

烟台海岸带土壤重金属定量源解析及空间预测

吕建树

(山东师范大学地理与环境学院, 济南 250358)

摘要: 定量解析土壤重金属污染源并绘制空间分布图是土壤重金属调查评价的核心, 可为区域土壤环境管理和修复提供科学参考。以中国北方名优农产品生产基地烟台海岸带为研究区, 系统开展表层土壤样品采集和重金属分析测试; 利用正定矩阵因子分解定量解析土壤重金属的来源贡献; 基于独立成分分析和序贯高斯模拟构建多元地统计模拟技术, 实现土壤重金属的空间预测及潜在污染区域划定。结果表明: ① 研究区表层土壤中 As、Co、Cr、Mn 和 Ni 主要为自然来源, 且空间分布受成土母质的控制; ② 工业和交通排放是土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的重要来源, 三者在金、铜矿的尾矿区以及烟台市区呈现出污染热点; ③ 土壤中 Cu 主要来自铜基杀菌剂和有机肥施用等农业活动, 高值区主要分布在果园土壤; ④ 土壤中 Hg 主要来源于煤炭燃烧和混汞法炼金所排放 Hg 的大气沉降, 高值区主要分布在金矿以及龙口、蓬莱市区周边; ⑤ Cu、Hg 和 Cd 的潜在污染区域面积占研究区总面积的 37.5%、14.3% 和 8.6%, 应给予重点关注。

关键词: 土壤重金属; 源解析; 空间分布; 地统计模拟; 烟台海岸带

DOI: 10.11821/dlxb202103015

1 引言

随着经济社会快速发展, 土壤重金属污染日趋严重^[1-3]; 2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示中国土壤环境状况总体不容乐观, 主要以重金属无机污染为主。土壤重金属的影响因素多样且机制复杂, 既有成土因素的制约, 又有工业、农业等人类活动的深刻影响^[4-5], 进而展示出复杂的来源机制和空间异质性。定量解析污染源并准确地绘制土壤重金属的空间分布图是土壤重金属调查评价的核心, 可为区域土壤重金属管控提供参考。

长期以来, 土壤重金属的污染来源以定性的源识别为主, 主要应用主成分、相关分析和聚类分析等多元统计方法将土壤重金属数据进行降维归类^[6-10]。近年来, 受体模型如正定矩阵因子分解 (PMF) 和绝对主成分/多元线性回归 (APCS/MLR) 越来越多的应用于土壤重金属的定量源解析。Lv 等^[11]应用 PMF 和 APCS/MLR 定量解析了山东广饶土壤重金属的来源; Guan 等^[12]使用 PMF 对河西走廊典型区域的土壤重金属开展了源解析研究; Luo 等^[13]利用 APCS/MLR 解析了厦门城市土壤重金属来源贡献率。PMF 在非负约束并考虑数据的不确定性的前提下进行因子分解, 得到源成分谱矩阵和因子贡献矩阵^[14], 比 APCS/MLR 有更高的精度和更广泛的适用性, 是美国环保署 (US-EPA) 推荐的源解析方法。

收稿日期: 2020-03-14; 修订日期: 2021-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41601549, 41701604); 山东省自然科学基金项目(ZR2016DQ11) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41601549, No.41701604; Natural Science Foundation of Shandong Province, No.ZR2016DQ11]

作者简介: 吕建树(1986-), 男, 山东莱芜人, 博士, 副教授, 主要从事重金属环境地球化学和地质统计学等研究。

E-mail: lvjianshu@126.com

受体模型是单纯的数理统计模型, 缺乏空间异质性的表达, 难以展示土壤重金属含量的空间分布规律。地统计学是刻画土壤重金属的空间结构和变异的范式性工具^[15-16], 包括克里格和随机模拟两大类。克里格插值估计应用最广。方斌等^[3]运用普通克里格对江浙地区两个典型茶园土壤中Cu的空间分异规律进行了对比分析; 吕建树等^[5]基于指示克里格绘制了土壤重金属污染风险概率图; Lv等^[17]应用因子克里格分析了土壤重金属的多尺度空间变异特征。然而, 克里格的平滑效应限制了其空间预测的精度。序贯高斯模拟(SGS)克服了克里格平滑效应的缺点, 可以产生多个等概率的实现, 并可进行不确定性分析^[18-19]。由于土壤中各个重金属不是孤立的元素, 多个重金属元素可能受同一环境因子的控制而具有空间相关性; 多变量序贯高斯协同模拟(SGCS)越来越受到重视, 主要应用协同化区域线性模型模拟变量之间的空间相关关系, 进而实现多变量协同模拟^[20-21]。然而, SGCS数据计算量巨大, 运行时间缓慢, 对计算机硬件配置要求非常高。独立成分分析(ICA)可将多个变量分解为不相关的独立成分(ICs), 进而表达数据的相关关系^[22-23], 结合SGS可实现复杂的多元地统计模拟。

烟台是中国首批设立的14个沿海开放城市之一, 工业发达且门类齐全, 是中国最大的黄金产地, 农业以水果生产为特色; 海岸带地区是烟台市经济和社会发展的精华地带, 密集的人类活动必然对土壤环境产生强烈影响。本文以烟台海岸带为研究区, 系统采集了1067个表层土壤样品(0~20 cm), 测定了土壤中As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb和Zn的含量, 采用PMF受体模型定量解析土壤重金属的来源, 构建了基于ICA和SGS的多元地统计模拟方法, 对土壤重金属含量进行空间预测, 并应用不确定性分析划定潜在污染区域。

2 材料与方法

2.1 研究区概况

本文将烟台市牟平到龙口约271 km的海岸线向陆一侧做大致30 km的缓冲区, 以此作为研究区(图1a), 地理坐标介于120°12'E~121°56'E、37°12'N~37°51'N之间, 濒临黄海和渤海; 包括芝罘区、莱山区、牟平区、福山区、蓬莱市和龙口市4区2市的海岸带, 总面积约3957 km²。研究区为暖温带大陆性季风气候, 年平均温度13.1℃, 年平均降雨量525 mm; 主要河流有大沽夹河、黄水河及界河, 均北流入海。海拔介于0~782 m之间, 属于山东半岛低山丘陵区, 起伏和缓; 以基岩海岸为主, 海蚀地貌发育。成土母质为花岗岩、变质岩、玄武岩及第四系(图1b), 土壤类型主要为棕壤和潮土。研究区工业发达、门类齐全, 主导产业为机械制造、电子信息、食品加工、黄金和现代化工; 黄金储量丰富, 分布有玲珑、大柳行、黑岚沟、邓格庄等金矿, 并形成了众多金矿尾矿库。同时, 烟台海岸带是中国北方著名的名优农产品生产基地, 以苹果、樱桃、葡萄种植而闻名(图1c)。

2.2 土壤采样和分析测试

基于GIS技术将烟台海岸带分为2 km×2 km的网格, 每个网格的中心为预设采样点, 全区共包括1067个采样点(图1a)。本文土壤样品采集利用多点采样法进行, 具体在预设采样点位周围设置5个子采样点, 在每个子采样点垂直采集0~20 cm的表层土壤, 等量混合后, 装入干净自封袋, 样品原始重量大于1 kg; 利用GPS确定采样点的实际坐标位置, 并记录相关的信息, 如土地利用类型、植被状况、地貌及土壤类型等。土壤样品经过室温自然风干、去除杂物等初步处理后, 取约10 g原始样品, 用玛瑙无污染样品制备机将样品研磨至粒径小于0.149 mm备用。研磨后土壤样品经HClO₄-HNO₃-HF消解

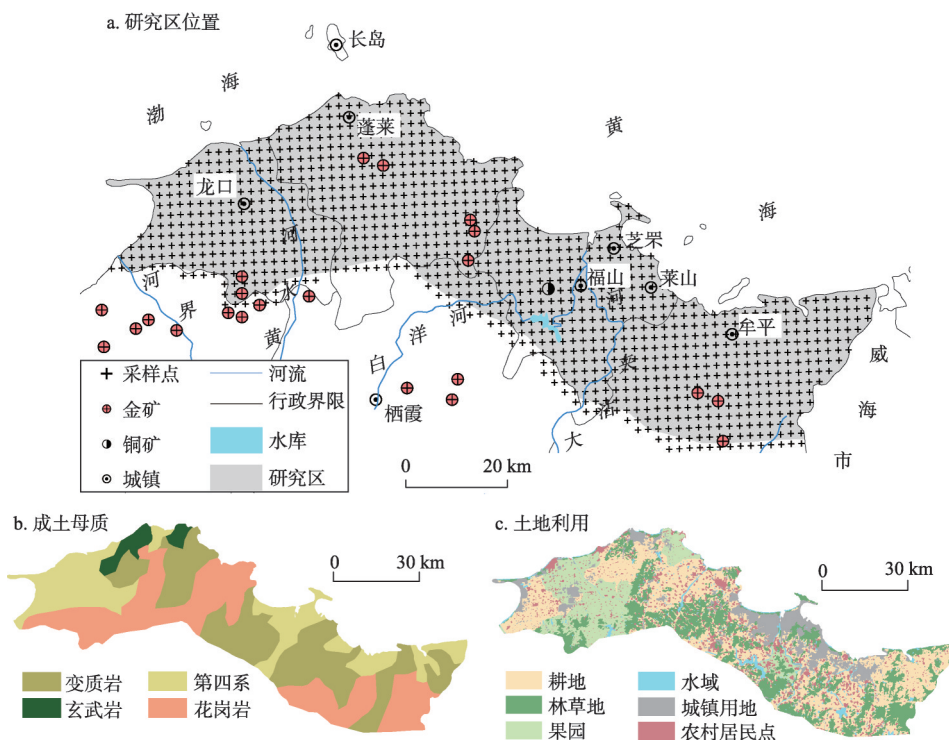


图1 研究区位置、成土母质和土地利用类型

Fig. 1 Location of the study area with sampling sites, parent materials, and land use types

后,用电感耦合等离子体发射质谱仪测试Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn的含量;经过 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-KMnO}_4$ 消解后,用原子荧光光度计测定As和Hg的含量。分析过程以国家土壤一级标准物质(GSS-1)为质控标样,所有元素的回收率均在 $(100\pm 10)\%$ 。

2.3 PMF 受体模型

本文使用US-EPA开发的PMF 5.0程序^[24]实现土壤重金属的源解析。由 m 个样品、 n 个重金属元素组成的原始数据矩阵 $X(m \times n)$ 可以表示为:

$$X = GF + E \quad (1)$$

式中: $G(m \times p)$ 为因子贡献矩阵; $F(p \times n)$ 为来源成分谱; $E(m \times n)$ 代表残差矩阵。

在矩阵 E 中,每个元素 e_{ij} 定义为:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (2)$$

式中: i 表示从1到 m 个样品; j 表示从1到 n 个元素; k 表示从1到 p 个来源。

PMF的目标是在非负限制下最小化目标函数 Q 获取最优的矩阵 G 和 F ,用多线性引擎求解(Multilinear engine-2, ME-2)。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (e_{ij}/u_{ij})^2 \quad (3)$$

式中: u_{ij} 代表第 i 个样品中第 j 种元素的不确定性。不确定性基于元素检出限和测量误差百分比计算^[24]。

2.4 基于ICA和SGS的多元地统计模拟

本文提出的多元地统计模拟可分为7个基本步骤。

(1) 高斯变换(Gaussian Anamorphosis)。由于SGS需要正态分布的数据^[15-16],因此

首先将由 n 个重金属元素、 m 个样品组成始数据矩阵 $X(n \times m)$ 逐行进行高斯变换, 形成每行数据符合高斯分布的矩阵 $Y(n \times m)$ 。原理如下^[15, 17]:

原始变量 $X(u)$ 可以表示为高斯变量 $Y(u)$ 的函数:

$$X(u) = \varphi(Y(u)) \quad (4)$$

并且这个函数可以展开为埃尔米特多项式:

$$\varphi(Y(u)) = \sum_{i=0}^m \psi_i H_i[Y(u)] \quad (5)$$

利用 $\varphi(Y(u))$ 的反函数 $Y(u) = \varphi^{-1}(X(u))$ 进行原始变量标准化。

(2) 独立成分分析。 $Y(n \times m)$ 可以表达为^[23]:

$$Y = AS \quad (6)$$

式中: $A(n \times n)$ 为混合矩阵; $S(n \times m)$ 为来源矩阵, 每行代表一个独立成分。

来源矩阵 $S(n \times m)$ 可以表示为:

$$S = W \times Y \quad (7)$$

式中: $W(n \times n)$ 为解混矩阵 (Unmixing Matrix), 可表示为 A 的逆矩阵 A^{-1} 。

本文使用 R 软件包 FastICA^[23] 来实现 ICA 分解, 将包含高斯变量数据转换成同样数量的独立成分, 并可以实现二者的逆转换。

(3) 对各个独立成分进行经验变异函数计算, 并拟合到理论变异函数。

(4) 采用 SGS 对各个独立成分进行 1000 次模拟^[16, 18]。首先创建通过所有网格节点的随机路径, 每个节点在每个模拟序列中只被访问一次; 在每个网格节点处: ① 利用简单克里格估计条件累计分布函数 (Conditional Cumulative Distribution Function, CCDF) 的参数, 包括均值和方差; ② 从 CCDF 中随机抽取一个模拟的正态得分值, 获得该点的模拟值, 然后将其添加到网格节点; ③ 沿着随机路径访问下一个网格节点, 重复步骤①和②, 直到每个节点均被赋予模拟值。

(5) 利用公式 (6) 将独立成分模拟值逆转换到高斯变量模拟值。

(6) 利用公式 (5) 将高斯变量的模拟值逆转换到原始变量模拟值。

(7) 局部和空间不确定性分析。局部不确定性 (Local Uncertainty) 为土壤重金属在位置 u_m 处高于污染阈值 z_c 的概率^[25-26], 可表示为:

$$P[x(u_m) > z_c] = \frac{n(u_m)}{1000} \quad (8)$$

式中: 1000 为模拟的次数, $n(u_m)$ 表示在所有模拟结果中模拟值高于 z_c 的次数。

如果设定一个污染临界概率 (Critical Probability, P), 应用 $P[x(u_m) > z_c] > P$ 可以划定出潜在污染区域, 污染区域划定的可靠性可以用空间不确定性评价^[19, 21]。假设 $P[x(u_m) > z_c] > P$ 划定的潜在污染区域内有 j 个位置, 在 1000 次实现中在全部 j 个位置处模拟值高于阈值 z_c 的联合概率 (Joint Probability, p_c) 可以表示为:

$$p_c[x(u_1) > z_c, x(u_2) > z_c, \dots, x(u_j) > z_c] = \frac{n(u_1, u_2, \dots, u_j)}{1000} \quad (9)$$

式中: $n(u_1, u_2, \dots, u_j)$ 表示模拟值在 j 个位置上均高于阈值 z_c 的模拟次数。

3 结果与讨论

3.1 烟台海岸带土壤重金属描述性统计及富集系数

烟台海岸带土壤中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的平均值分别为

7.8 mg kg⁻¹、0.17 mg kg⁻¹、11.2 mg kg⁻¹、58.8 mg kg⁻¹、32.3 mg kg⁻¹、0.078 mg kg⁻¹、491 mg kg⁻¹、25.3 mg kg⁻¹、34.7 mg kg⁻¹和68.0 mg kg⁻¹ (表1)。除Mn以外的9种元素的平均值均不同程度的超过山东东部土壤背景值^[27]。所有元素 (除Co和Mn没有可比值) 的平均值均低于农用地土壤污染风险筛选值 (GB 15618-2018), 但最大值均超过农用地土壤污染风险筛选值, 其中Cd和Pb的最大值分别是农用地风险筛选值的27.6和7.7倍。除Cr、Mn和Zn没有可比值外, 所有元素的平均值均低于第一类建设用地土壤污染风险筛选值 (GB 36600-2018), As、Co和Pb的最大值超过第一类建设用地风险筛选值。As、Cd、Cu、Hg和Pb的变异系数分别为0.82、1.66、0.74、2.23和1.12, 处于高变异水平, 且正偏度均较大, 说明异常值的存在。K-S检验表明烟台海岸带土壤中10种重金属元素均不符合正态分布, 在地统计分析之前应该进行数据变换, 使之符合正态分布。

表1 烟台海岸带土壤重金属描述性统计(mg kg⁻¹)

Tab. 1 Descriptive statistics of heavy metals in soils of Yantai coastal zone (mg kg⁻¹)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	pH
最小值	2.2	0.01	0.6	7.2	1.1	0.006	63	3.6	16.1	6.9	4.66
最大值	99.0	8.27	45.2	206.6	302.1	3.210	1634	144.9	917.6	493.9	9.35
平均值	7.8	0.17	11.2	58.8	32.3	0.078	491	25.3	34.7	68.0	6.76
标准差	6.33	0.28	4.67	23.41	23.91	0.17	153.90	11.87	38.83	26.60	0.95
变异系数	0.82	1.66	0.42	0.40	0.74	2.23	0.31	0.47	1.12	0.39	0.14
偏度	7.69	23.13	1.17	1.40	3.56	9.50	1.61	2.43	19.05	4.85	-0.05
峰度	90.04	647.80	3.94	5.74	25.28	126.58	8.22	16.28	408.44	64.44	-1.07
K-S检验(P)	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
山东东部土壤 重金属背景值 ^[27]	6.3	0.108	11.0	56.2	19.6	0.029	552	23.5	25.4	56.1	-
农用地土壤污染 风险筛选值*	30	0.3	-	200	100	2.4	-	100	120	250	-
第一类建设用地土 壤污染风险筛选值	20	20	20	-**	2000	8	-	150	400	-	-

注: *选用pH在6.5~7.5区间的风险筛选值; **标准中为Cr⁶⁺含量, 因此不具可比性。

富集系数可以辨别土壤重金属相对于背景值的累积状况, 一般采用土壤中性质稳定、难以迁移且极少受人类活动影响的大量元素作为参考元素^[28-29]。参照Wu等^[30]和Mao等^[31]的研究, 本文采用Ti作为参考元素, 计算研究区土壤重金属的富集系数 (图2)。As、Co、Cr、Mn和Ni的富集系数平均值分别为1.14、1.02、1.06、0.92和1.08, 表明这5种重金属基本能保持自然本底水平; Cd、Cu、Hg、Pb和Zn的富集系数介于1.27~2.84之间, 这些元素在表层土壤中产生明显富集。特别的, Cd、Hg和Pb的富集系数最大值达到62.08、110.97和46.42, 说明这3种元素在局部强烈富集。

3.2 烟台海岸带土壤重金属来源定量解析

为了获得最佳的收敛性, 本文测试了不同数量的因子输入PMF模型, 最终选择4个因子作为PMF模型的最佳结果 (表2)。所有重金属的预测值/实际值比值均接近1, 预测值和实际值之间的决定系数 R^2 均大于0.63, 表明PMF模型的拟合精度较高。

因子1对As、Co、Cr、Mn、Ni和Zn的贡献率最大, 达到了79.2%、85.0%、83.4%、78.2%、85.3%和50.8%, 同时这些元素的富集系数小于或接近1。Co、Cr、Mn和Ni均为铁族元素, 具有相似的原子半径和化学价态^[32], 在矿物形成过程中能够相互替代, 易于在铁镁质矿物中共同产生富集, 导致基性岩和超基性中铁族矿物的含量远高于其他岩类。而且, 化肥和有机肥的施用对Co、Cr、Mn和Ni含量的影响均小于其土壤背

景值^[1, 33]。因而, 因子1代表自然来源。本文与前人的结果相一致, Nanos等在西班牙 Duero 河流域^[34]、Lv 在山东广饶^[11]以及 Cai 等在广东顺德^[35]的研究均表明, Co、Cr、Mn、Ni 与其他元素的组合指示该组合受到成土母质的控制。

因子2主要与Cd、Pb和Zn有关, 贡献率分别为58.3%、40.3%和35.8%。研究区有发达的黄金和铝冶炼、金属加工、电镀和制造业, 可通过“三废”排放, 造成Cd、Pb和Zn在土壤中的富集^[36-38]。同时, 金矿尾矿库众多, 尾矿渣中Cd、Pb和Zn的含量可达1500、1.0和100 mg kg⁻¹^[39]; 在降水的冲刷下, 极易造成周边土壤的污染。交通来源也是土壤Cd、Pb和Zn的重要来源。四乙基铅曾作为汽油防爆剂使用, 尽管含铅汽油已被禁止, 但土壤中的铅积累仍然存在; 此外, 刹车片磨损、润滑油损耗、轮胎磨损、汽车零部件的腐蚀都会造成Cd、Pb和Zn在土壤中的富集^[40-41]。因此, F2代表工业和交通排放来源。Lv等^[17]发现山东日照土壤中Cd、Pb和Zn受到人类活动的显著影响, 且主要展示在小尺度上。Hu等^[42]对河南邯郸的研究表明Cd、Pb和Zn主要来源于工业和交通排放, 尤其是采矿和冶炼。Yang等^[43]在浙江温岭的研究发现Cd主要来自工业排放, Pb和Zn主要来自于交通排放。

因子3对Cu的贡献率最高(50.5%)。烟台海岸带丘陵面积广阔, 是中国重要的苹果、樱桃和葡萄产地。当地果农常年施用富含CuSO₄的波尔多液作为果树杀菌剂, 大量的Cu进入到果园土壤。山东省耕地地力调查与评价发现烟台市土壤中的有效铜含量达到7.27 mg kg⁻¹, 是全省平均值的3.74倍^[44]。同时果园中普遍施用有机肥达20625 kg hm⁻², 也导致土壤Cu的富集^[44]。Cu是家畜饲料的微量元素添加剂, 帮助家畜防病抗菌。然而, 饲料中添加的Cu并不能被家畜完全吸收, 绝大部分的Cu随着粪便被排出体外, 导致有机肥中Cu含量较高^[45-46]; 根据王飞等^[47]的研究, 华北地区禽畜粪有机肥中的Cu平均值达到69.22 mg kg⁻¹。综上, 因子3指示农业活动因素。Lu等对北京顺义区^[48]、Sun等对东北黑土区^[49]的研究均发现土壤中Cu污染来自于农药和化肥施用, 与本文相一致。

表2 烟台海岸带土壤重金属PMF源解析结果

Tab. 2 The results of PMF modeling of heavy metals in soils of Yantai coastal zone

	模型验证		源成分谱(mg kg ⁻¹)				源贡献率(%)			
	R ²	预测值/实际值	因子1	因子2	因子3	因子4	因子1	因子2	因子3	因子4
As	1.00	1.00	6.1	1.0	0.5	0.1	79.2	12.6	6.6	1.5
Cd	0.79	0.96	0.06	0.01	0.10	0.00	33.8	58.3	5.7	2.1
Co	0.93	0.98	9.3	0.7	0.8	0.2	85.0	6.2	6.9	1.9
Cr	0.83	0.98	47.9	4.6	3.6	1.3	83.4	8.1	6.4	2.2
Cu	1.00	1.00	9.9	5.7	16.3	0.4	30.7	17.6	50.5	1.2
Hg	1.00	0.98	0.010	0.006	0.003	0.059	12.7	8.1	3.5	75.7
Mn	0.88	0.96	369	66	29	8	78.2	14.0	6.2	1.6
Ni	0.85	0.96	20.8	1.3	1.7	0.5	85.3	5.5	6.9	2.3
Pb	0.83	0.93	15.5	13.1	2.8	1.1	47.7	40.3	8.5	3.5
Zn	0.63	0.94	32.6	23.0	6.8	1.8	50.8	35.8	10.6	2.8

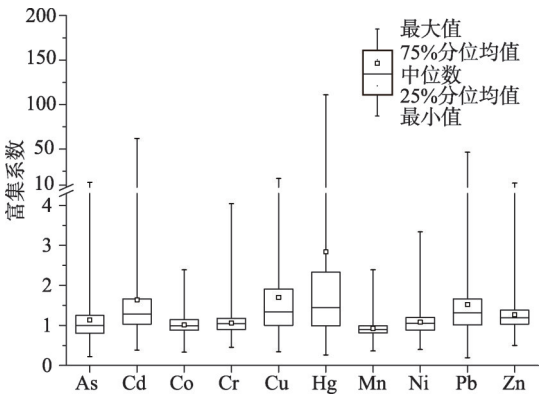


图2 烟台海岸带土壤重金属富集系数箱线

Fig. 2 Box plot of enrichment factors of heavy metals in soils of Yantai coastal zone

因子4对Hg的贡献为75.7%, 对其他元素的贡献均小于5%。烟台海岸带有众多燃煤工厂和发电厂, Hg是煤炭中易挥发的组分, 接近100%的Hg在燃烧过程中进入烟道气^[50-51]。除尘器对氧化态汞(Hg^{2+})和颗粒态Hg的除尘效率较高; 但单质汞(Hg)极难溶于水, 很难被除尘器吸收, 进而会逸入大气^[52-53], 进一步被氧化后通过干湿沉降进入土壤。值得注意的是, 研究区金矿较多, 历史上曾采用混汞法工艺来提纯黄金, 在制备汞齐和煅烧汞齐两个阶段不可避免的会造成Hg蒸气的散逸^[54], 且主要是Hg; 尽管混汞法早已于1996年被禁止, 但对土壤Hg的影响可遗留至今。因此, 因子4代表煤炭燃烧和混汞法提金所排放汞的大气沉降。Cai等^[55]、Lv等^[19]、Wang等^[56]均发现Hg在多元受体模型分析中为孤立的元素, 来自于人为排放的大气沉降。

3.3 烟台海岸带土壤重金属空间分布

将烟台海岸带土壤重金属数据进行高斯变换, 得到符合正态分布的变量, 利用ICA对高斯变量进行分析, 得到10个ICs。在理论变异函数拟合过程中, 多个基本变异函数套合可以精细化的表征变量的空间结构^[38, 57]。本文尝试用块金效应(Nugget)和2个球状模型(Spherical)对ICs进行拟合(表3)。IC1、IC2、IC3、IC4、IC6、IC9和IC10均可用块金效应和2个球状模型拟合; IC5、IC7和IC8只能用块金效应和1个球状模型拟合, 另外1个球状模型被舍弃。IC4、IC7和IC8的块金值/总方差值均低于0.25, 表现出强烈的空间相关性; 其余7个ICs的块金值/总方差值介于0.25和0.75之间, 显示出中度空间相关性。

图3为烟台海岸带土壤中10种重金属的空间分布图。可以看出, 归属于同一PMF因子的重金属具有相似的空间分布格局。Co、Cr、Mn和Ni的空间分布与成土母质相一致, 其高值区主要分布在玄武岩和变质岩发育的土壤, 低值区主要分布在第四系和花岗岩发育的土壤(图3c、3d、3g、3h和图1b)。玄武岩富含辉石等铁镁质矿物, 形成的土壤自然具有较高的Co、Cr、Mn和Ni含量。研究区的变质岩原岩主要为超镁铁质—镁铁质火山岩、长英质火山岩和碎屑沉积岩^[58-59], 在变质过程中仍然保持着超基性岩—基性岩的特征, 因而铁族元素含量较高。As在研究区中部和北部呈现出两个高值区, 含量超过 18.9 mg kg^{-1} (图3a), 明显高于背景值; 两个高值区的母岩主要为元古代粉子山群的片岩、石英岩^[60]; 片岩中的As含量是玄武岩、花岗岩的10倍以上^[61], 因此As的高值区主要归因于自然背景。

表3 独立成分的理论变异函数拟合参数

Tab. 3 Parameters of variogram fitting of independent components

变量	模型结构	块金值	结构1		结构2		块金值/总方差
			基台值	变程(m)	基台值	变程(m)	
IC1	Nugget+Spherical+Spherical	0.31	0.26	7195	0.46	29307	0.30
IC2	Nugget+Spherical+Spherical	0.38	0.10	8299	0.47	29457	0.40
IC3	Nugget+Spherical+Spherical	0.46	0.32	13513	0.35	37496	0.41
IC4	Nugget+Spherical+Spherical	0.25	0.59	8674	10.08	1661216	0.02
IC5	Nugget+Spherical	0.68	0.25	18673			0.73
IC6	Nugget+Spherical+Spherical	0.38	0.30	7733	0.28	25534	0.40
IC7	Nugget+Spherical	0.65	2.73	548386			0.19
IC8	Nugget+Spherical	0.26	0.88	19044			0.23
IC9	Nugget+Spherical+Spherical	0.50	0.22	4317	0.30	20506	0.49
IC10	Nugget+Spherical+Spherical	0.55	0.27	7141	0.30	61258	0.49

注: Nugget为块金效应; Spherical为球状结构。

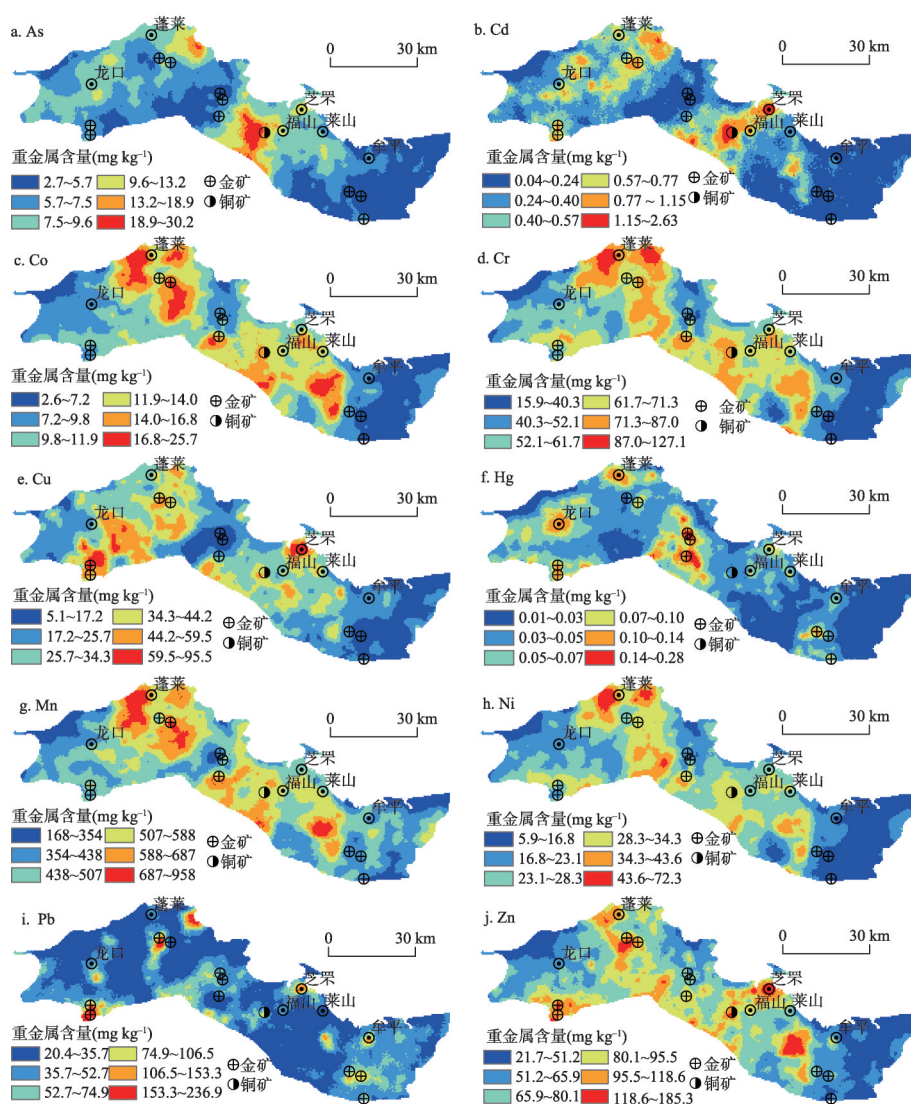


图3 烟台海岸带土壤重金属含量空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of heavy metals concentrations in soils of Yantai coastal zone

Cd、Pb和Zn的空间分布较为零散，与成土母质分布没有明显的相关性；这3种重金属的高值区主要分布在金矿、铜矿的尾矿区以及烟台老城区（图3b、3i、3j），其空间分布受到矿山开采和交通排放的显著影响。Cu的高值区主要分布在西部的果园土壤中，主要受含铜杀菌剂和有机肥施用的影响（图3e、图1c）；同时在烟台老城区有显著的高值区，说明土壤中Cu也受到工业活动和交通排放的影响。Hg的高值区主要分布于中部区域及西部的蓬莱、龙口市区周边（图3f）。研究区中部有多个金矿，历史上混汞法提金导致的Hg散逸形成了土壤Hg的高值区；同时，蓬莱和龙口市区燃煤电厂和工厂众多，煤炭燃烧也会导致土壤Hg的富集。

3.4 烟台海岸带土壤重金属潜在污染区域划定

根据地累积指数^[62]，将1.5倍的山东东部土壤背景值作为污染阈值；As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb和Zn的污染阈值分别为9.5 mg kg⁻¹、0.16 mg kg⁻¹、16.5 mg kg⁻¹、

84.3 mg kg^{-1} 、 29.4 mg kg^{-1} 、 0.044 mg kg^{-1} 、 828 mg kg^{-1} 、 35.3 mg kg^{-1} 、 38.1 mg kg^{-1} 和 84.2 mg kg^{-1} 。分别设置0.8、0.85、0.9和0.95为临界概率,同时对应用4种污染临界概率所划定的潜在污染区域开展空间不确定性分析;研究发现,联合概率值随着临界概率值的增大而增大;当将临界概率设置为0.95时,所有重金属元素的联合概率值均达到0.8以上,可以产生可靠的潜在污染范围,这跟Zhao^[25]、Lv等^[38]的研究相一致。图4显示了烟台海岸带土壤10种重金属的潜在污染区域。Cu的潜在污染区域面积最大,达到 1484 km^2 ,占研究区总面积的37.5%;主要是面积广阔的果园施用波尔多液所导致(图4e)。Hg的潜在污染区域主要分布在金矿和城市周边(图4f),面积为 565 km^2 ,占总面积的14.3%。Cd的潜在污染区域面积为 342 km^2 ,占总面积的8.6%,主要分布在工业区、铜矿尾矿和城市周边(图4b)。尽管Pb和Zn的来源受到人类活动的影响,但潜在污染区域范围较小(图4i-4j),主要受点源式工矿企业污染的影响。As、Co、Cr和Ni的潜在污染区域主要

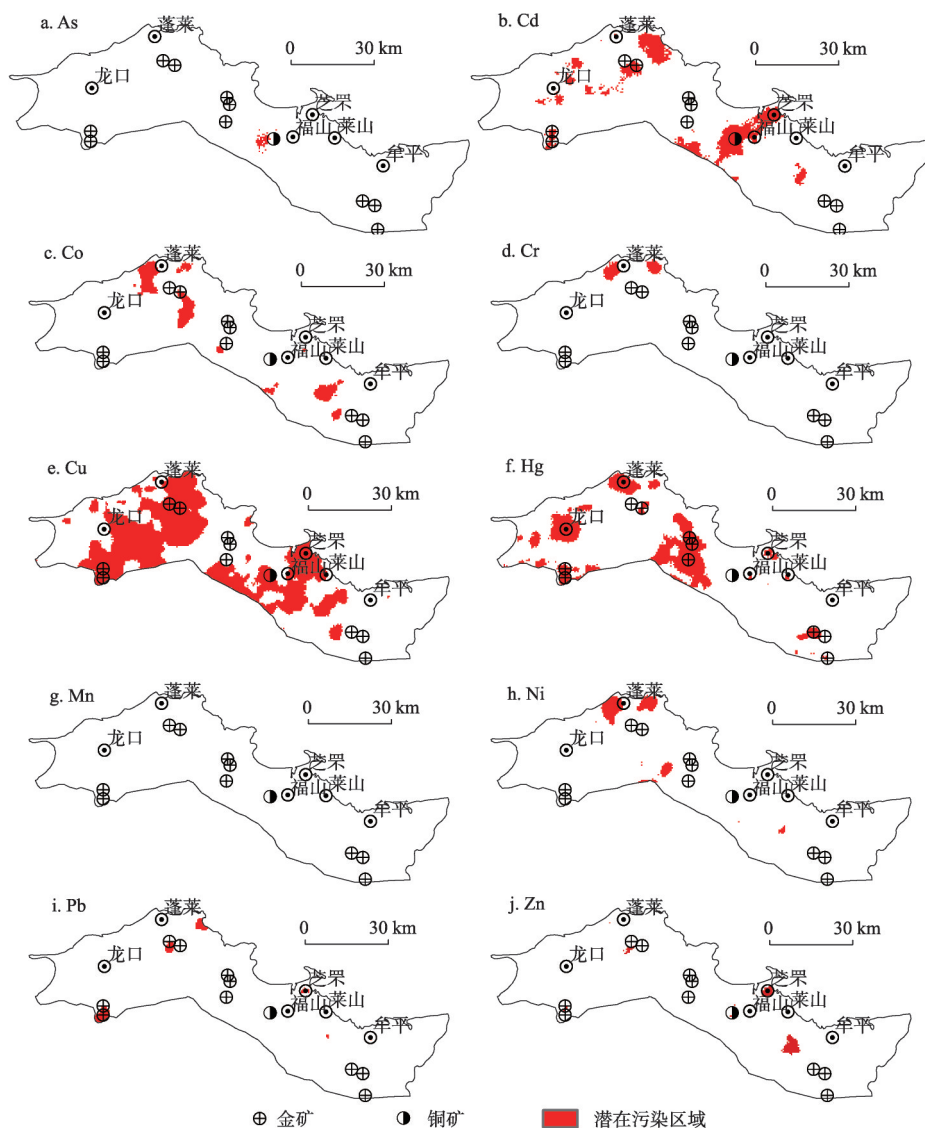


图4 烟台海岸带土壤重金属潜在污染区域

Fig. 4 Potential polluted areas of heavy metals in soils of Yantai coastal zone

与成土母质的高背景值有关(图4a、4c、4d、4h和图1b), Mn没有展示出潜在污染区域(图4g)。总的来看, 土壤中Cu、Hg和Cd需要引起足够警惕, 这3种元素的潜在污染区域已经连接成片; 同时, 要防止Pb和Zn污染区域的扩展。

4 结论

(1) 烟台海岸带土壤中As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn的平均含量超过山东东部土壤背景值; 所有元素(除不具可比值的元素)的平均值均低于农用地和第一类建设用地土壤污染风险筛选值; 富集系数表明, Cd、Cu、Hg、Pb和Zn呈现出明显的富集, 尤其是Cd、Hg和Pb。

(2) PMF获取了4个来源。As、Co、Cr、Mn和Ni主要受到成土母质的控制, 为自然来源; Cd、Pb和Zn受到工业和交通排放以及成土母质的共同影响; Cu主要来自于波尔多液和有机肥施用等农业活动; Hg则主要来源于混汞法炼金和煤炭燃烧所排放Hg的大气沉降。

(3) 本文提出了基于ICA和SGS的多元地统计模拟技术, 并成功应用到烟台海岸带土壤重金属空间预测研究。As、Co、Cr、Mn和Ni的空间分布受到成土母质的控制, 果园土壤呈现出Cu的高值区, Cd、Pb和Zn的污染热点主要分布在在金、铜矿的尾矿区以及烟台市区, Hg的高值区分布在金矿以及龙口、蓬莱市区周边。

(4) Cu、Hg和Cd的潜在污染区域面积分别达到了1484 km²、565 km²和342 km², 为污染分布最广的3种元素; 这些元素的潜在污染区域已连续成片分布, 需引起警惕。

参考文献(References)

- [1] Alloway B. Heavy Metals in Soils. Dordrecht: Springer, 2013.
- [2] Gao Xing, Kang Shichang, Liu Qingsong, et al. Magnetic characteristics of Qiangyong Co Lake sediments, southern Tibetan Plateau and its environmental significance during 1899-2011. *Acta Geographica Sinica*, 2020, 75(1): 68-81. [高星, 康世昌, 刘青松, 等. 1899—2011年青藏高原南部枪勇错沉积物磁性矿物的环境意义. *地理学报*, 2020, 75(1): 68-81.]
- [3] Fang Bin, Ye Zijun. Comparative analysis on spatial variation of copper in typical tea garden soils of Jiangsu and Zhejiang provinces. *Geographical Research*, 2016, 35(3): 525-533. [方斌, 叶子君. 江浙典型茶园土壤铜含量的空间分异对比分析. *地理研究*, 2016, 35(3): 525-533.]
- [4] Chen H, Teng Y, Lu S, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment*, 2015, 512/513: 143-153.
- [5] Lv Jianshu, Zhang Zulu, Liu Yang, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City. *Acta Geographica Sinica*, 2012, 67(7): 971-984. [吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价. *地理学报*, 2012, 67(7): 971-984.]
- [6] Dong Likuan, Fang Bin. Analysis of spatial heterogeneity of soil heavy metals in tea plantation: Case study of high quality tea garden in Jiangsu and Zhejiang. *Geographical Research*, 2017, 36(2): 391-404. [董立宽, 方斌. 茶园土壤重金属乡镇尺度下空间异质性分析: 以江浙优质名茶种植园为例. *地理研究*, 2017, 36(2): 391-404.]
- [7] Cai Limei, Ma Jin, Zhou Yongzhang, et al. Heavy metal concentrations of agricultural soils and vegetables from Dongguan, Guangdong Province, China. *Acta Geographica Sinica*, 2008, 63(9): 994-1003. [蔡立梅, 马瑾, 周永章, 等. 东莞市农田土壤和蔬菜重金属的含量特征分析. *地理学报*, 2008, 63(9): 994-1003.]
- [8] Rodríguez Martín J A, Arias M L, Grau Corbí J M. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 1001-1012.
- [9] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3): 313-324.
- [10] Chen Xiuduan, Lu Xinwei, Zhao Caifeng, et al. The spatial distribution of heavy metals in the urban topsoil collected from the interior area of the Second Ring Road, Xi'an. *Acta Geographica Sinica*, 2011, 66(9): 1281-1288. [陈秀端, 卢新

- 卫, 赵彩凤, 等. 西安市二环内表层土壤重金属空间分布特征. 地理学报, 2011, 66(9): 1281-1288.]
- [11] Lv J. Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 72-83.
- [12] Guan Q Y, Wang F F, Xu C Q, et al. Source apportionment of heavy metals in agricultural soil based on PMF: A case study in Hexi Corridor, Northwest China. *Chemosphere*, 2018, 193: 189-197.
- [13] Luo X S, Xue Y, Wang Y L, et al. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles. *Chemosphere*, 2015, 127: 152-157.
- [14] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111-126.
- [15] Wackernagel H. *Multivariate Geostatistics*. Berlin: Springer Verlag, 2003.
- [16] Webster R, Oliver M A. *Geostatistics for Environmental Scientists*. Chichester: Wiley, 2007.
- [17] Lv J, Liu Y, Zhang Z, et al. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 387-397.
- [18] Deutsch C V, Journel A G. *GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide*. New York: Oxford University Press, 1998.
- [19] Lv J, Wang Y. PMF receptor models and sequential Gaussian simulation to determine the quantitative sources and hazardous areas of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*, 2019, 353: 347-358.
- [20] Kim H R, Kim K H, Yu S, et al. Better assessment of the distribution of As and Pb in soils in a former smelting area, using ordinary co-kriging and sequential Gaussian co-simulation of portable X-ray fluorescence (PXRF) and ICP-AES data. *Geoderma*, 2019, 341: 26-38.
- [21] Lin W C, Lin Y P, Wang Y C. A decision-making approach for delineating sites which are potentially contaminated by heavy metals via joint simulation. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 98-110.
- [22] Hyvärinen A, Karhunen J, Oja E. *Independent Component Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [23] Langlois D, Chartier S, Gosselin D. An introduction to independent component analysis: InfoMax and FastICA algorithms. *Tutorials in Quantitative Methods for Psychology*, 2010, 6(1): 31-38.
- [24] US Environmental Protection Agency. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Washington, 2014.
- [25] Zhao Y C, Xu X H, Huang B, et al. Using robust kriging and sequential Gaussian simulation to delineate the copper- and lead-contaminated areas of a rapidly industrialized city in Yangtze River Delta, China. *Environmental Geology*, 2007, 52(7): 1423-1433.
- [26] Juang K W, Chen Y S, Lee D Y. Using sequential indicator simulation to assess the uncertainty of delineating heavy-metal contaminated soils. *Environmental Pollution*, 2004, 127(2): 229-238.
- [27] Dai Jierui, Pang Xugui, Yu Chao, et al. Geochemical baselines and background values and element enrichment characteristics in soils in eastern Shandong Province. *Geochimica*, 2011, 40(6): 577-587. [代杰瑞, 庞绪贵, 喻超, 等. 山东省东部地区土壤地球化学基准值与背景值及元素富集特征研究. 地球化学, 2011, 40(6): 577-587.]
- [28] Salmanighabeshi S, Palomo-Marín M R, Bernalte E, et al. Long-term assessment of ecological risk from deposition of elemental pollutants in the vicinity of the industrial area of Puchuncaví-Ventanas, central Chile. *Science of the Total Environment*, 2015, 527/528: 335-343.
- [29] Wang Yujun, Wu Tongliang, Zhou Dongmei, et al. Advances in soil heavy metal pollution evaluation based on bibliometrics analysis. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(12): 2365-2378. [王玉军, 吴同亮, 周东美, 等. 农田土壤重金属污染评价研究进展. 农业环境科学学报, 2017, 36(12): 2365-2378.]
- [30] Wu J, Lu J, Li L M, et al. Pollution, ecological-health risks, and sources of heavy metals in soil of the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Chemosphere*, 2018, 201: 234-242.
- [31] Mao L, Ye H, Li F, et al. Enrichment assessment of Sb and trace metals in sediments with significant variability of background concentration in detailed scale. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 2794-2805.
- [32] Xu S, Tao S. Coregionalization analysis of heavy metals in the surface soil of Inner Mongolia. *Science of the Total Environment*, 2004, 320: 73-87.
- [33] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants*. London: CSC Press, 2001.
- [34] Nanos N, Rodríguez Martín J A. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: Spatial variability in the Duero river basin (Spain). *Geoderma*, 2012, 189: 554-562.
- [35] Cai L M, Xu Z C, Bao P, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, Southeast China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 148: 189-195.
- [36] Dong B, Zhang R, Gan Y, et al. Multiple methods for the identification of heavy metal sources in cropland soils from a

- resource-based region. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 3127-3138.
- [37] Xiao R, Guo D, Ali A, et al. Accumulation, ecological-health risks assessment, and source apportionment of heavy metals in paddy soils: A case study in Hanzhong, Shaanxi, China. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 349-357.
- [38] Lv J, Liu Y. An integrated approach to identify quantitative sources and hazardous areas of heavy metals in soils. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 19-28.
- [39] Xu Youning, Zhang Jianghua. Contents of heavy metals in bottom sediments of the Taiyu River in the Tongguan gold mining area, Shaanxi, China, and contamination assessments. *Geological Bulletin of China*, 2008, 27(8): 1263-1671. [徐友宁, 张江华. 陕西潼关金矿区太峪河底泥重金属元素的含量及污染评价. *地质通报*, 2008, 27(8): 1263-1671.]
- [40] Li Yimeng, Ma Jianhua, Liu Dexin, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng city, China. *Environmental Science*, 2015, 36(3): 1037-1044. [李一蒙, 马建华, 刘德新, 等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价. *环境科学*, 2015, 36(3): 1037-1044.]
- [41] Zhou Xu, Lv Jianshu. Sources, distribution and ecological risk of soil heavy metals in Guangrao county, Shandong province. *Geographical Research*, 2019, 38(2): 414-426. [周旭, 吕建树. 山东省广饶县土壤重金属来源、分布及生态风险. *地理研究*, 2019, 38(2): 414-426.]
- [42] Hu Y, He K, Sun Z, et al. Quantitative source apportionment of heavy metal(loid)s in the agricultural soils of an industrializing region and associated model uncertainty. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122244. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122244.
- [43] Yang S, He M, Zhi Y, et al. An integrated analysis on source-exposure risk of heavy metals in agricultural soils near intense electronic waste recycling activities. *Environment International*, 2019, 133: 105239. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105239.
- [44] Soil and Fertilizer Station of Shandong Province. *Cultivated Land in Shandong*. Beijing: Agriculture Press, 2018. [山东省土壤肥料总站. *山东耕地*. 北京: 中国农业出版社, 2018.]
- [45] Zhu Yijun, Zheng Yuanming, He Jizheng, et al. Risk assessment of pig manure Cu-contamination of black soil in Northeast China. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(12): 2751-2756. [朱亦君, 郑袁明, 贺纪正, 等. 猪粪中铜对东北黑土的污染风险评价. *应用生态学报*, 2008, 19(12): 2751-2756.]
- [46] Jiang Ping, Jin Shengyang, Hao Xiuzhen, et al. Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures, soils and vegetables. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5): 942-947. [姜萍, 金盛杨, 郝秀珍, 等. 重金属在猪饲料—粪便—土壤—蔬菜中的分布特征研究. *农业环境科学学报*, 2010, 29(5): 942-947.]
- [47] Wang Fei, Zhao Lixin, Shen Yujun, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(19): 202-208. [王飞, 赵立欣, 沈玉君, 等. 华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析. *农业工程学报*, 2013, 29(19): 202-208.]
- [48] Lu A X, Wang J H, Qin X Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 2012, 425: 66-74.
- [49] Sun C Y, Liu J S, Wang Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere*, 2013, 92(5): 517-523.
- [50] Wang S X, Zhang L, Zhao B, et al. Mitigation potential of mercury emissions from coal-fired power plants in China. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 4635-4642.
- [51] Zhu C Y, Tian H Z, Cheng K, et al. Potentials of whole process control of heavy metals emissions from coal-fired power plants in China. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 114: 343-351.
- [52] Srivastava R K, Hutson N, Martin B, et al. Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 1385-1393.
- [53] Yang Y F, Huang Q F, Wang Q. Ignoring emissions of Hg from coal ash and desulfurized gypsum will lead to ineffective mercury control in coal-fired power plants in China. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 3058-3059.
- [54] Dai Qianjin, Feng Xinbin. Study on progress of mercury contamination to the environment associated with gold extraction by amalgamation. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 5(7): 13-17. [戴前进, 冯新斌. 混汞法采金地区的汞污染研究进展. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(7): 13-17.]
- [55] Cai L M, Wang Q S, Wen H H, et al. Heavy metals in agricultural soils from a typical township in Guangdong Province, China: Occurrences and spatial distribution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 168: 184-191.
- [56] Wang Y, Zhang L, Wang J, et al. Identifying quantitative sources and spatial distributions of potentially toxic elements in soils by using three receptor models and sequential indicator simulation. *Chemosphere*, 2020, 242: 125266. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125266.
- [57] Rodríguez Martín J A, Nanos N. Soil as an archive of coal-fired power plant mercury deposition. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 131-138.

- [58] Yang Minzhi, Lv Guxian. Geological Geochemistry of Gold Deposits in the Greenstone Belt of Jiaodong. Beijing: Geological Press, 1996. [杨敏之, 吕古贤. 胶东绿岩带金矿地质地球化学. 北京: 地质出版社, 1996.]
- [59] Sun Qingyou. The Deposit of Shandong Province. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 2007. [孙庆友. 山东矿床. 济南: 山东科技出版社, 2007.]
- [60] Song Mingchun, Wang Peicheng. Regional geology of Shandong Province. Jinan: Shandong Map Press, 2003. [宋明春, 王沛成. 山东省区域地质. 济南: 山东省地图出版社, 2003.]
- [61] Yang Zhongfang, Zhu Lixin, Chen Yuelong. Modern Environmental Geochemistry. Beijing: Geological Press, 1999: 12-14. [杨忠芳, 朱立新, 陈岳龙. 现代环境地球化学. 北京: 地质出版社, 1999: 12-14.]
- [62] Müller H W, Schwaighofer B, Kalman W. Heavy metal contents in river sediments. Water Air & Soil Pollution, 1994, 72 (1-4): 191-203.

Source apportionment and spatial prediction of heavy metals in soils of Yantai coastal zone

LYU Jianshu

(College of Geography and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

Abstract: Soil security plays an important role in the sustainable agriculture. With the rapid economic development, the soil quality faces great human-related threats from the contamination, and it is essential to conduct the investigation of heavy metals in soils of the areas with intensive human activities. Source apportionment and spatial prediction are the key issues of the investigation of soil heavy metals pollution, which could provide scientific references for the regional soil pollution management and remediation. For this purpose, a total of 1067 samples were collected in surface soils of Yantai coastal zone, eastern China; and As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, and Zn concentrations were analyzed. Positive matrix factorization (PMF) was applied to estimate source apportionment of heavy metals. Multivariate independent simulation combining Independent Component Analysis (ICA) and Sequential Gaussian Simulation (SGS) were proposed to predict the spatial distributions of heavy metals, and local and spatial uncertainty analysis was used to identify the polluted areas. As, Co, Cr, Mn, and Ni originated from natural sources, with their spatial distributions consistent with parent materials. Cd, Cu, Hg, Pb, and Zn exhibited significant accumulation in soils, but the mean contents of these five heavy metals did not exceed the risk screening values for soil contamination of agricultural land. Industrial and traffic emissions contributed 58.3%, 40.3%, and 35.8% of Cd, Pb, and Zn concentrations, respectively; and these three heavy metals presented high values in gold and copper tailings as well as the urban district of Yantai. Cu mainly came from the application of bordeaux mixture and organic fertilizer, with its high-value hotspots associated with orchard soils. Hg originated from the atmosphere deposition originated from coal combustion and gold smelting by the mixed mercury method, and its high-value hotspots were related to the surrounding of gold mine as well as urban areas of Longkou and Penglai. The potential contaminated areas of Cu, Hg, and Cd accounted for 37.5%, 14.3%, and 8.6% of the total study area, respectively.

Keywords: heavy metals in soils; source apportionment; spatial prediction; geostatistical simulation; Yantai coastal zone