

doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.202508260004

引用格式:皮俊杰,岳波,高红,等.重庆市某历史遗留铅锌矿区土壤重金属污染评价及来源解析[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2026,51(1):162-171.

Citation:PI Junjie, YUE Bo, GAO Hong, et al. Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Soil of a Historical Lead-Zinc Mine Area in Chongqing[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2026,51(1):162-171.

重庆市某历史遗留铅锌矿区土壤重金属 污染评价及来源解析

皮俊杰^{1,2}, 岳波^{1*}, 高红², 孟棒棒¹, 梁瑾慧^{1,3}, 唐瑞冬², 尹毕珊², 刘博^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院 固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012; 2. 昆明理工大学 建筑工程学院, 云南 昆明 650504; 3. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要:为明确重庆市某历史遗留铅锌矿区土壤重金属污染情况及来源,本研究测定了土壤中Pb(铅)、Zn(锌)、Cu(铜)、Cr(铬)、As(砷)、Hg(汞)、Cd(镉)7种重金属的含量,运用单因子污染指数法、内梅罗综合污染指数法、地累积指数法和潜在生态危害指数法综合评价污染程度;采用改进BCR法评估溶出风险;通过相关性分析、主成分分析及正定矩阵因子分解解析污染来源及贡献率。结果显示:除Cr外,其余6种重金属元素平均值均超出重庆市土壤背景值,Pb、As、Cd超出第二类用地筛选值且空间异质性显著;Pb、Zn、Hg、Cd生物可利用形态占比高,迁移风险较大。生态风险上,研究区域整体达极强生态风险等级,Cd、Hg多为极强风险,Pb涵盖轻度至极强风险,Zn、As为轻度至强风险,Cr、Cu以轻度风险为主。污染来源为矿石开采、自然源及矿石冶炼加工,贡献率分别为68.36%、18.57%、13.07%。此类矿区应重点关注Cd、Hg、Pb的污染防控。

关键词:铅锌矿区;土壤污染;重金属污染;环境评价;主成分分析

中图分类号:X825;X53 文献标识码:A 文章编号:1007-855X(2026)01-0162-10

Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Soil of a Historical Lead-Zinc Mine Area in Chongqing

PI Junjie^{1,2}, YUE Bo^{1*}, GAO Hong², MENG Bangbang¹, LIANG Jinhui^{1,3},

TANG Ruidong², YIN Bishan², LIU Bo^{1,2}

(1. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

2. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China;

3. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, 110168, China)

Abstract: To evaluate the pollution status and sources of heavy metals in the soil of a historical lead-zinc mine in Chongqing, this study determines the contents of Pb, Zn, Cu, Cr, As, Hg, and Cd in the soil. The single-factor pollution index method, Nemerow comprehensive pollution index method, geo-accumulation index method, and potential ecological risk index method are used to comprehensively assess the pollution degree. While the improved BCR method is applied to evaluate the leaching risk. Correlation analysis, principal component analysis, and positive matrix factorization are employed to analyze the pollution sources and their contribution rates. The results show that the average contents of

收稿日期:2025-08-26. 基金项目:国家重点研发计划课题(2019YFC1904802).

作者简介:皮俊杰(2000-),男,硕士研究生. 主要研究方向:固体废物污染防治. E-mail:15185088411@163.com

通信作者:岳波(1980-),男,博士,研究员. 主要研究方向:固体废物污染防治. E-mail:yuebo@craes.org.cn

six heavy metal elements except Cr exceed the soil background value of Chongqing, with Pb, As, and Cd surpassing the screening values for Class II land use specified in the Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Construction Land, and significant spatial heterogeneity is observed. Pb, Zn, Hg, and Cd have a high proportion of bioavailable fractions and exhibit high migration risk. In terms of ecological risk, the study area as a whole reaches an extremely high ecological risk level; Cd and Hg are mostly at extremely high risk, Pb ranges from mild to extremely high risk, Zn and As range from mild to high risk, and Cr and Cu are mainly at mild risk. Source analysis shows that the pollution sources are ore mining, natural sources, and ore smelting and processing, with contribution rates of 68.36%, 18.57%, and 13.07%, respectively. Therefore, pollution control in such mining areas should focus on Cd, Hg, and Pb.

Keywords: lead-zinc mine area; soil pollution; heavy metal pollution; environmental assessment; principal component analysis

0 引言

我国西南地区铅锌矿资源储量丰富,铅锌矿产业带动了经济发展,但在开采、选矿、冶炼和尾矿堆存环节产生的 Pb、Hg、Cd、As 等重金属,通过风化侵蚀、降水淋溶等途径进入土壤,对矿区生态环境造成威胁^[1-2].重庆市某地因存在大量历史遗留矿区,被生态环境部划定为重金属污染防控重点区域,并且该区域属于喀斯特地貌,其地貌的脆弱性进一步加剧了污染物扩散风险^[3].这类历史遗留矿区因投产年限长、污染情况不明,成为当前重金属污染防治的重要环节^[4].鉴于此,为历史遗留矿区造成的环境污染问题探寻解决方案势在必行.

近年来,不少学者对历史遗留矿区开展了研究:丁洁等^[4]的研究指出历史遗留矿区的 Pb、As、Cd 致癌风险不可接受,潜在生态风险 $As > Cd > Pb > Zn$,矿区处于极高生态风险状态;马超等^[1]则构建了历史遗留矿区整治的技术路径,指出了当下我国历史遗留矿区整治存在的问题,从多个方面提出了建议;程凌云等^[5]针对冶炼渣开展了模拟酸雨的动态淋溶试验,发现酸性环境(特别是 $pH < 3$ 时)会极大地促进重金属释放,淋出液中 Pb、Zn 和 As 浓度较高.总体来看,目前,在历史遗留矿区的相关研究中,重金属污染源解析相对缺乏.为弥补这一不足及响应《重金属环境安全隐患排查整治行动方案(2025—2030年)》^[6]的相关要求,本文以重庆某历史遗留铅锌矿区为对象开展研究.该矿区自清代投产以来,早期粗放工艺与环保管控缺失导致重金属长期累积,不仅污染周边农田和地下水,更对居民健康构成潜在风险.鉴于此,本研究重点关注研究区域的重金属污染状况,运用单因子污染指数法(P_i)、内梅罗综合污染指数法(P_N)、地累积指数法(I_{geo})和潜在生态危害指数法(HRI)综合评价污染程度,采用改进欧洲共同体参考物局连续提取法(以下简称改进 BCR 法)评估溶出风险,借助相关性分析(CA)、主成分分析(PCA)与正定矩阵因子分解(PMF)3种方法,厘清污染来源的具体构成,系统开展重金属污染风险评价与污染源识别工作,以为同类历史遗留矿区的重金属污染提供治理方向.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于我国西南部的重庆市石柱土家族自治县,是当地有色金属矿业集中区,铅锌矿资源丰富,冶炼历史悠久,最早可追溯到明朝万历年间.2003年,国务院将其列为全国重点文物保护单位,即“重庆冶锌遗址群”.该区域属亚热带季风气候,年均气温 $16.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,夏热冬冷、春季干旱,日照时间少、雨量充沛、年均降水量 $1\ 080\text{ mm}$,多为喀斯特地貌、地下水系复杂.

1.2 样品采集

以环境保护行业标准(HJ/T 166—2004)《土壤环境监测技术规范》^[7]为依据,采用梅花采样法在研究区域内的不同代表性区域布设40个采样点位(见图1),于

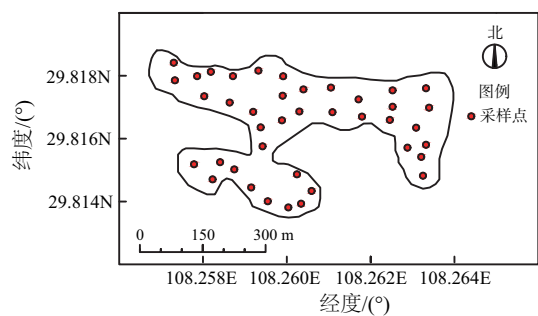


图1 研究区域位置及土壤采样点

Fig. 1 Location of the study area and soil sampling points

2024年5月同步采集土壤表层样品(深度0~30 cm),确保样本能覆盖区域内不同污染潜在影响范围,为后续重金属含量检测与分析提供具有代表性的基础数据.采样时去除植物根茎、碎石和其他杂质,每个采样点使用四分法取1 kg土壤样品.所有样品按文献[7]的要求,用10号聚乙烯密封袋避光保存,经4℃冷链运输至实验室后于-20℃冷冻储存,避免理化性质变化.检测方法和设备仪器等信息如表1所示.

表1 样品检测方法与检测限

Tab. 1 Sample detection method and detection limits

重金属元素	检测方法	设备仪器	检出限/(mg·kg ⁻¹)
Pb	《土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T17141—1997) ^[8]	珀金埃尔默 AA900T 型原子吸收分光光度计	0.006
Cd			0.06
Hg	《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法》(HJ680—2013) ^[9]	北京吉天仪器 KylinS18 型原子荧光仪	0.002
As			0.01
Cr	《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》(HJ780—2015) ^[10]	布鲁克 X 射线荧光光谱仪 (波长色散型 S8TIGER)	3.0
Cu			1.2
Zn			2.0

1.3 评价标准与方法

1.3.1 评价标准

重庆市土壤元素背景值来源于前期报道^[11],下文简称背景值;铅锌矿区采用第二类建设用地筛选值进行判别,参见国家标准(GB 36600—2018)《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[12],下文简称筛选值.背景值和筛选值详情见表2.

表2 背景值与筛选值

Tab. 2 Background values and screening values

项目	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Hg	Cd
背景值/(mg·kg ⁻¹)	44.70	423.20	60.30	176.40	170.10	0.41	2.47
筛选值/(mg·kg ⁻¹)	800.00	—	18 000.00	—	60.00	38.00	65.00

1.3.2 评价方法

(1) 单因子污染指数法

单因子污染指数的计算公式^[13]:

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

式中: P_i 代表某污染物对应的单因子污染指数; C_i 表示该污染物在土壤样品中的实测浓度,mg/kg; S_i 代表该污染物对应的土壤背景值,mg/kg.

(2) 内梅罗综合污染指数法

内梅罗综合污染指数的计算公式^[4]:

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

式中: P_N 代表某污染物的内梅罗综合污染指数; P_{avg} 代表该污染物各单因子污染指数计算结果的算术平均值; P_{max} 代表该污染物单因子污染指数的最大数值.分级判定标准及标准来源^[14]见表3.

(3) 地累积指数法

该方法综合考虑了土壤母质和人类活动对环境的影响,能够在一定程度上反映重金属元素的分

表3 单因子污染指数与内梅罗综合污染指数分级判定标准

Tab. 3 Classification criteria for single-factor pollution index and Nemerom comprehensive pollution index

污染等级	污染程度	单因子污染指数 P_i	内梅罗综合污染指数 P_N	分级标准来源
I	安全	$P_i \leq 1.0$	$P_N \leq 0.7$	文献 [14]
II	警戒线	$1.0 < P_i \leq 2.0$	$0.7 < P_N \leq 1.0$	
III	轻度污染	$2.0 < P_i \leq 3.0$	$1.0 < P_N \leq 2.0$	
IV	中度污染	$3.0 < P_i \leq 5.0$	$2.0 < P_N \leq 3.0$	
V	重度污染	$5 < P_i$	$3.0 < P_N$	

布特征^[14]. 计算方法如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (3)$$

式中: I_{geo} 为某污染物的地累积指数; C_n 为某污染物的实测值, mg/kg; B_n 为某污染物的背景值(见表 2), mg/kg; 污染程度分级标准如表 4 所示.

表 4 地累积指数污染程度分级

Tab. 4 Pollution degree classification of geo-accumulation index

分级标准	$I_{\text{geo}} < 0$	$0 \leq I_{\text{geo}} < 1$	$1 \leq I_{\text{geo}} < 2$	$2 \leq I_{\text{geo}} < 3$	$3 \leq I_{\text{geo}} < 4$	$4 \leq I_{\text{geo}} < 5$	$5 \leq I_{\text{geo}}$	分级标准来源
污染程度	无污染	轻微污染	轻度污染	中度污染	偏重污染	重度污染	严重污染	文献[14]

(4) 潜在生态危害指数法(HRI)

HRI 由 Hakanson^[15] 建立, 综合考虑了不同重金属元素之间的生态效应、环境效应和生物毒性差异, 通过沉积学原理计算出具有可比性和等价属性的指数, 进而对重金属的潜在生态危害进行评价^[16], 分级标准如表 5 所示. 计算方法如下:

$$C_f^i = \frac{C_i}{S_i} \quad (4)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (5)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (6)$$

式中: C_f^i 为某重金属污染参数; C_i 为某重金属实测值; S_i 为某重金属背景值(见表 2); E_r^i 为某重金属的潜在生态危害指数; T_r^i 为某重金属的毒性响应系数; RI 为某重金属的综合潜在生态危害指数. 参照刘勇等^[17] 的研究设定污染物毒性响应系数为: $40(\text{Hg}) > 30(\text{Cd}) > 10(\text{As}) > 5(\text{Cu}) = 5(\text{Pb}) > 2(\text{Cr}) > 1(\text{Zn})$.

1.3.3 重金属赋存形态提取

采用改进 BCR 法获取土壤重金属的赋存形态, 该方法通过调整提取剂配比、优化振荡时间与温度参数, 有效减少了各形态间的交叉污染, 使弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态的分离更彻底, 提升了结果的稳定性与重复性; 同时, 改进后的步骤更贴合实际环境介质的理化特性, 更真实反映重金属的生物有效性与环境迁移潜力, 为污染风险评估和修复策略制定提供更可靠的形态学依据^[18]. 主要步骤如下:

首先, 开展弱酸提取态的提取工作, 准确称取 1.000 g 样品放入 100 mL 离心管内, 添加 40 mL 0.11 mol/L 醋酸溶液, 在 25℃ 室温条件下以 180 r/min 的速率振荡 16 h, 随后以 4 000 r/min 离心 20 min; 将所得上清液转移至塑料瓶, 于 4℃ 冷藏保存, 残余物用 20 mL 超纯水清洗(振荡 15 min 后以 4 000 r/min 离心 20 min). 重复该清洗操作 2 次.

其次, 进行可还原态的提取, 向清洗后的残余物中加入 40 mL 0.5 mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液, 经振荡(180 r/min, 16 h)和离心(4 000 r/min, 20 min)条件进行操作, 上清液冷藏保存, 残余物以超纯水清洗 2 次(清洗方法同前).

随后, 进行可氧化态的提取, 向残余物中加入 10 mL 30% 的 H_2O_2 , 室温振荡 1 h(每 15 min 手动振荡一次), 经 85℃ 水浴 1 h、95℃ 加热至近干后, 重复加入 10 mL 的 H_2O_2 并以相同条件消解 1 次; 冷却后加入 50 mL 1 mol/L 的 NH_4OAc 溶液, 室温 180 r/min 振荡 16 h, 4 000 r/min 离心 20 min, 上清液冷藏保存, 残余物以超纯水清洗 2 次(清洗方法同前).

最后, 处理残渣态, 将上述处理后的残余物于 95℃ 蒸干, 经玛瑙研钵研磨过 100 目筛; 称取 0.1 g 转入消解管, 加入体积比为 4:1:1:1 的 HNO_3 : HF : H_2O_2 : HCl 试剂(分别为 4 mL、1 mL、1 mL、1 mL), 进行微波消解(升温至 180℃, 保持 20 min); 将消解液转移至电热板, 180℃ 赶酸至近干, 用 2% 的 HNO_3 定容至 50 mL. 所有提取液和

表 5 HRI 的评价参数及分级划分标准

Tab. 5 Evaluation index and grading standard of HRI evaluation method

E_r^i	RI	生态风险等级	分级标准来源
$E_r^i < 40$	$RI < 150$	轻度	
$40 \leq E_r^i < 80$	$150 \leq RI < 300$	中等	
$80 \leq E_r^i < 160$	$300 \leq RI < 600$	强	文献[14]
$160 \leq E_r^i < 320$	$600 \leq RI < 1\ 200$	很强	
$320 \leq E_r^i$	$1\ 200 \leq RI$	极强	

消解液经 0.45 μm 水系滤膜过滤后,采用 ICP-MS(Agilent 7900)测定 Pb、Zn、Cu、Cr、As、Hg、Cd 的含量。

1.4 数据处理与分析工具

利用 Excel 2022 完成数据初步处理;通过 IBM SPSS Statistics 29 开展统计分析工作,具体包括描述统计、相关性分析,以及主成分分析(开展主成分分析前需通过适用性检验:KMO 检验要求 KMO 值 ≥ 0.5 , Bartlett 球形检验要求显著性 $P < 0.05$);借助 EPA PMF 5.0 完成数据的定量解析;采用 Bigemap Pro 与 Origin 2025 绘图。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量统计分析

如表 6 所示,对比研究区域土壤重金属含量平均值与重庆市土壤背景值(见表 2),研究区域 Cd、Pb、Zn、Hg 高度富集,含量分别达到背景值的 368.20、71.66、58.47、53.93 倍,其中 Cd 的富集程度尤为突出,远超其他元素;Cu 和 As 则表现为轻度富集,含量分别为背景值的 4.36、3.92 倍;仅 Cr 含量低于背景值,为背景值的 0.22 倍,未出现富集现象,可视为该区域的土壤重金属自然本底值。对标第二类建设用地筛选值(见表 2),As、Pb、Cd 和 Hg 的总体超标率分别为 90.00%、82.50%、72.50% 和 17.5%。结合我国多个省份铅锌矿区的污染特征对比^[19-25],本研究区域与多数矿区一致表现为 As、Pb 含量偏高的共性特征,但差异在于本研究区域 Cd 含量异常偏高,且 As、Pb、Cd 同时满足背景值和筛选值双重超标,后续应重点关注这三类元素。

变异系数显示:除 Cr 为中等变异外,其余元素的变异系数均处于较高水平,特别是 Cd 的变异系数超过 100%,属于强变异范畴^[4],表明研究区土壤重金属含量的离散程度大、污染空间异质性强,同时在一定程度上可反映出人为活动的干扰,如矿石开采、冶炼加工等人为活动可能是造成研究区域重金属含量超标的主要原因^[26]。

表 6 土壤样品中重金属含量的统计特征参数分析结果

Tab. 6 Analysis results of statistical characteristic parameters of heavy metal content in soil samples

项目	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Hg	Cd
最大值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	7 000.00	60 000.00	730.00	71.20	1 600.00	85.00	4 900.00
最小值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	300.00	900.00	81.00	8.65	40.00	5.72	18.90
平均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3 203.25	24 743.75	262.80	39.10	667.30	22.11	909.46
是否超出背景值	是	是	是	否	是	是	是
是否超出筛选值	是	—	否	—	是	否	是
标准偏差/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	2 277.43	21 163.39	193.42	12.85	540.09	19.25	1 440.52
变异系数 CV/%	71.10	85.53	73.60	32.86	80.94	87.05	158.39
偏度	0.41	0.58	1.18	-0.03	0.62	1.58	1.96
峰度	-1.36	-1.27	0.33	0.16	-1.19	1.93	2.49

2.2 研究区域土壤重金属污染评价

2.2.1 单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法重金属污染评价

根据表 3 的分级标准, P_i 评价结果如图 2 所示,各重金属元素的 P_i 平均值大小顺序为: Cd > Pb > Zn > Hg > Cu > As > Cr。具体来看,Cr 处于安全等级,Cu 和 As 从警戒线到重度污染均有分布,Cd、Pb、Zn、Hg 几乎全部处于重度污染状态。 P_N 大小顺序为 Cd > Hg > Pb > Zn > Cu > As > Cr,综上,该矿区应加强 Cd、Pb、Hg 的治理,与重金属含量统计分析的结果(加强 As、Pb、Cd 的治理)不完全一致,这是因为超标率仅反映超标样本数量占总体的比例,As 由于超标的样本数量较多因而超标率较高,但 P_i 表明其实际污染程度与 Cd、Pb、Hg 相比较轻。

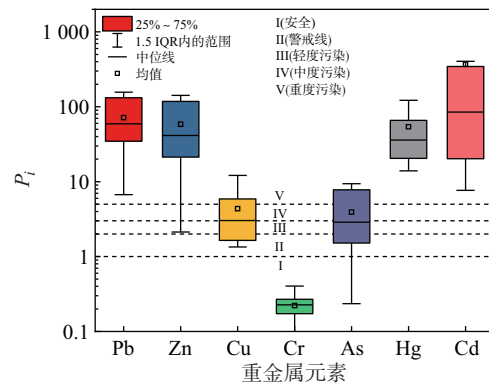


图 2 研究区域土壤中重金属元素单因子污染指数评价结果

Fig. 2 Single-factor pollution index of soil heavy metal elements in the study area

2.2.2 地累积指数法评价

根据表4的分级标准, I_{geo} 评价结果如图3所示,各重金属元素的 I_{geo} 平均值大小顺序为: $Cd > Pb > Hg > Zn > Cu > As > Cr$,具体来看,Cr处于无污染状态,Cu和As从无污染到中度污染均有分布,Cd、Hg、Pb、Zn均存在严重污染的情况,其中Cd最为严重,与 P_i 的评价结果基本一致,后续治理应重点关注Cd、Pb、Hg。

2.2.3 潜在生态危害指数法评价

根据表5的分级标准,HRI评价结果如图4所示,各重金属元素的 E_i^p 平均值大小顺序为: $Cd > Hg > Pb > Zn > As > Cu > Cr$,RI平均值 >1200 ,表明研究区域整体属于极强生态风险等级。具体来看,Cr全部处于轻度生态风险等级,Cu大部分处于轻度生态风险、少数存在中等生态风险,Zn从轻度生态风险到强生态风险均有分布,As主要是轻度和中等生态风险,而Cd、Pb、Hg均存在极强生态风险,与 I_{geo} 评价结果基本一致,在后续生态修复中应重点关注Cd、Pb、Hg。

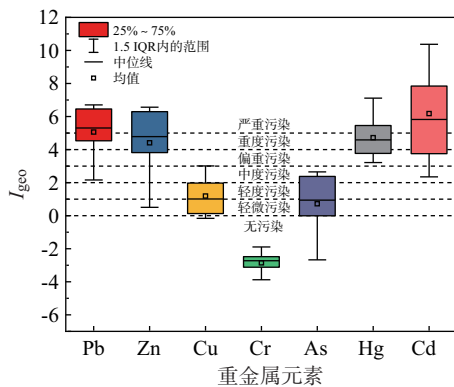


图3 研究区域土壤中各重金属元素地累积指数评价结果

Fig. 3 Geo-accumulation index of soil heavy metals in the study area

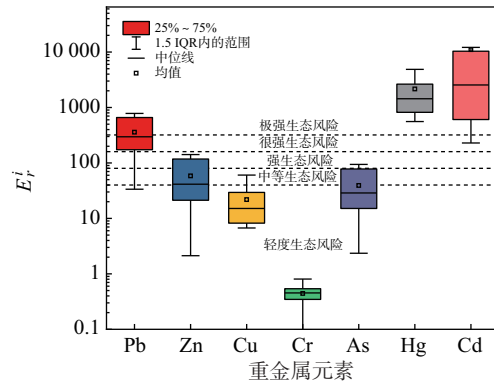


图4 研究区域土壤中各重金属元素潜在生态风险指数评价结果

Fig. 4 Potential ecological risk assessment index of soil heavy metals in the study area

2.3 重金属赋存形态分析

改进BCR法将重金属的赋存形态划分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态四类,前三者统称为生物可利用态^[18]。如图5所示,Cd以弱酸提取态主导,占比超60%,生物可利用性极强;Hg、Pb、Zn兼具弱酸提取态、可还原态和可氧化态,提示在氧化还原条件或有机质分解时易发生形态转化;Cu可氧化态具有一定占比,呈现与有机质结合的赋存特征;Cr、As几乎全为残渣态,化学稳定性高。由于Pb、Hg、Cd具有高生物毒性并且生物可利用态占比较大,因此生态风险最显著;Cr、As主要为残渣态,短期污染风险较低。值得注意的是,张永康等^[27]的研究曾提出“铅锌矿区土壤中Pb和Zn以残渣态为主”,推测是因为本研究区域为历史遗留铅锌矿区,投产时间更长,矿石中的硫化物与降水发生化学反应形成了局部酸性微环境,促使Pb、Zn向生物可利用态转化^[5]。

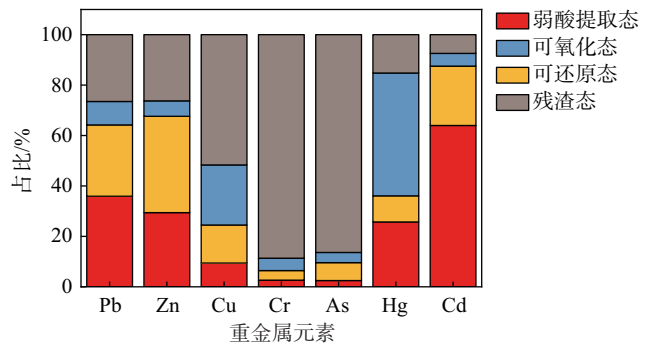


图5 土壤重金属赋存形态占比

Fig. 5 The proportion of soil heavy metal speciation

2.4 研究区域土壤中重金属来源解析

2.4.1 研究区域土壤中重金属相关性分析

土壤重金属相关性分析结果如表7所示,Pb与Zn、As呈极显著强关联,构成同源簇,直接指向铅锌矿主要及伴生元素的同源贡献;Cu与Hg、Cd高度相关,但与Pb和Zn弱关联,提示其来自次要矿相或外源输入。Cr与Cu、Cd、Hg负相关且与主簇关联极低。这种关联格局可初步推断出(Pb-Zn-As)复合体系、

(Cu-Hg-Cd)复合体系和(Cr)独立体系的来源分异.

表 7 研究区域土壤重金属全量相关性分析

Tab. 7 Correlation analysis of total heavy metals in soil in the study area

重金属元素	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Hg	Cd
Pb	1						
Zn	0.983**	1					
Cu	0.295	0.299	1				
Cr	0.109	0.025	-0.469**	1			
As	0.976**	0.976**	0.331*	0.144	1		
Hg	0.243	0.248	0.961**	-0.540**	0.264	1	
Cd	0.010	0.039	0.924**	-0.608**	0.037	0.912**	1

注: * 代表在 0.05 水平(双侧检验)下相关性显著, ** 代表在 0.01 水平(双侧检验)下相关性极显著.

2.4.2 研究区域土壤中重金属主成分分析

在进行主成分分析前,对研究区域的土壤重金属全量信息进行 KMO 和 Bartlett 球形检验,结果显示 KMO 值为 0.617,显著性 < 0.001,表明该数据适合进行因子分析^[28].主成分分析经旋转 5 次提取了 3 个因子,累计可解释 98.382% 变异.

如表 8 所示,主成分 1(PC1)的方差贡献率为 43.014%,Pb、Zn、As 的荷载高度集中,分别为 0.989、0.992 和 0.979,该结果和相关性分析的结果一致(Pb-Zn-As 复合体系),说明这三类元素同源可能性较高.有研究表明 Pb、Zn 是铅锌矿的主要成分,As 以伴生物形式存在^[29],故 PC1 可能是矿石开采活动.

主成分 2(PC2)的方差贡献率为 41.359%;Hg、Cd、Cu 荷载高度集中,分别为 0.945、0.947 和 0.960,符合相关性分析的结果(Cu-Hg-Cd 复合体系).有研究指出铅锌矿的冶炼加工常造成 Cu、Hg 和 Cd 污染^[29],故 PC2 可能是矿石冶炼加工活动.

主成分 3(PC3)的方差贡献率为 14.009%,仅 Cr 荷载突出(0.916),与相关性分析结果一致(Cr 独立体系).根据文献报道 Cr 主要存在于土壤母质^[30],故 PC3 可能是自然源.

2.4.3 研究区域土壤中重金属定量解析

在 PCA 的基础上,采用 PMF 对重金属来源进行定量解析.当数据的信噪比均 > 5 时,适合 PMF 分析,最佳因子数与 PCA 一致(3 个).

如图 6 所示,因子 1 对 Cr 的贡献率接近 100%,与 PCA 中 PC3 重合,结合其平均值低于重庆市土壤元素背景值的信息, I_{geo} 显示 Cr 为无污染等级,明确为土壤母质的原生晶格赋存,因此将因子 1 识别为自然源.

因子 2 对 Cd 贡献率接近 100%,对 Hg(58.6%)和 Cu(46.5%)具有主要贡献,与 PCA 中的 PC2 重合,三者共同反映矿石加工过程中产生的污染,从冶

表 8 研究区土壤重金属主成分分析结果

Tab. 8 The results of principal component analysis of soil heavy metals in the study area

项目	旋转变换后主成分		
	PC1	PC2	PC3
Pb	0.989	0.087	0.055
Zn	0.992	0.081	-0.042
Cu	0.221	0.960	-0.123
Cr	0.093	-0.390	0.916
As	0.979	0.131	0.114
Hg	0.17	0.945	-0.205
Cd	-0.058	0.947	-0.259
特征值	3.011	2.895	0.981
方差/%	43.014	41.359	14.009
累积方差/%	43.014	84.373	98.382

注:旋转在 5 次迭代后收敛,旋转方法为凯撒正态化最大方差法.

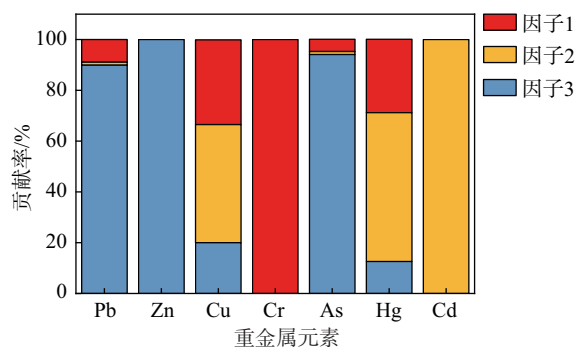


图 6 研究区域土壤中重金属源成分图谱

Fig. 6 Source composition profile of heavy metals in soil of the study area

炼过程来看,该铅锌矿区采用韦氏炉旋窑提锌工艺,Cu多源于冶炼过程中产生的废渣^[31];Hg、Cd是冶炼高温挥发的产物,通常以活跃形态存在并吸附于烟气颗粒物^[32],改进BCR法显示Hg和Cd由生物可利用态主导,迁移风险较大,因此将因子2识别为矿石冶炼加工活动。

因子3主导Pb、Zn、As的贡献,与PCA中的PC1重合,三者共同反映矿石开采和尾矿堆存过程中风化淋溶造成的同源贡献,因此将因子3识别为矿石开采活动。

如图7所示,研究区域土壤重金属污染由矿石开采活动(因子3)主导,贡献占比高达68.36%,与该区域作为历史遗留矿区的长期开采背景高度契合;其次是自然源(因子1),贡献占比为18.57%,反映了该区域土壤母质的基准贡献,人为活动影响可忽略;贡献最小的是矿石冶炼加工活动(因子2),虽然贡献占比仅13.07%,但考虑到该因子主导Hg、Cd的污染贡献,且改进BCR法的分析结果显示这两类元素在土壤中以生物可利用态为主,易通过植物吸收、地下水迁移进入食物链^[18],因此对周边居民健康与农田生态系统的潜在危害可能远超贡献占比,应重点关注。

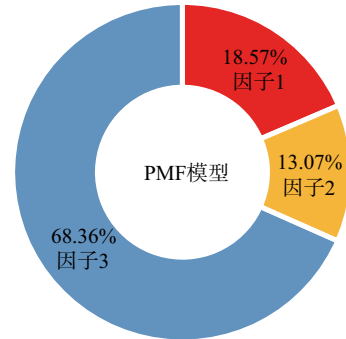


图7 不同污染源的总贡献率

Fig. 7 Total contribution rates of different pollution sources

3 结论

通过以上分析,可以得到如下结论:

1) HRI显示Cd、Hg、Pb污染较为严重,其次是Zn、As、Cu、Cr。类似历史遗留矿区生态修复需重点关注Cd、Hg和Pb的防治。

2) 来源解析表明,研究区域Pb、Zn和As主要受矿石开采活动影响,Cd、Cu和Hg主要由矿石冶炼加工活动控制,Cr由自然源主导。矿石开采活动、自然源和矿石冶炼加工活动的整体贡献率分别为68.36%、18.57%和13.07%。

3) 治理措施上,历史遗留矿区的重点在于阻断存量污染风险,可对污染严重地块进行固化处理后原位回填。对于在产矿区,可在尾矿库采取防渗措施以阻断Pb、Zn和As的污染,在冶炼加工环节优化废气废渣无害化处理工艺减轻Cd、Hg和Cu的污染。

参考文献:

- [1] 马超,赵康,冯印成,等.我国历史遗留矿山环境污染综合整治技术与路径探索[J].环境工程学报,2024,18(11):3102-3113.
MA C,ZHAO K,FENG Y C,et al. Exploration of comprehensive remediation technologies and paths for environmental pollution from historical legacy mines in China[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2024,18(11):3102-3113.
- [2] 尚衍波,陈经华,何发钰.中国铅锌选矿技术新进展[J].世界有色金属,2016(6):11-18.
SHANG Y B,CHEN J H,HE F Y. The new progress of China's lead-zinc mineral processing technology[J]. World Nonferrous Metals,2016(6):11-18.
- [3] 生态环境部.关于进一步加强重金属污染防控的意见[EB/OL].(2022-03-07)[2026-01-13].https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/202203/t20220315_971552.html.
- [4] 丁洁,彭香琴,区杰泳,等.历史遗留铅锌矿选矿厂土壤重金属污染特征及风险评估[J].环境保护科学,2023,49(5):24-30.
DING J,PENG X Q,OU J Y,et al. Pollution characteristics and risk assessments of heavy metals in soil of concentrator in historical lead-zinc mining area[J]. Environmental Protection Science,2023,49(5):24-30.
- [5] 程凌云,岳波,孟棒棒,等.历史遗留矿区铅锌冶炼渣中重金属的动态淋溶释放规律[J].环境工程学报,2025,19(8):1962-1970.
CHENG L Y,YUE B,MENG B B,et al. Dynamic leaching and release patterns of heavy metals from lead and zinc smelting slags in historical mining areas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2025,19(8):1962-1970.
- [6] 中国生态环境保护协会.《重金属环境安全隐患排查整治行动方案(2025-2030年)》发布[EB/OL].(2025-07-29)[2025-11-18].<https://www.zghbxh.org/new/995.html>.
- [7] 生态环境部.土壤环境监测技术规范(征求意见稿):HJ/T 166—2004[EB/OL].(2004-12-09).https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/200412/t20041209_111111.html.

- gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202410/W020241015547429068067.pdf
- [8] 国家环境保护局,国家技术监督局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法:GB/T 17141—1997[S]. 北京:国家环境保护局科技标准司,1997.
- [9] 环境保护部. 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:中国环境出版集团,2014.
- [10] 环境保护部. 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:中国环境出版社,2016.
- [11] 刘淑华. 重庆地区土壤中 11 种元素背景值研究取得可喜成果[J]. 重庆环境保护,1982(4):112.
- [12] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 36600—2018[S]. 北京:中国环境出版集团,2019.
- [13] 周默. 几种水质评价方法在地表水评价中的应用及比较研究[J]. 水资源开发与管理,2022,8(9):50-55.
ZHOU M. Application and comparative study of several evaluation methods for water quality in surface water evaluation[J]. Water Resources Development and Management,2022,8(9):50-55.
- [14] 张丽,蔡圣垚,周阳,等. 某铅锌矿周边农田土壤重金属污染评价及农产品污染特征[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),2025,53(5):60-69.
ZHANG L,CAI S Y,ZHOU Y,et al. The heavy metals pollution assessment of farmland soil around the lead-zinc mine and characteristics of agricultural product pollution[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition),2025,53(5):60-69.
- [15] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research,1980,14(8):975-1001.
- [16] 何东明,王晓飞,陈丽君,等. 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,2014,31(2):126-131.
HE D M,WANG X F,CHEN L J,et al. Assessment on heavy metals contaminations of sugarcane soil in Guangxi Province by the geo-accumulation index and potential ecological risk index[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment,2014,31(2):126-131.
- [17] 刘勇,王成军,刘华,等. 铅锌冶炼厂周边重金属的空间分布及生态风险评价[J]. 环境工程学报,2015,9(1):477-484.
LIU Y,WANG C J,LIU H,et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in soil around a lead and zinc smelter[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2015,9(1):477-484.
- [18] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报,2012,21(11):1881-1884.
ZHANG C Y,PENG P A,SONG J Z,et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. Ecology and Environmental Sciences,2012,21(11):1881-1884.
- [19] 王雪雯,刘鸿雁,顾小凤,等. 地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征[J]. 环境科学,2022,43(4):2094-2103.
WANG X W,LIU H Y,GU X F,et al. Distribution characteristics of heavy metals in soils affected by different land use types in a superimposed pollution area with high geological background[J]. Environmental Science,2022,43(4):2094-2103.
- [20] 施翔,王树凤,陈益泰,等. 5 种栎树幼苗对铅锌尾矿砂的耐性与植被恢复前景[J]. 应用生态学报,2019,30(12):4091-4098.
SHI X,WANG S F,CHEN Y T,et al. Tolerance and vegetation restoration prospect of seedlings of five oak species for Pb/Zn mine tailing[J]. Chinese Journal of Applied Ecology. 2019,30(12):4091-4098.
- [21] ZHANG W,ALAKANGAS L,WEI Z Y,et al. Geochemical evaluation of heavy metal migration in Pb-Zn tailings covered by different topsoils[J]. Journal of Geochemical Exploration,2016,165:134-142.
- [22] WU D,ZHANG Z P,GAO Q L,et al. Isolation and characterization of aerobic, culturable, arsenic-tolerant bacteria from lead-zinc mine tailing in Southern China[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology,2018,34(12):177.
- [23] CHEN T,LEI C,YAN B,et al. Spatial distribution and environmental implications of heavy metals in typical lead (Pb)-zinc (Zn) mine tailings impoundments in Guangdong Province, South China[J]. Environmental Science and Pollution Research International,2018,25(36):36702-36711.
- [24] 许亚丽,陈霏云,巫秋萍,等. 纳米 CeO₂ 对铅锌尾矿中重金属离子溶出特性影响的研究[J]. 功能材料,2017,48(2):

- 2135 – 2139.
- XU Y L, CHEN F Y, WU Q P, et al. Study on the effect of nano - CeO₂ on the leaching behaviors of heavy metal in lead - zinc mine tailings[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(2) :2135 – 2139.
- [25] 万斯,袁翠玉,王兵,等. 我国铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染特征及成因[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(1) :49 – 56.
- WAN S, YUAN C Y, WANG B, et al. Characteristics and causes of heavy metal pollution in soil around lead - zinc smelters in China[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(1) :49 – 56.
- [26] 刘丽丽,邓一荣,廖高明,等. 华南某污染场地土壤重金属污染健康风险评估与来源解析[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(7) :875 – 879.
- LIU L L, DENG Y R, LIAO G M, et al. Health risk assessment and source analysis of heavy metal pollution in soil of a contaminated site in South China[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2021, 43(7) :875 – 879.
- [27] 张永康,冯乃琦,刘岩,等. 江西某铅锌矿区土壤重金属形态分析及风险评价[J]. *矿产综合利用*, 2023, 44(3) :199 – 204 + 210.
- ZHANG Y K, FENG N Q, LIU Y, et al. Speciation analysis and risk assessment of heavy metals in the soil of a lead - zinc mining area[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023, 44(3) :199 – 204 + 210.
- [28] YIN R S, FENG X B, SHI W F. Application of the stable - isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10) :1467 – 1477.
- [29] 华中宝,符义昕,师彬,等. 碳质铅锌矿中锌资源的选矿回收研究进展[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2024, 55(12) :4383 – 4396.
- HUA Z B, FU Y X, SHI B, et al. Research progress on beneficiation and recovery of zinc resources in carbonaceous lead - zinc ores[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2024, 55(12) :4383 – 4396.
- [30] 周艳,陈楠,邓绍坡,等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2018, 39(6) :2884 – 2892.
- ZHOU Y, CHEN Q, DENG S P, et al. Principal component analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around a Pb - Zn Mine in southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6) :2884 – 2892.
- [31] 王菲,张曼丽,王雪娇,等. 我国铜、铅和锌冶炼过程中危险废物产生与污染特性[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(5) :1012 – 1019.
- WANG F, ZHANG M L, WANG X J, et al. Generation and pollution characteristics of hazardous wastes from smelting of copper, lead and zinc in China[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(5) :1012 – 1019.
- [32] 杨姝,柴立元,袁园,等. 锌冶炼烟尘中铅汞分布及形态研究[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(1) :301 – 305.
- YANG S, CHAI L Y, YUAN Y, et al. Distribution and species of lead and mercury in flue dust from zinc smelting[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(1) :301 – 305.

(编辑:李媛)