属含量全部数据信息。

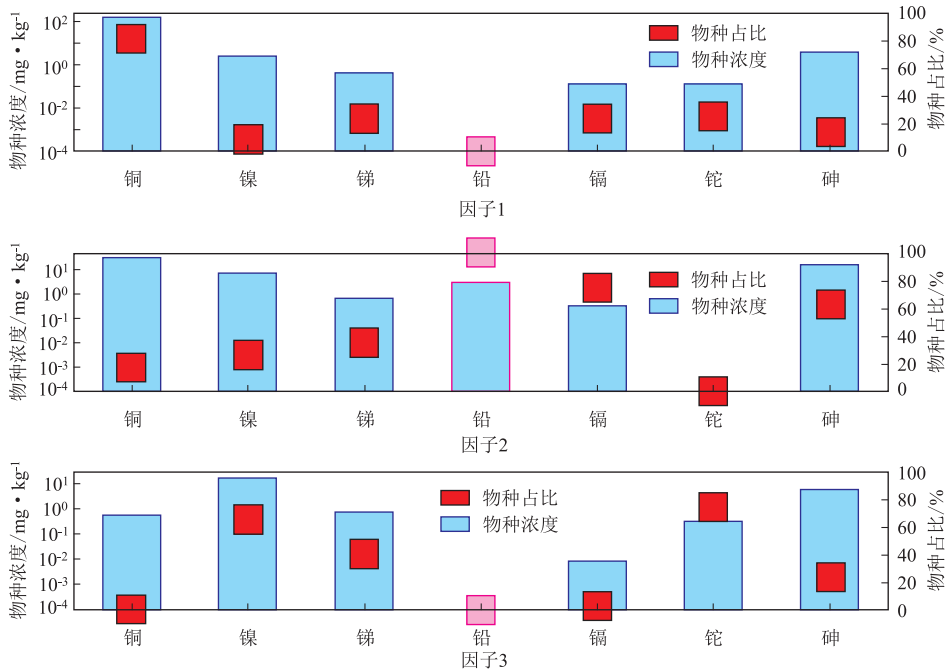


图4 研究区 PMF 源解析重金属污染贡献图

(3) 采用 PMF 模型解析结果表明,研究区主要有 3 个污染源,通过分析地质背景、场地使用历史等,判定 3 个污染源分别为矿产冶炼源、地质成因源、化工生产源,其相对贡献率分别为大气沉降 25.3%、45.3%和 29.4%。

(4) 研究表明,矿产生活动对本区土壤重金属富集累积贡献率最大,因此在矿业采选冶中应充分做好污染控制,减少对土壤污染。同时,地质背景源对重金属含量贡献不容忽视,对于该区已经污染土壤的管控和修复治理应充分重视地质成因的高含量背景,做到适度修复。

参考文献

- [1] 周建军,周桔,冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊,2014,29(3):315-320,350.
- [2] Wang C, Yang Z F, Zhong C, et al. Temporal-spatial variation and source apportionment of soil heavy metals in the representative river-alluviation depositional system [J]. Environmental Pollution,2016,216(9):18-26.
- [3] 陈满怀. 土壤环境学[M]. 北京:科学出版社,2005:216-273.
- [4] 李小赛,陈明,王蕊,等. 针对地质成因重金属污染建立土壤质量风险评价新方法的必要性研究[A]. 中国地质学会 2015 年学术年会论文集[C]. 北京:中国地质学会出版社,2015:108-110.
- [5] Natarajan K A, Subramanian S, Braun, J. J. Environmental impact of metal mining-biotechnological aspects of water pollution and remediation-an Indian experience[J]. Journal of

Geochemical Exploration,2006,88(1-3):45-48.

- [6] 曾希柏,徐建明,黄巧云,等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报,2013,50(1):186-194.
- [7] 宋明义,岑静,胡艳华. 高镉地质环境富硒土壤特征及其生态效应[J]. 地球与环境,2012,40(3):354-360.
- [8] 陈兴仁,陈富荣,贾十军,等. 安徽省江淮流域土壤地球化学基准值与背景值研究[J]. 中国地质,2012,39(2):302-310.
- [9] 秦旭芝,罗志祥,季文兵,等. 桂西北地质高背景区有色金属冶炼对周边土壤重金属污染与生态风险评价[J]. 生态学杂志,2021,40(8):2324-2333.
- [10] 陈雅丽,翁莉萍,马杰,等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报,2019,38(10):2219-2238.
- [11] 宁翠萍,李国琛,王颜红,等. 细河流域农田土壤重金属污染评价及来源解析[J]. 农业环境科学学报,2017,36(3):487-495.
- [12] 魏迎辉,李国琛,王颜红,等. PMF 模型的影响因素考察:以某铅锌矿周边农田土壤重金属源解析为例[J]. 农业环境科学学报,2018,37(11):2549-2559.
- [13] 李娇,吴劲,蒋进元,等. 近十年土壤污染物源解析研究综述[J]. 土壤通报,2018,49(1):232-242.
- [14] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics,1994,5(2):111-126.
- [15] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,1997,37(1):23-35.
- [16] 郑洪雷,刘亮明,刘毓茵. 安徽铜陵市金口岭铜矿床岩石地球化学特征及其地质意义[J]. 西部探矿工程,2015,12:105-108.
- [17] 刘固耀. 安徽省铜陵市金口岭铜矿成矿地质特征及找矿标志[J]. 现代矿业,2017,577(5):54-57.