

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立40周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015~2020年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019年秋季海南省4次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTESX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建锋 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾立新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析

张扣扣¹, 贺婧^{2,3}, 钟艳霞^{2,3*}, 魏琪琪¹, 陈锋⁴

(1. 宁夏大学地理科学与规划学院, 银川 750021; 2. 宁夏大学生态环境学院, 银川 750021; 3. 宁夏大学西北土地退化与生态恢复国家重点实验室培育基地, 银川 750021; 4. 淮安国家高新技术产业开发区管委会, 淮安 223300)

摘要: 以中卫市沙坡头区南部峡峁子沟汇水区为研究区, 采用网格布点法采集 0~20 cm 表层土壤样品 194 份, 对 Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cr、Cd、Hg 和 Pb 这 9 种重金属元素进行含量测定, 采用 PMF 源解析模型和 IDW 插值法分析重金属的来源和空间分布, 利用 ArcGIS 空间统计分析工具进行空间自相关和聚类与异常值分析, 得到土壤中重金属来源的分布区域。结果表明, 研究区 Hg、Ag、Cd 和 Pb 平均值分别为背景值的 20.48、3.13、2.23 和 1.12 倍, Cd、Cu、Pb 和 As 最大值分别为筛选值的 10.92、5.52、2.03 和 1.39 倍, 污染较为严重; Cu、Cd、Pb 和 Hg 的变异系数大小为: Cu(283.23%) > Cd(224.77%) > Pb(144.40%) > Hg(67.12%), 受人类活动影响密切; PMF 源解析得到 4 个主要污染源: 自然母质源(32%)、矿业活动和交通运输综合源(17.1%)、工业活动和大气沉降综合源(40.3%)及农业活动和农田压砂综合源(10.6%), 代表元素分别为 Cr 和 Ni, As 和 Cu, Hg 以及 Cd; 空间统计分析结果表明土壤重金属主要污染源为矿业活动和农业活动, 污染严重的区域分布在研究区南部的矿区和研究区东部、中部和西北部的种植区。

关键词: 土壤重金属; 重金属源解析; PMF 模型; 空间统计分析; 莫兰指数

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-5192-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202201113

Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS

ZHANG Kou-kou¹, HE Jing^{2,3}, ZHONG Yan-xia^{2,3*}, WEI Qi-qi¹, CHEN Feng⁴

(1. School of Geography and Planning, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. School of Ecology and Environment, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 3. National Key Laboratory Breeding Base of Northwest Land Degradation and Ecological Restoration, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 4. Huai'an National New & High-Tech Industry Development Zone, Huai'an 223300, China)

Abstract: This study area was based on the catchment area of the Yaoxianzi ditch located in the arid region of western China. A total of 194 topsoil samples of 0-20 cm depth were collected using the mesh distribution method. The contents of nine heavy metals (Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cr, Cd, Hg, and Pb) were determined using ICP-MS. The source and spatial distribution of heavy metals were analyzed using PMF and IDW. Spatial autocorrelation and clustering and outlier analysis were performed using the Spatial Statistical Analysis tool of ArcGIS. The main sources and distribution areas of heavy metals in the soil were obtained through comprehensive analysis. In the study area, the average values of Hg, Ag, Cd, and Pb were 20.48, 3.13, 2.23, and 1.12 times the background values, and the maximum values of Cd, Cu, Pb, and As were 10.92, 5.52, 2.03, and 1.39 times the filter values, respectively. The coefficients of variation of Cu, Cd, Pb, and Hg were ordered as Cu(283.23%) > Cd(224.77%) > Pb(144.40%) > Hg(67.12%) and were closely affected by human activities. The heavy metals in the soil around mining areas came from four main sources: natural parent material (32%), the mixed source of mining activities and transportation (17.1%), the mixed source of industrial activities and atmospheric sedimentation (40.3%), and the mixed source of agricultural activity and putting sandy gravel in farmland (10.6%). Cr and Ni, As and Cu, Hg, and Cd could represent these four sources of heavy metal pollution, respectively. The main sources of soil heavy metal pollution were mining activities and agricultural activities. The heavily contaminated areas were distributed in the mining areas in the south of the study area and in the planting areas in the eastern, central, and northwestern parts of the study area.

Key words: soil heavy metals; source identification of heavy metals; PMF model; spatial statistical analysis; Moran's I

中国是矿产资源大国^[1], 矿产资源的开发利用在促进国家经济发展的同时给生态环境带来严重威胁, 尤其是中小型矿山因其开采冶炼技术落后, 废水尾矿处理不当等原因造成全国范围的重金属污染问题^[2,3]。对此, 有学者从重金属污染迁移特征、模型反演预测、来源解析和健康风险评价等多个角度进行了研究报道^[4~7]。重金属在风力和雨水等作用下通过空气、土壤和水体进入食物链, 危害人体健康^[8,9]。本研究区位于宁夏中卫市常乐镇, 该区域生态环境脆弱, 地表覆盖率低, 风力侵蚀严重^[10]。因此, 分析其土壤重金属空间分布特征, 解析土壤重金属来源对区域内土壤重金属污染评价、人畜健康评

价和生态环境保护研究具有重要意义。

污染源解析对土壤重金属污染修复和治理至关重要^[11]。正定矩阵因子分析法 (positive matrix factorization, PMF) 既可以定性识别污染源类型又可以定量分析污染源贡献率^[12], 同时具有数据需求低, 操作简单且解析精度高等优点^[13], 应用广泛^[14]。张富贵等^[15]在云南省宣威市、柴磊等^[12]在

收稿日期: 2022-01-13; 修订日期: 2022-03-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802906); 宁夏自然科学基金项目(2021AAC03032)

作者简介: 张扣扣(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染及治理, E-mail: koukou_zhang@163.com

* 通信作者, E-mail: zhongyx_w@163.com

兰州市和吴志远等^[16]在北京某工业污染场地均利用 PMF 方法定量解析出土壤重金属各污染源平均贡献量和各样点各污染源对每种重金属的贡献量, 都说明 PMF 模型的解析效果较好。

但 PMF 模型及各类源解析模型只关注数据间的特征关系而忽略了数据的空间特征^[17], 地理空间分析方法可以有效弥补这一点^[11]。地理信息系统 (geographic information system, GIS) 空间插值分析工具利用地统计结果和采样点之间的空间相关性, 预测未采样点的数据^[18]。反距离权重 (Inverse distance weighted, IDW) 插值以离开格网点的距离为依据赋予数据点权重, 权重比较均匀地分配给各数据点, 是一个确定性插值^[19], 同时可以最大程度保留极端值, 更加适用于污染较为严重的区域^[20]。空间统计分析工具可以直观反映污染物在研究区内的聚集程度和各聚集区域的位置及其相关关系^[21], Khosravi 等^[22]利用该工具研究发现 NILZ 公司的活动对研究区重金属分布影响较大, Zhang 等^[23]利用该方法确定了爱尔兰戈尔韦市铅污染热点, Tepanosyan 等^[24]证实了局部莫兰指数 (local Moran's I) 在识别空间聚类最佳范围方面的适用性。

宁夏中卫位于西北干旱、半干旱地区, 降雨量小, 蒸发量大, 生态环境极为脆弱。在经济快速发展的情况下, 切实做好本地区矿区土壤重金属污染问题的研究和防治工作十分迫切。对其土壤重金属污染问题的研究不仅是实施自治区“生态立区”战略的内涵要求, 也是实现黄河流域生态保护和高质量发展重大国家战略的价值体现。陈锋^[10]对研究区内土壤重金属的污染特征及生态健康风险进行了研究, 发现该区域内重金属污染严重, 重度污染水平达 91.24%, 高度生态风险区占 72.7%, 存在致癌风险, As 和 Cr 元素是主要致癌风险因子; 崔文斌^[25]对研究区内尾矿库的风蚀特征及潜力进行研究, 发现该尾矿库区难以形成地表结皮, 大风频发的冬春季易发生风蚀现象, 对周围环境造成污染。本研究利用 IDW 空间插值分析土壤重金属含量的空间分布特征, 并结合 PMF 定量解析结果确定研究区土壤重金属污染来源, 利用 ArcGIS 空间统计分析工具, 研究各污染物的空间关系和聚类分布并综合分析研究区内土壤重金属的主要来源和分布特征, 以期为该区域土壤重金属污染评价及土地分区管理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于宁夏中卫市沙坡头区西南部常乐

镇, 南连山区, 北靠黄河。常乐镇辖 15 个行政村, 耕地面积约为 19.3 km², 该区深居内陆, 地处黄土高原北部边缘, 地形多为山地和丘陵, 地势较高, 平均海拔约为 1200 m, 属典型的大陆性季风气候, 夏季炎热短暂、冬季寒冷较长, 多风多沙且干旱少雨。全年日照时数为 2 800 h, 年最高温度为 35℃, 最低温度为 -25℃, 年均气温在 7.3 ~ 9.5℃ 之间, 年均降水量为 179.6 ~ 367.4 mm, 年均蒸发量为 1 829.6 ~ 1 947.1 mm, 降水主要集中在 6 ~ 8 月, 占全年降水量的 60%。研究区内煤炭、石膏、石灰石、石英、黏土和铜矿石等矿产资源丰富, 原煤储量达 2 亿 t。土壤类型有灰钙土、黄绵土、风沙土、灌淤土、新积土、盐土和红黏土。天然植被主要以旱生灌木、半灌木、耐寒的蒿属和禾本科草类为主。该区域采矿场、选矿厂和尾矿库建于黄河支流腰峁子沟洪水冲击边缘, 季雨期时洪水可携带雨水冲刷流失的尾矿渣和废液直接流入黄河, 极大地危害黄河水质。

1.2 土壤样品采集与分析测试

2019 年 7 月, 采取网格系统布点法, 样方大小为 400 m × 600 m, 利用木铲和聚乙烯托盘, 在采样点范围 1 m 内采用五点混合法取 0 ~ 20 cm 表层土, 剔除土壤中大粒径石砾和植物根系等杂物, 混匀后采用四分法保留约 500 g 土样, 装入干净聚乙烯采样袋中, 贴好标签, 同时用 GPS 对采样点进行精确定位, 并记录和拍摄采样点周围环境, 采样点位置分布详见图 1。

共采集矿区及周围土样 194 个。土壤样品放于室内阴凉处自然阴干, 风干土壤用玛瑙研钵进行研磨过 100 目尼龙筛网后, 放入样品袋中储存备用。土壤样品采用 HNO₃-HF-HCl 消解法, 用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, NexION 350X) 进行土壤中 Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cr、Cd、Hg 和 Pb 含量的测定, 其相应金属元素检出限分别为 0.000 2、0.002、0.000 7、0.000 4、0.000 09、0.000 3、0.000 07、0.001 和 0.000 04 μg · L⁻¹。

每批次试验过程中空白对照样品和质控样品进行同步测定, 并采用国家标准土壤样品 (GSS-8) 进行质量控制, 元素回收率 99.75% ± 4.55%。测试过程中使用在线内标溶液 Ge74 和 In115 进行校准以补偿仪器性能的可能变化及分析过程中的基质反应。

1.3 正定矩阵因子分析法 (PMF)

正定矩阵因子分析 (PMF) 模型进行源解析时, 假设矩阵 X 为测定的样品浓度, 浓度矩阵 X 可以分解为分数矩阵 G 和载荷矩阵 F , 残差矩阵 E 表示浓度矩阵 X_{ij} 和模型矩阵 Y_{ij} 之间的差值。其基本方程

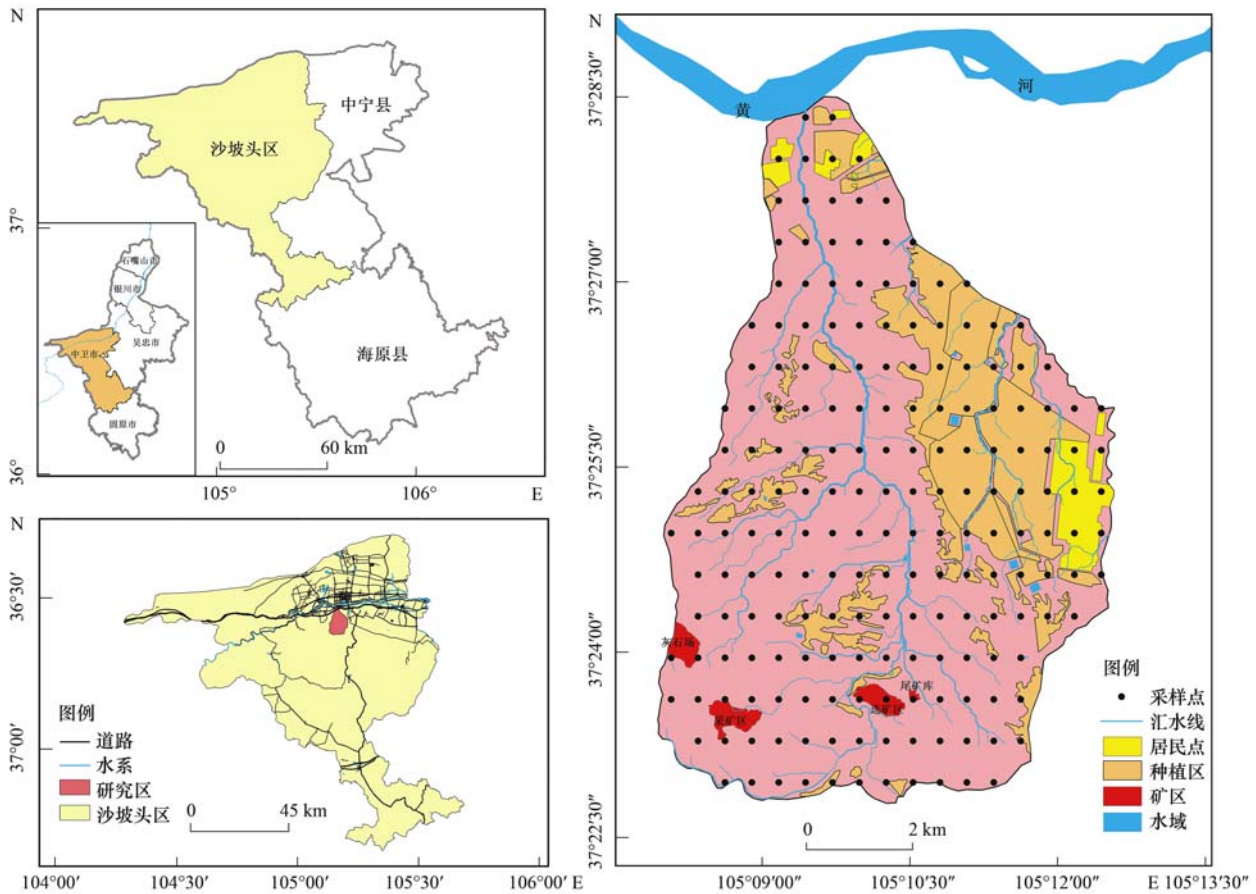


图1 研究区位置、概况和采样点分布示意

Fig. 1 Location, overview, and distribution of sampling sites in the study area

如下:

$$E_{ij} = X_{ij} - Y_{ij} \quad (i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n) \quad (1)$$

$$Y_{ij} = \sum_{h=1}^p G_{ih} F_{hj} \quad (2)$$

式中, E_{ij} 表示残差矩阵; G_{ih} 表示第 i 样品在第 h 源中的贡献, 即源分数矩阵; F_{hj} 表示第 j 污染物在源 h 中贡献浓度, 即源载荷矩阵; p 为源数目。

定义“目标函数” Q 为残差矩阵 E 的函数, 其基本方程如下:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{E_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} = 0.1 X_{ij} + \text{MLD}/3 \quad (4)$$

式中, σ_{ij} 为输入样品种类浓度的不确定度, MLD 为各物质的检测限, X_{ij} 为样品的重金属浓度。

1.4 空间统计分析

1.4.1 空间自相关分析(global Moran's I)

空间自相关分析根据要素位置和要素值综合考察要素在空间的聚集、离散或随机分布情况。通过空间自相关指数的计算, 使得对地理数据的空间自相关分析由定性描述变为定量分析^[26]。全局莫兰指数(global Moran's I) 是主要的空间自相关指数之一。其表达式为:

$$\text{global Moran's } I = \frac{N \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} (z_i - \bar{z}) (z_j - \bar{z})}{\left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} \right) \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (6)$$

式中, $\bar{z}$ 为变量 z 的平均值; z_i 和 z_j 分别为变量在空间 i 和 j 处的数值 ($i \neq j$); W_{ij} 为 z_i 与 z_j 之间的空间权重函数。

全局莫兰指数的值 (I) 在 $[-1, 1]$ 之间, $I > 0$ 表示所有地区的属性值在空间上有正相关性, 即属性值越大(小) 越容易聚集在一起; $I < 0$ 表示所有地区的属性值在空间上有负相关性, 即属性值越大(小) 越不容易聚集在一起; 当 $I = 0$ 时, 表示该属性在空间无相关性, 属于随机分布。

全局莫兰指数指示要素在空间聚集情况时要借助其 P 值(显著性水平) 和 z 得分(临界值), 当 $P < 0.05$ 时, 表示其显著相关, 此时若 $z > 1.96$ 为显著正相关, $z < -1.96$ 为显著负相关。

1.4.2 聚类与异常值分析(Anselin local Moran's I)

地理学第一定律指出, 任何事物都是与其他事物相关的, 相近的事物关联更紧密^[11]。空间自相关分析可以了解要素在空间的聚集类型, 但无法知道

聚类(聚集类型)发生的区域^[27]. 局部莫兰指数 (Anselin local Moran's *I*) 可以很好地表示空间相似性(空间聚类)或差异性(空间离群点)^[21]. 其表达式如下:

$$\text{Anselin local Moran's } I = \frac{z_i - \bar{z}}{\sigma^2} \sum_{j=1, j \neq i}^n [W_{ij}(z_j - \bar{z})]$$

(7)

式中, $\bar{z}$ 为变量 z 的平均值; z_i 和 z_j 分别为变量在 i 和 j 区域的数值($i \neq j$); σ^2 为变量 z 的方差; W_{ij} 为 z_i 与 z_j 之间的空间权重函数,在选中尺度内时赋予权重 1,超过尺度时权重值为 0; $z_i - \bar{z}$ 为 i 区与整个区域的重金属含量之间的高低情况, $\sum_{j=1, j \neq i}^n [W_{ij}(z_j - \bar{z})]$ 为 i 周围区域与整个区域的重金属含量之间的高低情况.

当某区域与其周围区域重金属含量于 0.05 水平显著高于整个区域重金属含量时表现为高高聚集类型,低于整个区域重金属含量时表现为低低聚集类型,当高低水平不一致时表现为高值异常或低值异常.

1.5 数据处理方法

本文采用 Excel 2016 和 Origin 2018 进行数据

整理及图表绘制;运用 SPSS 25.0 进行数据描述性统计;利用 ArcGIS 10.6 进行空间插值、空间统计分析和制图;利用 EPA PMF 5.0 进行土壤重金属污染源解析.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属污染含量描述性统计分析

对研究区的土壤重金属含量进行数据描述性统计结果见表 1. 从中可知,研究区土壤重金属 $\omega(\text{Ni})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{As})$ 、 $\omega(\text{Ag})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Hg})$ 和 $\omega(\text{Pb})$ 的平均值分别为 9.33、13.84、26.11、4.43、0.52、57.78、0.25、0.43 和 22.98 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 通过与《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)的筛选值^[28]和宁夏土壤重金属元素背景值^[29]相比,发现 9 种重金属平均含量均未超出其风险筛选值,其中 Hg、Ag、Cd 和 Pb 含量分别为宁夏土壤重金属背景值的 20.5、3.1、2.3 和 1.1 倍. Hg、Ag、Cr、As、Cu、Cd、Pb 和 Zn 含量的最大值分别为其背景值的 64.8、7.2、1.7、2.9、25.0、58.5、16.8 和 1.2 倍,其中 As、Cu、Cd 和 Pb 分别为其筛选值的 1.4、5.5、10.9 和 2.0 倍.

表 1 土壤重金属含量描述性统计结果¹⁾
Table 1 Descriptive statistical results of heavy metal contents in soil

项目	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cr	Cd	Hg	Pb
平均值	9.33	13.84	26.11	4.43	0.52	57.78	0.25	0.43	22.98
中位数	9.77	10.43	25.65	4.18	0.55	59.15	0.19	0.33	16.98
标准差	2.21	39.19	5.15	2.54	0.16	13.48	0.56	0.29	33.18
偏度	-0.28	13.58	3.39	9.45	-0.27	-0.03	10.03	0.36	8.28
峰度	0.26	187.14	18.02	108.14	1.26	0.43	102.90	-1.06	74.09
最小值	3.60	3.28	17.96	2.47	0.38	22.69	0.11	0.07	8.96
最大值	16.35	552.05	62.72	34.78	1.19	101.71	6.55	1.36	345.14
变异系数	23.68	283.23	19.72	57.29	30.38	23.33	224.77	67.12	144.40
背景值	36.60	22.10	58.80	11.90	0.166	60.00	0.112	0.021	20.60
筛选值	190.00	100.00	300.00	25.00	—	250.00	0.60	3.40	170.00

1) 变异系数单位为%,其余单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

从各重金属含量范围看, $\omega(\text{Ni})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{As})$ 、 $\omega(\text{Ag})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Hg})$ 和 $\omega(\text{Pb})$ 分别为 3.6 ~ 16.35、3.28 ~ 552.05、17.96 ~ 62.72、2.47 ~ 34.78、0.38 ~ 1.19、22.69 ~ 101.71、0.11 ~ 6.55、0.07 ~ 1.36 和 8.96 ~ 345.14 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,各元素含量变化较大. 变异系数为标准偏差与平均值的比值,反映样本数据的离散程度,一般认为变异系数的大小表示受人为影响程度的强弱^[12],变异系数 < 10% 为弱变异、10% ~ 100% 为中等强度变异和 > 100% 为强变异. 9 种重金属含量的变异系数由大到小排序为: Cu (283.23%) > Cd (224.77%) > Pb (144.40%) > Hg (67.12%) >

As (57.29%) > Ag (30.38%) > Ni (23.68%) > Cr (23.33%) > Zn (19.72%). 根据上述分类标准可知 Cu、Cd 和 Pb 为强变异, Hg、As、Ag、Ni、Cr 和 Zn 元素均属中等强度变异.

综上,9 种重金属在该地区均存在着一定的累积情况,其中 Hg、Ag、Cd 和 Pb 平均值超过其背景值, As、Cu、Cd 和 Pb 最大值超过其筛选值, Hg、Cu、Cd 和 Pb 含量超出较多,污染较为严重. Cu、Cd 和 Pb 受人类活动影响密切,需引起重视.

2.2 重金属含量空间分布特征分析

空间插值法被广泛用于资源、灾害管理和生态环境治理等. IDW 以地理学第一定律为理论依据,

认为预测点随距观测点距离的增加而受到更小的影响,是应用较多的插值方法之一^[18,19]. 本文对 194 个采样点 Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cr、Cd、Hg 和 Pb 共 9 种重金属含量利用 ArcGIS 空间分析工具进行反距离权重插值,得到土壤重金属含量空间分布(见图 2). 从中可知,Ni 和 Cr 空间分布较为一致,大体上呈北高南低,局部有极高值分布,结合图 1 发现主要在西南部灰石场和南部选矿厂与尾矿库范围分布,中部、东部和西北部农田区域含量较高,结合采样记录发现其主要作物为压砂瓜. Ag 元素含量整体偏高,除南部山区较低外,北部、东部和东北均分布高值且范围大,西部、灰石场和选矿厂有极高值分布,特别是在南部、中南部和北部均有一个低值区分布,结合图 1 分析发现其均在峨岷子沟道内.

Cu、Zn、As、Pb 和 Hg 整体呈南高北低趋势. Cu 和 As 含量整体较低,高值集中分布在南部灰石

场、采矿场、选矿厂和东部压砂瓜田范围内,特别是在选矿厂范围内出现极高值. Zn 和 Pb 含量分布较为一致,在灰石场、选矿厂南、东部和西部压砂地及北部居民点均有高值分布,在峨岷子沟、东部居民区及东北部和西北部农田区域低值分布范围较广. Hg 元素分布分区明显,分区内含量分布均匀,西南部有一个极高值,结合图 1 发现其为研究区内铜银矿的采矿区,北部有一个低值(低于背景值)分布区位于峨岷子沟入黄(黄河)口.

Cd 元素分布均匀,高值呈岛状分布在研究区中部偏东压砂地区域、灰石场和选矿区,点源特征明显,北部入黄口有极低值分布.

综合来看,研究区的各重金属元素空间分布既有一致性又有差异性,Ni、Cr 和 Ag 这 3 种元素在研究区均呈现北高南低的分布趋势,Ag、Hg 和 Cd 在整个研究区含量较高且分布面积较大,Cu、Zn、As 和 Pb 空间分布格局具有相似性.

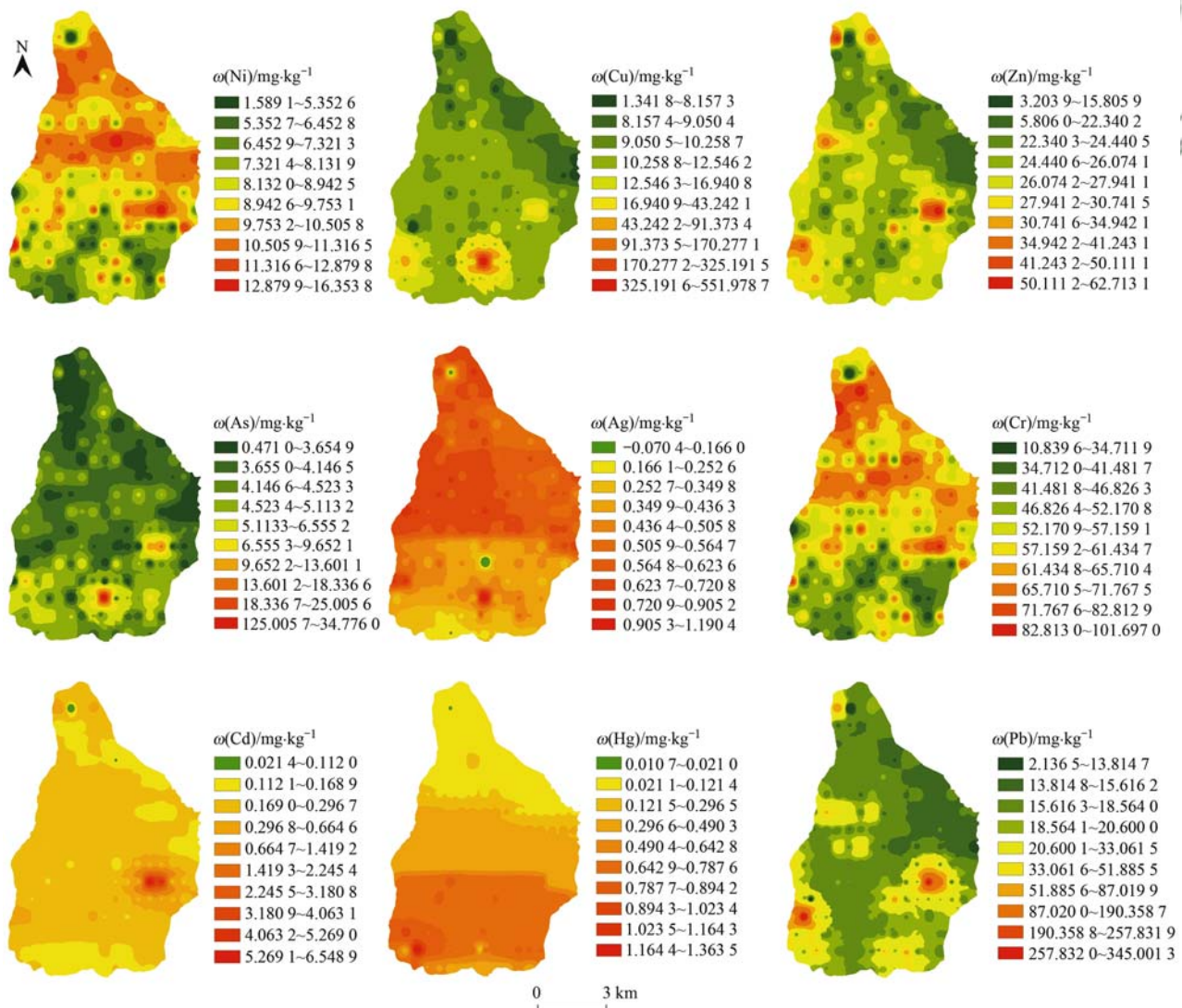


图 2 土壤重金属含量空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of heavy metal contents in soil

2.3 重金属污染来源解析

运用 PMF 源解析模型分析得到研究区土壤重金属源组成(见图 3), 结果显示因子数为 4 时 Q 值最小且残差多在 $-3 \sim 3$ 之间, 元素实测值和预测值的相关性均符合要求. 其中, Hg 的实测值与预测值相关性最好, $r^2 = 0.994$; As 的相关性最小, $r^2 =$

0.632; 其他元素 r^2 均高于 0.7. 表明 4 个因子能够较好解释本地区土壤重金属来源信息, 4 个因子总的贡献率分别为 32%、17.1%、40.3% 和 10.6%, 对各种金属的贡献率见图 4. 对 4 个因子在各采样点的贡献率进行反距离插值得到源贡献率空间分布如图 5 所示.

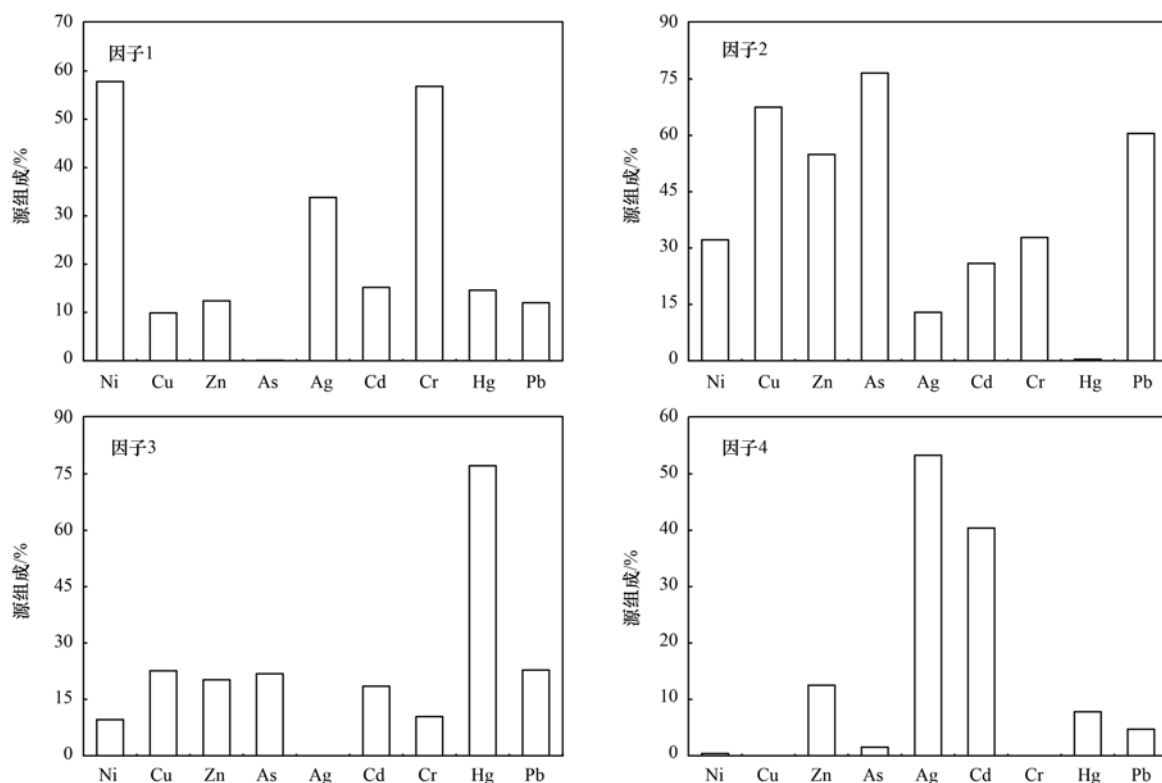


图3 土壤重金属源组成

Fig. 3 Composition of heavy metal sources

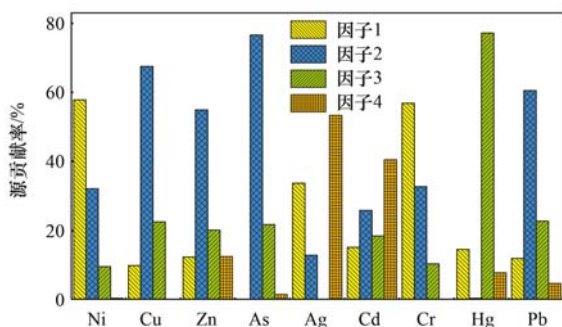


图4 土壤重金属源贡献率

Fig. 4 Contribution rate of soil heavy metal sources

由图 3 可知, 因子 1 主要组成元素有 Ni、Cr、Ag、Hg、Cd、Pb 和 Zn 等. 根据表 1 可知 Cr 和 Ni 的平均含量均未超出宁夏土壤重金属背景值, 且变异系数分别为 23.33% 和 23.68%, 受人为活动影响较小, 一般认为其与成土母岩的矿物成分相关性大, 属于自然母质来源. 从图 5 可知因子 1 贡献率整体上北高南低, 南部矿区分布小范围高值与 2.2 节中 Ni 和 Cr 含量空间分布一致, 有学者对宁夏地区土壤重

金属 Cr 和 Ni 的污染源解析结果与本研究相同^[30]. 蜈蚣子铜银矿的地层类型主要为新近系、泥盆系、石炭系和第四系^[31], 有研究表明 Ag 和 Cd 等元素在石炭系岩石中含量较高^[32], 研究区内铜银矿区为蜈蚣子铜矿 I 号和 III 号矿段, 该矿床伴生元素有 As、Pb、Zn 和 Ni 等^[31], 结合图 2 分析结果 Hg、Cu、Pb、Zn 和 Ni 在矿区均有高值分布. 综上可以确定因子 1 为自然母质来源, 其代表性元素为 Cr 和 Ni.

因子 2 贡献较多的重金属元素为 As、Cu、Pb 和 Zn, 其次对 Cr、Ni、Cd 和 Ag 也有贡献. Cu、Pb 和 As 变异系数分别为 283.23%、144.40% 和 57.29%, 可以确定与人类活动关系密切. 由图 4 可发现因子 2 高贡献值主要在居民区和矿区, 田红^[33]研究显示该矿区铜银矿石主要是氧化矿和硫化矿, 闪锌矿和方铅矿是硫化矿的部分矿石成分, 说明其与矿业活动息息相关. 韩志轩等^[34]的研究表明源于交通的重金属污染物主要包括 Pb、Zn 和 Cu 等, Pb 主要来源于交通工具的燃料燃烧、汽车引擎和轮胎

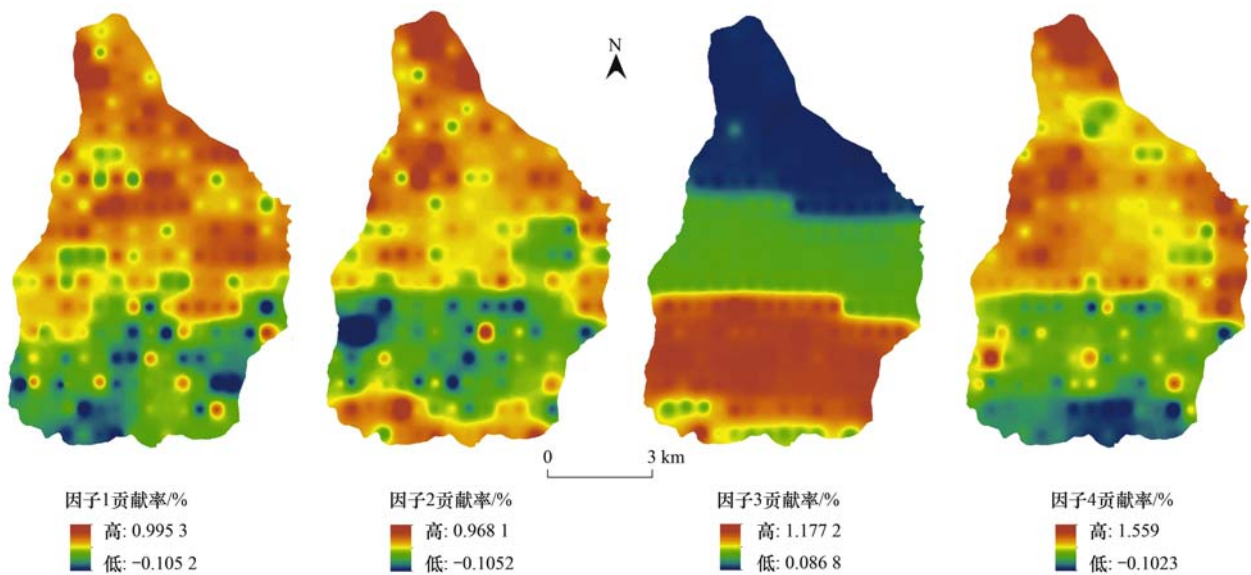


图5 土壤重金属源贡献率空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of contribution rate of soil heavy metal sources

摩擦,Zn 作为刹车片、轮胎、车辆镀锌钢板和润滑油的重要添加剂,较为广泛应用于车辆中.在本研究区内,交通道路分布在蜈蚣子沟及其支流两侧,道路坑洼不平,矿山开采期间大量货车运送矿石及矿渣,造成矿石粉尘等沿道路分布.因此可以判断因子2与铜银矿开采、浸提和尾矿堆积有关,定义因子2为人为矿业活动和交通运输综合源,其代表元素为Cu、As、Pb和Zn.

因子3主要贡献元素为Hg,是研究区Hg累积的主要来源,Hg的变异系数为67.12%属中等强度变异,表明Hg受人类活动影响较大.有研究表明Hg基本属于混合来源^[35],工业活动是Hg排放的重要来源,人类排放可占到全球汞排放的60%~80%^[36],大气干、湿沉降是土壤Hg的重要污染源之一^[37].由描述性统计结果可知(表1),Hg的平均值高于宁夏土壤重金属元素背景值达20.5倍,Hg的生态危害较大,在大气中具有较强的稳定性和移动性,其传输距离能达到40 km,经大气传输最后通过沉降进入表层土壤^[38].中卫市有色金属冶炼和煤化工等企业是其经济发展的重要产业,有研究表明区域工矿企业、煤炭燃烧和金属冶炼等是Hg排放的重要来源^[35].中卫市沙坡头区常年主导风向为北风^[39],在风力的作用下,Hg在南部沉降,致使研究区Hg含量呈现出南高北低的趋势.根据已有研究,比较不同地区土壤重金属含量,结果表明研究区Hg含量高于宁夏吴忠市^[40]和宁东基地^[41],一方面研究区铜银矿开采及尾矿堆积造成Hg的排放,另一方面距离研究区较远位于中卫市附近的其他工业活动排放Hg,在风力作用下通过大气传输至本研究

区干沉降而造成Hg的聚集.因此可以判定因子3为工业活动和大气沉降综合源,其代表元素为Hg.

因子4主要贡献元素为Ag和Cd,对Zn、Hg和Pb等也有贡献.由图1可知,该研究区农田分布面积较广,压砂瓜田地、枸杞园地和果园林地等农业用地众多,结合文献^[31,32]可知研究区内Ag和Cd含量较高.因研究区生态环境脆弱,降雨量少而蒸发强烈,因此当地农民把经过风化、被山洪冲刷到山沟里淤积的岩石碎片,拉运铺压在灰钙土土壤上而形成的压砂地具有保水保温的作用.结合前人研究成果^[42,43]及遥感影像和实地勘察,发现该区域压砂地砂石主要为经风化和山洪冲刷搬运而来的绿色板岩,板岩中 $\omega(\text{Zn})$ 和 $\omega(\text{Pb})$ 分别为 $122.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $39.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在农户修整土地和灌溉等过程中,很容易造成重金属元素的释放和扩散.从图5可以发现,因子4的高贡献值分布在农业种植区,其含量高于吴忠市^[40]和宁东基地^[41],张敏^[44]的研究发现宁夏引黄灌溉区农药化肥过量使用导致土壤中As、Cr、Cd和Pb的累积,农业是农民收入的重要来源,复合肥料等农用物资使用是高产的需要.有研究表明 $\omega(\text{Cd})$ 在磷肥中较高,可达到 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[45],从而较容易导致Cd的累积,因此可确认因子4为农业活动和农田压砂综合源,Cd可作为农业活动的标志元素.

综上,PMF模型解析出4个因子分别为自然母质源、矿业活动和交通运输综合源、工业活动和大气沉降综合源以及农业活动和农田压砂综合源,其代表元素分别为Cr和Ni、As和Cu、Hg以及Cd.

2.4 土壤重金属污染源空间分布特征分析

2.4.1 空间相关性分析

应用 ArcGIS 空间自相关分析工具计算研究区土壤中 9 种重金属的全局莫兰指数结果见表 2。9 种重金属全局莫兰指数均 >0.9 ，接近 1，表明该研究区土壤中 9 种重金属在空间上均呈现正相关关系，即元素含量值越大（小）越容易聚集在一起^[26]。P 值均 <0.05 ， z 得分均 >2.58 ，且 z 得分非常高，说明各重金属元素具有极显著的空间自相关性，在空间上存在聚集现象^[22]。

从表 2 中可以发现 9 种元素全局莫兰指数由大

到小依次为 Hg、Ag、Ni、Cr、Cd、Zn、Pb、As 和 Cu，根据其全局莫兰指数大小和 z 得分可以将 9 种重金属元素分为 4 类。第 I 类为 Hg 和 Ag，在 9 种重金属中有最高的全局莫兰指数值和 z 得分，Hg 的全局莫兰指数约为 0.996，Ag 约为 0.984， z 得分 Hg 为 172.1，Ag 为 170.0；第 II 类为 Ni 和 Cr，其莫兰指数接近 0.97， z 得分分别为 167.5 和 167.3，两种重金属的莫兰指数值和 z 得分非常接近；第 III 类是 Cd、Zn 和 Pb，莫兰指数约为 0.95， z 得分在 164.2 ~ 166.4 之间；第 IV 类为 As 和 Cu，其莫兰指数约为 0.93， z 得分分别为 162.4 和 162.5。

表 2 土壤中各重金属全局莫兰指数汇总

Table 2 Summary of global Moran's I index of heavy metals in soil

重金属元素	预期指数	方差	z 得分	P 值	全局莫兰指数(I)	分类
Hg	-0.000 129	0.000 033	172.106 785	0.000 000	0.995 886	I
Ag	-0.000 129	0.000 033	170.001 633	0.000 000	0.983 623	
Cr	-0.000 129	0.000 033	167.263 026	0.000 000	0.967 736	II
Ni	-0.000 129	0.000 033	167.506 635	0.000 000	0.969 162	
Cd	-0.000 129	0.000 033	166.386 721	0.000 000	0.956 238	III
Zn	-0.000 129	0.000 033	164.717 293	0.000 000	0.952 081	
Pb	-0.000 129	0.000 033	164.189 748	0.000 000	0.945 504	
As	-0.000 129	0.000 033	162.400 625	0.000 000	0.932 550	IV
Cu	-0.000 129	0.000 033	162.489 558	0.000 000	0.925 755	

从表 2 中可以发现，Ag 和 Hg 的 $I > 0.98$ ， z 得分 >170 ，其空间相关性极为显著，结合 2.3 节 PMF 源解析结果发现其来源明确，单一来源对其贡献率极高。Cr 和 Ni 莫兰指数接近 0.97， z 得分 >167 ，各因子贡献率相近，表明 Cr 和 Ni 来源一致，与源解析结果相同。Zn、Cd 和 Pb 与 Cu 和 As 的莫兰指数分别为 0.95 和 0.93， z 得分在 162 ~ 166 之间，其来源复杂，影响其含量及分布的因素较多，是源解析的难点所在。

本文结果发现，元素间莫兰指数或 z 得分数值相近时其来源有相似性；当元素间莫兰指数和 z 得分数值变化一致时，其来源高度一致；元素的全局莫兰指数越接近 1 其来源越容易辨别。

2.4.2 空间聚类分析

土壤中某些重金属异常高值的分布通常会与工业、城镇和农业等的分布出现较好的相关性^[46]，重金属在空间上的聚类特征可作为判断重金属污染的热点区域，自然因素作用造成的空间变异尺度较大，而人为贡献主要体现在中小空间尺度上。本文采用 ArcGIS 空间聚类与异常值分析工具，计算了 9 种重金属的局部莫兰指数，得到 9 种重金属的聚集类型空间分布特征如图 6 所示。

Ni、Cr 和 Ag 空间聚类基本一致，高高聚集类型主要在北部、中部、东部的种植区和居民区以及西

南部的灰石场和南部的尾矿库附近，这表明这 3 种元素来源于自然因素，但主要依靠人类工矿业和农业活动进行释放。由于 Ag 无筛选值，相关报道较少，但 Cr 和 Ni 因其难降解，长期暴露会对人体产生极大地危害，因此本地区相关报道较多^[30,47]，研究区内北部主要为农业种植区和居民区，且其靠近黄河，离市区近，针对污染情况应采取措施，对受 Cr 和 Ni 污染的土壤应加以修复。

Hg 的聚集类型主要为低低聚集类型和高高聚集类型，无异常值。低低聚集类型全部分布于北部、东北部和西北部，高高聚集类型主要分布于中部以南区域，南部岷岷子沟及其支沟附近和中部地区的局部莫兰指数 z 得分介于 $[-1.65, 1.65]$ ，在空间上无明显聚集现象。通过聚集类型可以知道，Hg 污染严重的区域在南部山区，由于 Hg 易进入食物链进行传播，且其毒性较大，因此针对该区域应禁止农业种植及放牧活动。对于研究区中部和北部也应进一步加强重金属污染监测评价工作，确保该地区人民财产安全。

Cu 与 Zn、As 和 Pb 在西南部灰石场与采矿区都有较大范围的高高聚集类型出现，Cu 和 As 在选矿区和尾矿库区有大范围的高高聚集类型出现，具有点源污染特征，应加以重视。Pb 和 Zn 在北部居民区和种植区出现高高聚集类型，Zn、Cd 和 Pb 在农

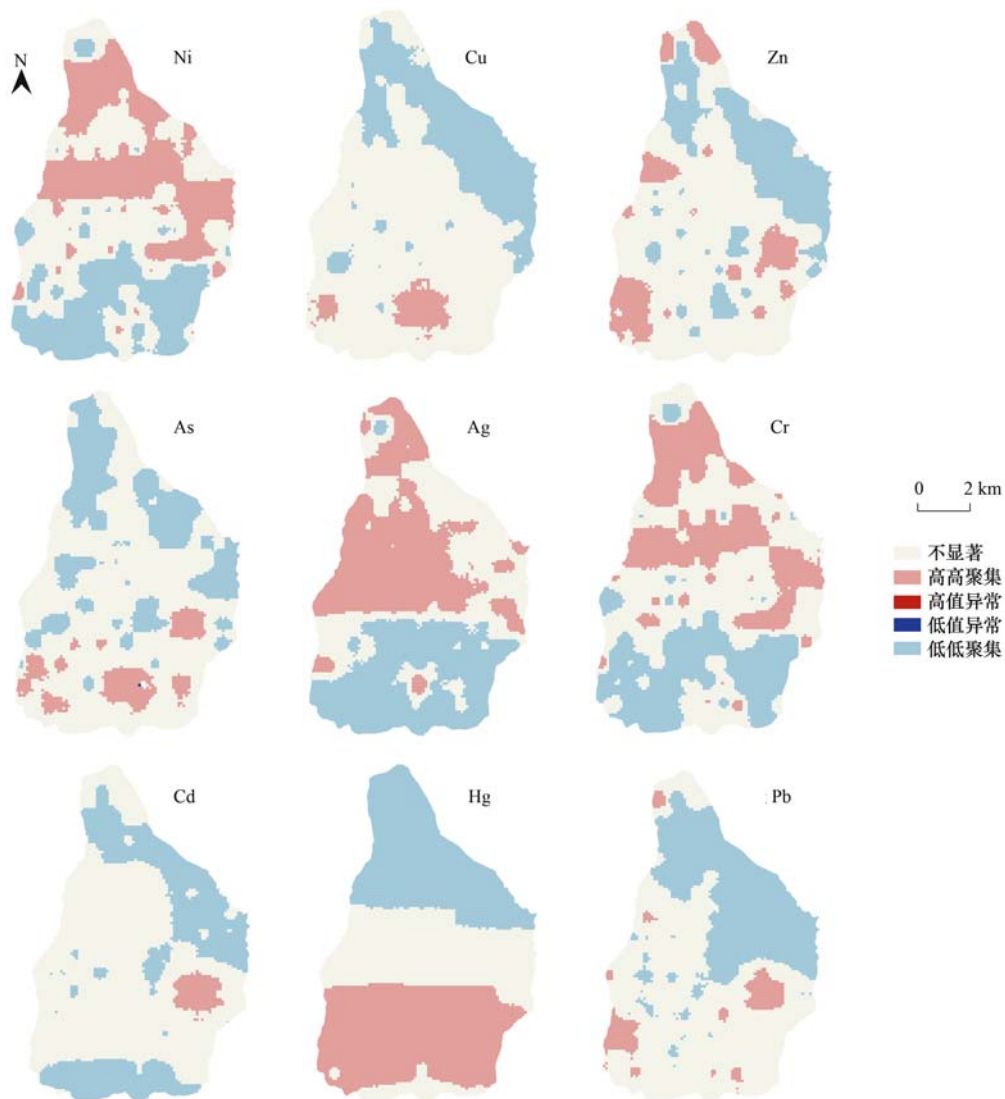


图6 土壤重金属聚集类型空间分布

Fig. 6 Spatial distribution of cluster type of soil heavy metals

业种植区有较大范围的高高聚集类型. 张兴^[48]的研究发现,中卫香山压砂田土壤综合质量整体处于较低水平, Cu 和 Cd 是其土壤重金属污染的主要元素. 陈锋^[10]的研究发现蜈蚣子铜矿周围土壤重金属 Hg 已经达到重度污染水平, 存在极高生态风险; Ag 为中度污染水平, Cd 为轻度污染水平, Pb 和 Cu 有些点位已经达到重污染水平. Hg、Ag 和 Cd 元素呈面源污染态势; As、Cu、Cr 和 Pb 点源污染明显. 高度生态风险主要集中于研究区的中南部.

综合分析高高聚集类型和低低聚集类型发现 9 种重金属在空间上呈现出两种分布特征, Hg、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 的高高聚集类型在南部山区, 低低聚集类型在东北区域的农业种植区; Ag、Cr 和 Ni 的高高聚集类型在北部区域, 低低聚集类型在南部区域. 多种元素在空间上大范围的相似分布, 考虑主要受两种主控因素即人为因素和自然因素影响, 与 2.3 节中重金属源解析结果一致.

2.5 重金属来源分配研究

为得到研究区各重金属的主要来源, 本文结合图 4, 以贡献率最高的因子作为该重金的主要贡献来源, 贡献率极低的因子作为轻微贡献来源, 其他因子作为次要贡献来源; 为解决重金属来源为综合源的问题, 结合图 5 对各重金属的综合来源进行拆解. 以土壤重金属源贡献空间分布(图 5)和土壤重金属聚集类型空间分布(图 6)为依据结合研究区概况图(图 1)分别确定污染源分布区域和重金属聚集区域, 并以源分配结果确定各重金属的主要污染源. 各重金属的来源分配结果见表 3.

研究区土壤中 $\omega(\text{Ni})$ 和 $\omega(\text{Cr})$ 范围分别为 3.6 ~ 16.35 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 22.69 ~ 101.71 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 9.33 和 57.78 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 背景值为 36.60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 60.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 筛选值为 190.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 250.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变异系数为 23.68% 和 23.33%, 均为中等变异强度. 其莫兰指数接近 0.97,

表 3 重金属来源分配汇总¹⁾
Table 3 Summary of source distribution of heavy metals

来源因素	来源类型	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Cr	Hg	Pb	污染源 分布区域
自然因素	成土母质	+++	++	++	++	+++	++	+++	++	++	研究区
人为因素	交通运输			+++						++	居民区
	农业活动				+		+++		++	+	灌溉种植区
自然人为 综合作用	大气沉降	++	++	++	++		++	++	+++	++	研究区南部
	矿业活动	++	+++	++	+++	++	++	++	+	+++	矿区
	农田压砂	+	+	+++		+++				+	压砂种植区
重金属 聚集区域		中部 北部	采矿区 选矿区	居民区 种植区	矿区 种植区	中北部 选矿厂	种植区	中部 北部	南部	矿区 种植区	—
主要来源		成土母质	矿业活动	交通运输 农业活动	矿业活动	成土母质 农田压砂	农业活动	成土母质	大气沉降	矿业活动	—

1) + 表示轻微贡献, ++ 表示次要贡献, +++ 表示主要贡献, 无标记表示未贡献或未分配

z 得分分别为 167.3 和 167.5, IDW 插值结果显示在研究区内 Ni 和 Cr 含量呈北高南低趋势分布, 高值集中在北部区域及压砂地与矿区, 局部莫兰指数分析结果显示高高聚集类型和低低聚集类型总体上呈片状分布, 分布面积较广, 中部、北部为高高聚集类型, 南部为低低聚集类型. PMF 解析结果显示 Cr 和 Ni 的主要来源为因子 1, 因子 2 和 3 有少量贡献, 结合研究区土地利用概况图, 野外调研, 采样记录等确定, 研究区内 Cr 和 Ni 来源于自然母质、矿业活动和大气沉降. 结合空间插值及聚类结果, 综合分析发现其高值大范围聚集区域为中部和北部区域, 其主要污染来源为自然母质.

研究区土壤中 $\omega(\text{As})$ 和 $\omega(\text{Cu})$ 范围分别为 2.47 ~ 34.78 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 3.28 ~ 552.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 4.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 13.84 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 背景值为 11.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 22.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 筛选值为 25.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 100.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最大值分别为背景值的 2.9 倍和 25.0 倍, 为筛选值的 1.4 倍和 5.5 倍, 变异系数分别为 57.29% 和 283.23%, As 为中等变异强度, Cu 为强变异. 其莫兰指数约为 0.93, z 得分分别为 162.4 和 162.5, IDW 插值结果显示在研究区内 As 和 Cu 含量整体较低, 高值集中在种植区和采矿区, 选矿区分布有极高值, 局部莫兰指数分析结果显示高高聚集类型分布面积较少, 集中在采矿区和选矿区, As 在种植区也有分布. 低低聚集类型呈片状分布在东部及北部的种植区. PMF 解析结果显示 As 和 Cu 的主要来源为因子 2, 因子 3 有少量贡献, 因子 1 贡献少量 Cu 而因子 4 贡献少量 As, 结合研究区土地利用概况图, 野外调研, 采样记录等确定, 研究区内 As 和 Cu 来源于自然母质、交通运输、农业活动、矿业活动和农田压砂. 结合空间插值及聚类结果, 综合分析发现其高值聚集区域为矿区, 因此主要污染来源为矿业活动即矿山开采、冶炼及尾

矿堆积.

研究区土壤中重金属范围 $\omega(\text{Ag})$ 为 0.38 ~ 1.19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 0.52 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 背景值为 0.166 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为背景值的 3.1 倍, 最大值为背景值的 7.2 倍, 无筛选值, 变异系数 30.38%, 为中等强度变异. 其莫兰指数约为 0.984, z 得分为 170.0, IDW 插值结果显示在研究区内 Ag 含量呈北高南低趋势分布, 高值集中在矿区及西北区域. 局部莫兰指数分析结果显示, 高高聚集类型和低低聚集类型连续分布且面积广大. PMF 解析结果显示主要来源为因子 1 和 4, 因子 2 有少量贡献, 结合研究区土地利用概况图, 野外调研, 采样记录等确定, 研究区内 Ag 来源于自然母质、农业压砂和矿业活动. 结合空间插值及聚类结果, 综合分析发现其高值聚集区域大部分为西北部 and 北部区域, 小范围为分布在选矿厂, 确定主要来源为自然母质和农田压砂.

研究区土壤中重金属 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 和 $\omega(\text{Zn})$ 范围分别为 0.11 ~ 6.55、8.96 ~ 345.14 和 17.96 ~ 62.72 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值分别为 0.25、22.98 和 26.11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 背景值分别为 0.112、20.60 和 58.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cd 和 Pb 平均值为其背景值的 2.3 倍和 1.1 倍, 最大值为其背景值的 58.5 倍和 16.8 倍, 筛选值为 0.60、170.00 和 300.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cd 和 Pb 为其筛选值的 10.9 倍和 2.0 倍. 变异系数为 224.77%、144.40% 和 19.72%, Cd 和 Pb 为强变异, Zn 为中等变异强度. 莫兰指数得分约为 0.95, z 得分在 164.2 ~ 166.4 之间, IDW 插值结果显示在研究区内 Cd、Pb 和 Zn 的含量变化趋势较为一致, 高值分布于灰石场和灌溉种植区, 低值分布于东北区域的种植区, Cd 整体含量较高, Pb 和 Zn 沿蜈蚣子沟分布有较低值. 局部莫兰指数分析结果显示高值聚集区域较少, Cd 仅在种植区有聚类, Pb 和 Zn 在种植区, 采矿区以及北部居民区都有聚集, 范围较小,

低低聚集类型面积均较多,成片分布在东北部农田区域. PMF 解析结果显示 Cd 主要来源于因子 4, 因子 1、2 和 3 对 Cd 也有部分贡献; Pb 和 Zn 主要来源于因子 2, 因子 1、3 和 4 也有部分贡献, 结合图 1、野外调研和采样记录等确定研究区内 Cd、Pb 和 Zn 来源于自然母质、交通运输、农业活动、矿业活动和农田压砂. 结合空间插值及聚类结果, 综合分析发现 Cd 高值聚集区域为种植区, 其主要污染来源为农业活动; Pb 高值聚集区域为种植区和采矿场, 其主要污染来源为矿业活动; Zn 高值主要聚集在种植区和居民区, 其主要污染来源为交通运输和农业活动.

研究区土壤中重金属 $\omega(\text{Hg})$ 范围为 $0.07 \sim 1.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 背景值为 $0.021 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg 的平均值是背景值的 20.5 倍, 最大值是背景值的 64.7 倍, 变异系数为 67.12%, 为中等强度变异. 其莫兰指数约为 0.996, z 得分为 172.1, IDW 插值结果显示在研究区内 Hg 含量呈南高北低趋势分布, 高值集中在中部及南部区域, 采矿区分布有极高值, 局部莫兰指数分析结果显示高高聚集类型和低低聚集类型连续分布且面积广大. PMF 解析结果显示主要来源为因子 3, 因子 1 和 4 有少量贡献, 结合研究区土地利用概况图, 野外调研, 采样记录等确定, 研究区内 Hg 来源于自然母质、工业活动、大气沉降和铜矿开采. 结合空间插值及聚类结果, 综合分析发现其高值聚集区域为采矿区和南部山区, 其主要污染来源为大气沉降.

经综合分析发现, 造成本研究区土壤中重金属聚集的原因有自然因素、人为因素和自然人为综合因素. 自然因素主要是母质经成土作用形成土壤, 使得研究区内大范围的土壤存在重金属污染问题, 这主要体现在 Cr 和 Ni 的大范围分布. 人为因素造成的污染源主要有交通运输和农业活动, 主要聚集在峨岷子沟入黄口、居民区以及种植区, 主要重金属为 Zn 和 Cd. 自然和人为共同作用来源主要有工业企业和汽车排放造成的大气污染经风力等作用形成的大气沉降、矿山开采和矿石冶炼与尾矿堆积等矿业活动和岩石风化后经洪水冲刷的岩石碎片作为保水保肥措施的农田压砂活动, 大气沉降造成的污染大范围分布在研究区南部, 矿业活动和农田压砂活动造成的重金属污染集中分布在矿区和种植区, 主要元素有 Hg、Cu、As、Pb 和 Ag.

综上所述, 研究区内土壤中重金属污染区域主要集中在采矿区、选矿区和种植区, 其主要污染来源为矿产开采冶炼及尾矿堆积的矿业活动和农田压砂及化肥农药过量施用的农业活动.

3 结论

(1) 研究区土壤重金属 $\omega(\text{Ni})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{As})$ 、 $\omega(\text{Ag})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Hg})$ 和 $\omega(\text{Pb})$ 的平均值分别为 9.33、13.84、26.11、4.43、0.52、57.78、0.25、0.43 和 $22.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 9 种重金属在该地区均存在着一定的累积情况, 其中 Hg、Cd、Pb 和 Ag 平均值超过其背景值, As、Cu、Cd 和 Pb 最大值超过其筛选值, Hg、Cu、Cd 和 Pb 超出较高, 污染较为严重. Cu、Cd 和 Pb 受人类活动影响密切, 需引起重视.

(2) PMF 法结合空间 IDW 插值解析出 4 个源, Cr、Ni 和 Ag 的主要贡献源为自然母质源; 矿业活动和交通运输贡献较多的重金属元素为 As、Cu、Zn 和 Pb, 与研究区西南、南部的铜银矿区矿石的开采、选冶和尾矿堆积有关; 金属 Hg 的主要来源为工业活动和大气沉降源综合源; Cd 的主要来源为农业活动源, 与研究区内的压砂瓜地铺砂石修整和施用含磷化肥等有关.

(3) 空间统计分析确定了研究区主要的污染源为矿业活动和农业活动, 污染较为严重的重金属元素有 Hg、Cr、Ni 和 Pb, 污染严重的区域分布在研究区南部的矿区和研究区东部、中部和西北部的种植区. 元素全局莫兰指数接近 1 时, 空间相关性显著, 来源明确; 局部莫兰指数得分较大时空间聚类显著. 研究区重金属空间分布受自然和人为因素双重影响, 源分配结果表明主要污染源为矿业活动和农业活动.

参考文献:

- [1] 陈其慎, 张艳飞, 邢佳韵, 等. 矿产资源强国评价指标体系构建与评价[J]. 中国矿业, 2017, 26(11): 1-9.
Chen Q S, Zhang Y F, Xing J Y, et al. Establishment of index system and evaluation of the mineral resources powers[J]. China Mining Magazine, 2017, 26(11): 1-9.
- [2] Du Y, Chen L, Ding P, et al. Different exposure profile of heavy metal and health risk between residents near a Pb-Zn mine and a Mn mine in Huayuan county, South China[J]. Chemosphere, 2019, 216: 352-364.
- [3] Lu J Z, Lu H W, Lei K W, et al. Trace metal element pollution of soil and water resources caused by small-scale metallic ore mining activities: a case study from a sphalerite mine in North China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(24): 24630-24644.
- [4] Wen J C, Wu Y G, Li X L, et al. Migration characteristics of heavy metals in the weathering process of exposed argillaceous sandstone in a mercury-thallium mining area[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111751.
- [5] Zhang S W, Shen Q, Nie C J, et al. Hyperspectral inversion of heavy metal content in reclaimed soil from a mining wasteland based on different spectral transformation and modeling methods

- [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, **211**: 393-400.
- [6] 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): 1421-1429.
- Lu X, Hu W Y, Huang B, *et al.* Source apportionment of heavy metals in farmland soils around mining area based on UNMIX model[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1421-1429.
- [7] Yang H R, Wang F E, Yu J, *et al.* An improved weighted index for the assessment of heavy metal pollution in soils in Zhejiang, China[J]. *Environmental Research*, 2021, **192**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110246.
- [8] Ding Q, Cheng G, Wang Y, *et al.* Effects of natural factors on the spatial distribution of heavy metals in soils surrounding mining regions[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **578**: 577-585.
- [9] Tepanosyan G, Sahakyan L, Belyaeva O, *et al.* Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **639**: 900-909.
- [10] 陈锋. 宁夏某铜银矿区周边土壤重金属污染特征分析及生态健康风险评估[D]. 银川: 宁夏大学, 2020.
- Chen F. Heavy metal pollution characteristics and ecological health risk analysis for soil in copper-silver mining neighboring region of Ningxia[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2020.
- [11] 于旦洋, 王颜红, 丁茯, 等. 近十年来我国土壤重金属污染源解析方法比较[J]. *土壤通报*, 2021, **52**(4): 1000-1008.
- Yu D Y, Wang Y H, Ding F, *et al.* Comparison of Analysis methods of soil heavy metal pollution sources in china in last ten years[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, **52**(4): 1000-1008.
- [12] 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): 3919-3929.
- Chai L, Wang X, Ma L, *et al.* Sources appointment of heavy metals in cultivated soils of Lanzhou based on PMF models[J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(9): 3919-3929.
- [13] Lv J S. Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 72-83.
- [14] 吕建树. 烟台海岸带土壤重金属定量源解析及空间预测[J]. *地理学报*, 2021, **76**(3): 713-725.
- Lv J S. Source apportionment and spatial prediction of heavy metals in soils of Yantai coastal zone [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2021, **76**(3): 713-725.
- [15] 张富贵, 彭敏, 王惠艳, 等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4197-4209.
- Zhang F G, Peng M, Wang H Y, *et al.* Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals, southwestern, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4197-4209.
- [16] 吴志远, 张丽娜, 夏天翔, 等. 基于土壤重金属及 PAHs 来源的人体健康风险定量评价: 以北京某工业污染场地为例[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4180-4196.
- Wu Z Y, Zhang L N, Xia T X, *et al.* Quantitative Assessment of human health risks based on soil heavy metals and PAHs sources: take a polluted industrial site of Beijing as an example [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4180-4196.
- [17] 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.
- Wei Y H, Li G C, Wang Y H, *et al.* Investigating factors influencing the PMF model: a case study of source apportionment of heavy metals in farmland soils near a lead-zinc ore[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(11): 2549-2559.
- [18] 张海平, 周星星, 代文. 空间插值方法的适用性分析初探[J]. *地理与地理信息科学*, 2017, **33**(6): 14-18, 105.
- Zhang H P, Zhou X X, Dai W. A preliminary on applicability analysis of spatial interpolation method[J]. *Geography and Geo-Information Science*, 2017, **33**(6): 14-18, 105.
- [19] 张苏. 土壤重金属的空间插值方法比较分析——以阳谷县为例[J]. *测绘与空间地理信息*, 2020, **43**(4): 148-150, 153.
- Zhang S. Comparative analysis of spatial interpolation methods for soil heavy metals: A case study of Yanggu county[J]. *Geomatics & Spatial Information Technology*, 2020, **43**(4): 148-150, 153.
- [20] 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 等. 典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价[J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4684-4693.
- Ma H H, Yu T, Yang Z F, *et al.* Spatial interpolation methods and pollution assessment of heavy metals of soil in typical areas [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4684-4693.
- [21] 陈云飞, 曾妍妍, 周金龙, 等. 新疆于田县绿洲区土壤重金属空间分布特征与影响因素[J]. *农业机械学报*, 2019, **50**(4): 263-273.
- Chen Y F, Zeng Y Y, Zhou J L, *et al.* Spatial distribution characteristics and influence factors of soil heavy metal contents in oasis area of Yutian county, Xinjiang[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2019, **50**(4): 263-273.
- [22] Khosravi Y, Zamani A A, Parizanganeh A H, *et al.* Assessment of spatial distribution pattern of heavy metals surrounding a lead and zinc production plant in Zanjan province, Iran [J]. *Geoderma Regional*, 2018, **12**: 10-17.
- [23] Zhang C S, Luo L, Xu W L, *et al.* Use of local Moran's I and GIS to identify pollution hotspots of Pb in urban soils of Galway, Ireland[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **398**(1-3): 212-221.
- [24] Tepanosyan G, Sahakyan L, Zhang C S, *et al.* The application of Local Moran's I to identify spatial clusters and hot spots of Pb, Mo and Ti in urban soils of Yerevan[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, **104**: 116-123.
- [25] 崔文斌. 宁夏某铜尾矿风蚀特征及潜力评价[D]. 银川: 宁夏大学, 2021.
- Cui W B. Wind erosion characteristics and potential evaluation of a copper tailings in Ningxia[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2021.
- [26] 刘昭玥, 费杨, 师华定, 等. 基于 UNMIX 模型和莫兰指数的湖南省汝城县土壤重金属源解析[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(10): 2446-2458.
- Liu Z Y, Fei Y, Shi H D, *et al.* Source apportionment of soil heavy metals in Rucheng county of Hunan province based on UNMIX model combined with Moran index [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(10): 2446-2458.
- [27] 董春, 张继贤, 刘纪平, 等. 高精度地理数据空间统计分析模型与方法[J]. *遥感信息*, 2016, **31**(1): 13-19.
- Dong C, Zhang J X, Liu J P, *et al.* Models and methods of spatial statistics and analysis based on high-precision data [J]. *Remote Sensing Information*, 2016, **31**(1): 13-19.
- [28] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [29] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

- [30] 王美娥, 彭驰, 陈卫平. 宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3532-3539.
Wang M E, Peng C, Chen W P. Impacts of industrial zone in arid area in Ningxia province on the accumulation of heavy metals in agricultural soils[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3532-3539.
- [31] 李红宇, 郭合伟, 孙文坤. 宁夏香山地区泥盆系砂(页)岩型铜矿地质特征及找矿标志研究[J]. 地质与勘探, 2009, **45**(1): 13-17.
Li H Y, Guo H W, Sun W K. Geological features and criteria for ore prospecting of Devonian sandstone and shale-hosted copper deposits in Xiangshan area, Ningxia [J]. Geology and Exploration, 2009, **45**(1): 13-17.
- [32] 王会敏, 陈守余, 赵江南, 等. 柴北缘都兰地区 Pb-Zn 矿化信息提取与评价[J]. 地质科技情报, 2016, **35**(5): 131-138.
Wang H M, Chen S Y, Zhao J N, et al. Pb-Zn mineralization information extraction and evaluation in Doulan area, Qaidam [J]. Geological Science and Technology Information, 2016, **35**(5): 131-138.
- [33] 田红. 宁夏中卫市腰峁子铜银矿床成矿地质特征及找矿标志研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
Tian H. Metallogenic geological characteristics and prospecting research logo of Yaoxianzi Cu-Ag deposit in Zhongwei city, Ningxia [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.
- [34] 韩志轩, 王学求, 迟清华, 等. 珠江三角洲冲积平原土壤重金属元素含量和来源解析[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(9): 3455-3463.
Han Z X, Wang X Q, Chi Q H, et al. Occurrence and source identification of heavy metals in the alluvial soils of Pearl river delta region, south China [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(9): 3455-3463.
- [35] 章明奎. 浙江省城市汽车站点地表灰尘中重金属含量及其来源研究[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(11): 2294-2304.
Zhang M K. Concentrations and sources of heavy metals in surface dust from urban coach stations in Zhejiang province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(11): 2294-2304.
- [36] Liu R H, Wang Q C, Lu X G, et al. Distribution and speciation of mercury in the peat bog of Xiao Xing'an Mountain, northeastern China [J]. Environmental Pollution, 2003, **124**(1): 39-46.
- [37] Biswas A, Blum J D, Bergquist B A, et al. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(22): 8303-8309.
- [38] Connan O, Maro D, Hébert D, et al. Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) in a rural wetland site, Marais Vernier, France [J]. Atmospheric Environment, 2013, **67**: 394-403.
- [39] 杨苑, 陈星宜. 中卫市大风气候特征分析[J]. 农业与技术, 2020, **40**(5): 150-153.
- [40] 刘乃静, 李臻, 赵银鑫, 等. 吴忠市表层土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 科学技术与工程, 2020, **20**(17): 7114-7121.
Liu N J, Li Z, Zhao Y X, et al. Assessment of heavy metal pollution and its potential risk in the urban topsoil of Wuzhong, China [J]. Science Technology and Engineering, 2020, **20**(17): 7114-7121.
- [41] 罗成科, 毕江涛, 肖国举, 等. 宁东基地不同工业园区周边土壤重金属污染特征及其评价[J]. 生态环境学报, 2017, **26**(7): 1221-1227.
Luo C K, Bi J T, Xiao G J, et al. Pollution characteristics and assessment of heavy metals in soil of different industry zones of Ningdong base in Ningxia, China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, **26**(7): 1221-1227.
- [42] 吴春玲, 鲁长才, 张玉蓉, 等. 宁夏中卫压砂地与甘肃压砂地的对比与思考[J]. 中国蔬菜, 2011, (11): 11-14.
- [43] 李王成, 赵研, 王帅, 等. 宁夏压砂地砾石元素淋溶影响因素研究[J]. 农业工程学报, 2019, **35**(19): 152-159.
Li W C, Zhao Y, Wang S, et al. Influencing factors of element leaching of compressed gravel in Ningxia [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, **35**(19): 152-159.
- [44] 张敏. 宁夏平原引黄灌区重金属污染特征及其两种土地利用类型源解析研究[D]. 北京: 中央民族大学, 2020.
- [45] 汤民, 张进忠, 张丹, 等. 土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd [J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3569-3576.
Tang M, Zhang J Z, Zhang D, et al. In situ immobilization of Pb and Cd in orchard soil using soil ameliorants [J]. Environmental Science, 2012, **33**(10): 3569-3576.
- [46] 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.
Chen Y L, Weng L P, Ma J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(10): 2219-2238.
- [47] 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 等. 基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 432-441.
Xia Z S, Bai Y R, Wang Y Q, et al. Spatial distribution and source analysis of soil heavy metals in a small watershed in the mountainous area of southern Ningxia based on PMF model [J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 432-441.
- [48] 张兴. 砂田土壤生化性质空间异质性分析及质量综合评价[D]. 银川: 宁夏大学, 2019.
Zhang X. Analysis of the spatial variability and evaluation on soil biochemical properties of gravel-mulched land [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2019.

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)