柏宏成,张小谦,章馨月,等.重庆涪陵喀斯特地貌发育区页岩气开采场地土壤-地下水重金属污染分布特征及源解析 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):1-10.
Bai H C, Zhang X Q, Zhang X Y, et al. The distribution of soil heavy metal contamination and source apportionment in typical shale gas extraction sites in fuling, Chongqing Karst Areas [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):1-10.

重庆涪陵喀斯特地貌发育区页岩气开采场地土壤-地下水重金属污染分布特征及源解析

柏宏成[1*],张小谦[2],章馨月[1],彭思宇[1],王 星[3] (1.成都大学建筑与土木工程学院,四川 成都 610106；2.北京林业大学经济管理学院,北京 100083；3.宜宾学院外国语学院,四川 宜宾 510090)

摘要：以重庆市涪陵页岩气开采区为例,结合 2024 年 4 月至 6 月期间对研究区土壤和地下水中重金属含量及空间分布特征的调查分析,分析该地区重金属的潜在来源及其环境影响.并进一步通过源解析和污染风险评估,明确了页岩气开采活动对土壤和地下水中重金属浓度变化的贡献及相关污染风险.研究结果表明,开采区土壤和地下水中的大部分重金属未表现出系统性超标,然而土壤中 Cd、Pb 和 As 存在轻度超标,而 Ba 和 Sr 在土壤和地下水中的显著富集和较高空间变异性尤为突出.特别地,开采区土壤中 Ba 的平均含量为 561mg/kg,约为区域土壤背景含量的两倍.另外,开采区土壤中 Ba、Sr、Cd 和 Cu 的污染指分别为 3.08、2.07、1.42 和 1.21,表明页岩气开采活动可能是 Ba、Sr 在环境中累积的主要因素.再者,Cu、Sr 和 Ba 在土壤和地下水中的相关系数分别为 0.84、0.78 和 0.76,表明这三种重金属可能来源一致.进一步地,通过 APCS-MLR 和 PMF 模型解析,农业源、自然源、页岩气开采源和工业源对土壤重金属的贡献率分别为 17.1%、28.1%、15.4%和 39.4%,其中页岩气开采源对土壤中 Ba 和 Sr 的贡献率分别达到 50.9%和 47.4%.对于开采区地下水而言,页岩气开采源对重金属浓度的贡献率为 14.6%,其中对 Ba 的贡献率高达 30.3%.总体而言,涪陵焦石坝页岩气开采区的土壤-地下水系统污染水平较低,但 Ba 和 Sr 的局部富集增加了两者潜在的生态风险.

关键词：页岩气；喀斯特地貌区；土壤-地下水；重金属；源解析；风险评价
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0001-10

The distribution of soil heavy metal contamination and source apportionment in typical shale gas extraction sites in fuling, Chongqing Karst Areas. BAI Hong-cheng[1*], ZHANG Xiao-qian[2], ZHANG Xin-yue[1], PENG Si-yu[1], WANG Xing[3] (1.School of Architecture and Civil Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China；2.School of Economic and Management, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China；3.School of Foreign Languages, Yibin University, Yibin 510090, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：1~10

Abstract：The large-scale development of shale gas is vital for enhancing energy security and driving regional economic development, yet systematic studies on the potential pollution risks associated with shale gas extraction activities in karst regions remain scarce. This study, focusing on the Fuling shale gas extraction area in Chongqing, investigates heavy metal concentrations and their spatial distribution in soil and groundwater during April to June 2024. It aims to identify potential sources of heavy metals and assess their environmental impacts. Through source apportionment and pollution risk assessments, the study clarifies the contribution of shale gas extraction to changes in heavy metal concentrations in both soil and groundwater and evaluates the associated pollution risks. The findings reveal that while most heavy metals in the soil and groundwater do not show significant exceedances, slight exceedances of Cd, Pb, and As were observed in the soil. Notably, Ba and Sr exhibited substantial enrichment and high spatial variability, with the average Ba concentration in soil reaching 561mg/kg, nearly twice the regional background level. The pollution indices for Ba, Sr, Cd, and Cu in soil were 3.08, 2.07, 1.42, and 1.21, respectively, indicating that shale gas extraction plays a key role in the accumulation of Ba and Sr in the environment. Furthermore, strong correlations (0.84, 0.78, and 0.76) between Cu, Sr, and Ba in both soil and groundwater suggest a common source for these metals. Source apportionment using APCS-MLR and PMF models revealed that agricultural, natural, shale gas extraction, and industrial sources contributed 17.1%, 28.1%, 15.4%, and 39.4% of the heavy metals in the soil, with shale gas extraction accounting for 50.9% and 47.4% of the Ba and Sr concentrations. In groundwater, shale gas extraction contributed 14.6% of the heavy metal concentrations, with Ba contributing as much as 30.3%. Overall, while the pollution levels in the soil-groundwater system of the Fuling shale gas extraction area are relatively low, the localized enrichment of Ba and Sr presents potential ecological risks. These findings provide a scientific basis for environmental monitoring and risk

收稿日期：2025-07-22
基金项目：国家重点研发计划项目(2019YFC1805502)
* 责任作者, 助理研究员, baihongcheng@cdu.edu.cn

management of shale gas extraction in karst regions.

Abstract：shale gas；Karst regions；soil and groundwater；heavy metal；source apportionment；risk assessment

随着经济社会发展,社会能源需求不断增长.在此前提下,以页岩气为代表的非常规能源开采与利用是优化我国能源结构,掀起“绿色能源革命”的重要举措.页岩气是一类储存于页岩层的天然气[1-2],其开发具有区域性、高密度、持续性等特征[3-5],长期以来四川盆地东部与南部长期作为我国页岩气开采的主战场[6].尽管页岩气开发对能源供应安全和区域经济发展起到了重要推动作用,但开发过程中的钻井,压裂,返排等关键工程活动可将大量化学物质注入地层,并伴随不同种类污染物返回地面,国内外现阶段对页岩气开采场地污染的研究主要集中在对某些特定污染物(如重金属、多环芳烃等)的调查.研究表明,返排水中还含有种类众多的金属元素(如 Ba、Sr、Fe、Mn、Ni)[7-8],Xu 等[9]通过分析四川盆地页岩气开采返排液中重金属的种类和浓度水平发现其中 Fe、Cu、As、Mn、V 等重金属含量显著高于其在水体中的安全限值.另外,李炎等[10]在四川长宁页岩气开采场地钻井过程中产生的油基岩屑中也检测到其中含有 Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Zn 等 8 种重金属,虽然污染水平适中且浸出毒性较低,但上述重金属污染物在运输和储存过程中可能通过泄漏和外溢、非深度处理后排放、与洁净的水源混合稀释后用于灌溉等多我种途径进入场地土壤环境.另外,开采过程中产生的大量岩屑和污泥中也存在各类污染物,它们在运输和堆放过程中也存在风险.因此页岩气开采活动所引起的区域环境问题不容忽视.

位于四川盆地南部的页岩气开采区具有地质构造复杂,开采难度相对较高且环境风险较大的特点.另外,区域喀斯特地貌发育明显,土壤剖面深度不超过 2m,土层总体较薄.因此开采过程中的污染物较易穿过土壤层、岩石裂隙和落水洞等进入含水层,对岩溶地下含水系统抗污染能力可能形成潜在影响.另外,岩溶水系统的高度渗透性使得重金属等污染物容易通过土壤层渗透到地下水系统中.这种特殊的地质环境使得污染物在地表和地下水之间的迁移更加迅速,污染扩散速度远高于其他地区,且污染物在地下水中的扩散特性可能对区域生态安全构成严重威胁.相关研究指出,在重庆涪陵页岩气开采过程中,已出现地下水漏失、污染等问题[11-12].近年来,针对页岩气开采对区域土壤及地下水环境质量的潜在影响越来越受到关注.倪云燕等[5]对威远页岩气开采固体废物中水基岩屑中的重金属进行了生态风险评估,结果表明,Cd 等 8 种重金属均呈现出不同程度的污染,形成对周边土壤环境受的威胁.已有研究聚焦于页岩气开采过程中土壤与地下水中重金属污染的特征及风险评估.一方面,对四川盆地某页岩气开发平台周边表层土壤的分析表明,As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等重金属含量普遍高于当地背景值,其中 As 和 Cd 的内美罗综合污染指数分别达到 3.25 和 6.62,Geo-累积指数也显示二者污染程度显著高于其他元素.另一方面,对钻井废弃物和返排液中重金属组分的研究表明,钻井泥浆及固废样品中 Cr、Ni、Zn、Pb、Cu、Ba(≥985mg/kg)与 Hg 等含量水平不一,其中部分样品中 Ni 与 Hg 已超欧洲土壤环境限值.此外,水力压裂返排液及伴生卤水中不仅溶解了高浓度的盐分,还携带大量潜在毒性金属和类金属(如 Sr、Ba、Ra 等),其金属含量往往远超饮用水标准;虽然目前已有研究揭示了开采过程中产生的岩屑和返排水中重金属类污染物在土壤中的含量分布及毒性特征,但页岩气开采活动对区域土壤及地下水重金属污染的具体贡献程度尚不清晰.

基于现有研究基础,本研究选取具有喀斯特地貌特征发育的重庆市涪陵区焦石坝区块为研究区域,结合现场采样与实验分析,系统调查该区块土壤和地下水中多种重金属的含量水平和污染程度,并结合主成分分析等方法识别潜在污染来源,开展环境风险评价.研究成果将为喀斯特地区页岩气开采区土壤环境保护及风险管控提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区地质水文特征

研究区位于重庆市涪陵区焦石坝页岩气开采区块,属四川盆地东缘典型喀斯特地貌区,地质构造复杂、渗透性强,土壤剖面多不超过 2m,地表及地下水的水力联系紧密,污染物易经裂隙、溶洞及透水带向含水层迁移.区域基岩以三叠系嘉陵江组碳酸盐

岩为主,岩溶水广泛分布,是研究区地下水的主要含水介质类型.

1.2　土壤和地下水样品采集

为表征土壤与地下水中金属的含量特征与潜在来源,本研究于 2024 年 4~6 月开展同步采样.通过径向采样方法对土壤样本进行采集,并结合定量分析技术,调查土壤中重金属的浓度分布和污染特征(图 1).场地周边土壤样品根据井场布设密度和空间分布特征,选取井场密度大的方格设计采样点,同时尽量布满研究区域.根据文献调研与现场走访,采集了加密钻井阶段、产气阶段的平台场地,以及输气集中站、油基岩屑回收利用站等各类相关场地周边土壤,根据场地实际情况,在场地四个方位各采集表层土壤(0~20cm),混合成一份土壤样品.地下水样品根据泉出露流量以及页岩气井场分布特点采集地下水样品,共采集 16 个地下水样品.结合区域岩性与水文地质特征,研究区地下水以碳酸盐岩岩溶—裂隙水为主,补给以大气降水入渗为主、沿管道流快速径流并于沟谷泉口排泄.所有样点记录经纬度、地形地貌与周边利用信息;样品测试包括土壤与地下水中 Cd、As、Hg、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Sr、Ba.

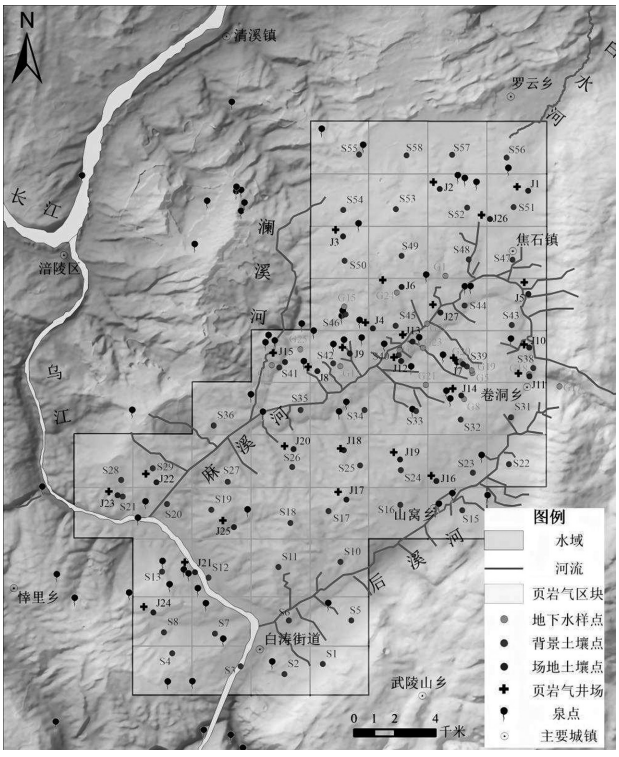


图 1　重庆涪陵礁石坝页岩气产区采样点

Fig.1　Sampling locations in the Fuling shale gas extraction area

1.3　土壤和地下水重金属含量测定

土样和地下水样品经过微波消解后,采用原子吸收光谱仪(ICE 3000)进行 Cd 的测定.As、Hg 采用原子荧光光度计(AFS-9230)测定.Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 采用火焰原子吸收分光光度计测定.Sr、Ba 采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定.

1.4　研究区土壤和地下水重金属污染风险评价方法

本研究采用单因子指数法用来确定污染物的污染程度,是一种常见的评价污染的方法之一,其计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \tag{1}$$

式中:P_i 为样品中污染的单因子污染指数;C_i 为污染物含量实测值;S_i 为评价标准值,重金属元素背景值.在本研究中,土壤重金属背景值的确定是通过在研究区内选择与母岩/土壤类型一致且远离道路与居民点、无工矿干扰的低扰动地块布设背景样点,采集 0~20cm 表层混合样,并按与研究样相同的前处理与仪器方法测试,设置空白、平行与加标回收进行质控.对背景数据完成异常值筛除与分布检验后,作为各元素的区域背景上限 S_i,其数值见表 1,并用于单因子污染指数的计算.

表 1　涪陵页岩气开采区土壤中重金属含量描述性统计结果

Table 1　Descriptive statistics results of heavy metal concentrations in soils of the Fuling shale gas extraction area

重金属类型	浓度范围 (mg/kg)	场地土壤平均值(mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	变异系数 (%)	区域土壤背景值(mg/kg)
Cd	0.12~0.43	0.34	0.08	32.7	0.25
As	5.70~24.0	16.6	4.80	34.2	14.9
Hg	0.04~0.21	0.11	0.03	29.3	0.098
Pb	14.2~34.6	27.6	5.55	21.4	26.3
Cr	48.3~110	64.7	16.7	25.2	66.1
Cu	13.1~72.9	33.0	13.5	40.0	33.5
Ni	12.9~55.7	33.6	10.7	31.4	33.6
Zn	44.4~124	79.1	18.3	22.9	92.3
Sr	51.9~152	82.0	24.9	30.3	60.0
Ba	206~2914	561	253	73.7	283

1.5　基于正定矩阵因子(PMF)的开采区土壤重金属污染物源解析

本研究基于不同重金属污染含量相关性分析,结合正定矩阵因子分解法(PMF)确定主要污染源及

其贡献率.

PMF 模型所包含基本公式如(2)和(3)所示:

$$X_{ij}=\sum_{k=1}^{p}G_{ki}F_{kj}+E_{ij} \quad (2)$$

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

式中: i 为样品数量;j 为污染物种类,X_{ij} 为第 i 个样品中的第 j 个污染物的浓度(i=1,2,3,... n;j=1,2,3,..m);G_{ik} 为第 k 个污染源对样品的相对贡献(k=1,2,3....p);F_{kj} 为污染物 j 在污染源 k 上的含量,E_{ij} 为残差,U_{ij} 为样品种类的不确定度.

1.6 基于绝对主成分得分−多元线性回归(APCS−MLR)法的开采区地下水中重金属污染物源解析

为定量解析地下水重金属来源,采用绝对主成分得分−多元线性回归(APCS−MLR)法.首先对金属浓度数据进行标准化处理,随后进行主成分分析,保留特征值大于 1 且累计方差贡献率不低于 70%的主成分并经 Varimax 旋转以判别潜在来源.然后将每个样本的主成分得分减去全样本平均值,得到绝对主成分得分(APCS).以金属浓度 Y 为因变量、各来源的 APCS 为自变量,建立线性回归模型如下:

$$Y=\beta_0+\sum_{k=1}^{p}\beta_k\times \mathrm{APCS}_k+\varepsilon \quad (4)$$

式中:p 为保留主成分数,β_k 为各来源回归系数.通过 F 检验和 t 检验评估模型整体和系数显著性,使用方差膨胀因子(VIF)和残差检验确认模型适用.最后,根据回归系数与各来源 APCS 均值计算贡献量,归一化得到各来源对金属浓度的百分比贡献率.

1.7 数据分析

本研究采用通 SPSS26、Origin 2022 对不同样本的各污染物进行统计分析,采用 ArcGIS 10.8 软件根据反距离加权(IDW)插值法绘制污染物空间分布图,评估污染物的空间分布模式.污染物间相关性分析采用皮尔逊相关.源解析和贡献率通过 EPA PMF5.0 软件进行处理.

2 结果与分析

2.1 开采区土壤和地下水中重金属含量和分布特征

涪陵页岩气开采场地周边表层土壤中重金属元素描述性统计(表 1)结果表明,Cd、As、Hg、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Sr、Ba 在场地土壤样品中均有检出.从土壤重金属含量整体特征来看,开采场地土壤中 Cd、As、Pb、Ba 相较区域背景值存在不同程度的升高.其中 Cd 的平均浓度为 0.34mg/kg,高于农田土壤中 Cd 的筛选值(0.30mg/kg),表明土壤中 Cd 存在潜在的 Cd 累积效应,这可能与受到外源输入影响有关.另外,开采区土壤中 As 和 Pb 的平均含量分别为 16.6mg/kg 和 27.6mg/kg,相较区域背景值分别升高 15.2%和 7.3%,从而呈现出一定的富集趋势.值得注意的是,开采区土壤中 Sr 与 Ba 的平均含量明显高于两者在研究区域土壤中的背景值,其中 Ba 的含量约为区域背景值的 2 倍,表现出显著的累积特征.焦艳军等[13]在四川长宁页岩气区的研究发现 Ba 在钻井区周边土壤具有显著富集现象,另外,Mallants 等[14]对在对美国马赛诸塞州页岩气开采场地周边土壤和地下水中重金属污染物的分布特征研究表明,Ba 在土壤和地下水中的最高含量分别达到了 1200mg/kg 和 524μg/L.另有研究指出,在页岩气开采过程中大量的使用的含 Ba 类化合物(如重晶石)可能随钻探废液向地表渗漏,在某油田含油污泥中检测出较高含量的 Ba[16],最高可达到 6240mg/kg.且页岩气废水中检测出较高浓度的 Ba、Sr[17].除此之外,Wen 等[17]的研究指出,在页岩气开采活动相对集中的区域,Pb 和 As 可能因设备磨损、气体逸散以及道路运输等活动累积于表层土壤.进一步地,土壤中不同重金属的空间变异性分析结果表明,Ba 的变异系数(CV)达到 73.7%,远高于其他元素,反映其在研究区域中分布极不均匀,推测这可能与钻井活动的局部性和排放路径的复杂性密切相关.通过进一步分析开采区范围内不同钻井平台四周土壤中 Sr 和 Ba 的含量情况表明,两种重金属分别在开采区东北和西南两个方向分布的钻井平台周边土壤中的含量显著高于其他区域(图 2).这一结果方面可能因 J26 采样点附近集中分布有 7 个钻井平台.另一方面,西南部(J23 采样点)附近井场长期作为供气站点,产气与返排活动频繁,由此可见,开采区内土壤 Ba 和 Sr 的显著累积可能与页岩气开采活动相关.此外,Cu、As 和 Ni 的空间变异系数也分别达到了 40.0%、34.2%和 31.4%,表明这些元素在微观尺度上存在一定的空间差异,由此可推测其含量与分布受人为活动干扰的可能性较大.

另外,本研究还进一步分析了开采区内地下水中各类重金属的含量情况(表 2).研究结果表明,开采区地下水中 Fe、Mn、Cu、Zn、As、Cr 六种重金属的浓

度均明显低于我国地下水环境质量标准中(GB/T 14848−2017)一类水体所对应的限值.然而,作为页岩气开采过程中产生的特征污染物,地下水中 Sr、Ba 的含量同样显著高于其他重金属污染物.结合两者在土壤中的含量特征可推测页岩气开采活动可能造成 Sr 和 Ba 在环境中的富集,并形成潜在的污染风险.

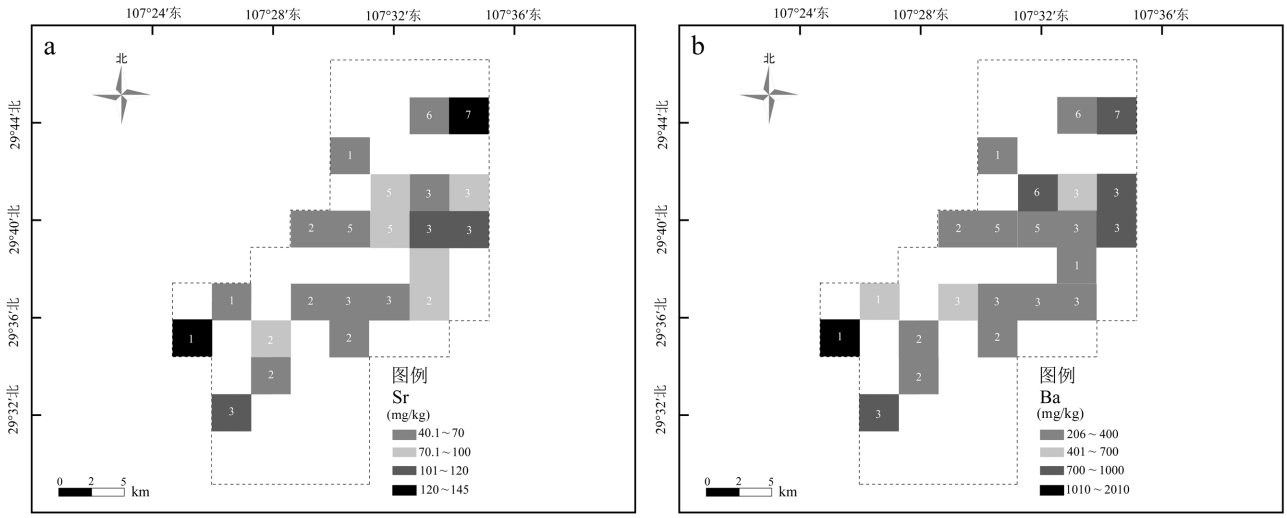


图 2　重庆涪陵礁石坝页岩气产区钻井平台周边土壤中 Sr、Ba 含量分布

Fig.2　Spatial distribution of Sr and Ba concentrations in soils surrounding drilling platforms of Fuling shale gas extraction area

表 2　涪陵页岩气开采区地下水中重金属含量描述性统计结果

Table 2　Descriptive statistics results of heavy metal concentrations in groundwater of the Fuling shale gas extraction area

重金属类型	浓度范围	平均值(μg/L)	标准偏差	变异系数(%)
Fe	1.82~30.4	5.56	6.57	118
Mn	<MDL~0.36	0.115	0.13	113
Cu	<MDL~1.30	0.279	0.39	139
Zn	<MDL~5.20	2.35	1.66	70.8
As	<MDL~0.99	0.135	2.94	217
Cr	<MDL~0.63	0.275	0.15	55.0
Sr	120~2204	604	622	103
Ba	14.1~529	70.7	121	171

综上所述,页岩气开采活动尚未导致研究区土壤和地下水中大部分重金属元素系统性超标,但土壤中 Cd、Pb 和 As 存在一定程度的轻度超标以及 Ba、Sr 的显著富集和高空间变异性.这可能与钻井液和采气作业相关的化学物质释放密切相关,特别是在钻井区、含水地带或喀斯特地貌发育的低洼区域.此外,土壤中 As 与 Pb 虽暂未超标,但其相较于区域背景值的开采场地局部富集仍可能存在潜在的农地土壤安全风险.

2.2　开采区土壤和地下水中重金属污染风险评价

涪陵页岩气开采区土壤中 Cd、As、Hg、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Sr、Ba 等重金属单因子污染指数整体处于较低至中等水平,大部分样点的指数接近 1 或低于 1(图 3),表明多数重金属含量仅构成轻度的潜在污染.李炎等[10]对川南页岩气井场土壤的评价中发现,多数重金属含量接近背景值,综合污染指数处于安全或轻微污染水平.但值得注意的是,Ba 和 Sr 等元素在土壤中表现出相对较高的污染指数,个别样点远超过 1.研究表明,页岩气开采过程中产生的钻井泥浆及岩屑中含有 Ba 和 Sr 含量较高[19],同时综合重金属的来源分析,可推页岩气开采活动可能形成 Ba、Sr 在开采区土壤中的污染物风险.此外,Cd、Hg、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 等传统有毒重金属在上下游土壤中的污染指数均值均未超过 1,整体处于清洁或轻微污染水平.这说明目前涪陵区页岩气井场周边土壤的重金属含量大体可控,并未发生大范围的严重污染.尤其值得注意的是 Cd 和 Hg 等高毒性元素未呈明显富集趋势,说明钻井岩屑及其他固废的有效管控减少了此类重金属向周边环境迁移的风险.已有对涪陵页岩气田钻屑的研究表明,其重金属含量大多符合土壤环境质量 I~II 类标准,仅 Hg 和 Cd 因毒性系数高而具有一定生态风险贡献[19].在本研究中,上述元素在环境中的实际积累并不显著,反映了企业对钻屑和固废妥善处理后,土壤环境风险

总体可控.因此,涪陵页岩气区土壤重金属污染程度总体低于类似区块,体现了一定的一致性.

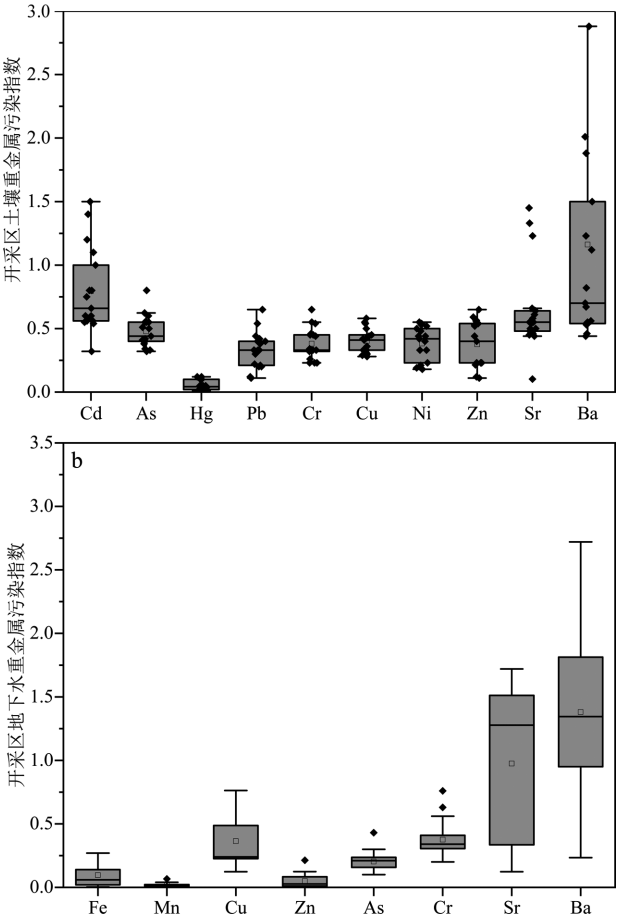


图 3 涪陵页岩气开采区土壤和地下水重金属污染指数

Fig.3 Pollution indices of heavy metals in soil and groundwater of the Fuling shale gas extraction area

地下水中金属元素的污染指数总体亦较低,大部分样点中的 Cd、As、Cr、Cu、Zn 指数均远低于 1,未表现出明显的污染累积.然而,Ba、Sr 在地下水中的污染指数最高分别达到了 1.76 和 2.73 与土壤中观察到的富集趋势相似.这种地表-地下之间的元素一致性富集特征,在典型喀斯特地貌区尤为值得警惕.涪陵地处四川盆地东缘,属典型岩溶发育区,地质构造复杂,地下水径流速度快、补排关系强、垂直渗透性高,使得地表污染物极易通过裂隙、溶洞或透水带进入地下含水系统.在此背景下,钻井泥浆、岩屑堆放或返排液处理稍有不当,均可能导致 Ba、Sr 等溶解性强的金属离子通过渗漏进入地下水体,造成缓慢但长期的污染输入.岩溶地区地下水系统对地表污染物输入极为敏感,其对 Ba、Sr 等元素具有较强的迁移响应性,从而呈现出较明显的环境风险.

总体而言,涪陵页岩气开采区土壤与地下水重金属污染状况尚处于较低水平,未发现系统性超标现象.但 Ba 与 Sr 在两种环境介质中的协同富集现象值得关注,且喀斯特地貌所特有的强渗透性、易连通性增强了污染物从表层向地下迁移的可能性,也提高了区域地下水系统对人为扰动的响应强度.因此,未来应将喀斯特水文地质背景纳入页岩气环境风险评估体系,重点监测岩溶区钻探扰动带内 Ba、Sr 等元素在不同介质中的迁移路径与残留特征.相较于四川长宁-威远等页岩区的土壤 As、Cd 等污染主导特征,涪陵区以 Ba、Sr 轻度富集为主的特征型污染更突出,体现出地质背景与开采工艺共同作用下的区域差异性.这一结果为后续制定分区分类、因地制宜的环境风险管理策略提供了科学依据.

2.3 开采区土壤和地下水中重金属相关性分析

研究区域土壤和地下水中重金属含量的描述性统计结果初步表明,页岩气开采活动对区域内土壤中 Sr、Ba 的富集可能存在显著的贡献.为进一步明确土壤和地下水中重金属的来源,本研究首先分析了涪陵页岩气开采区土壤和地下水中不同重金属元素间的相关性(图 4).研究结果表明,土壤 Cd、As、Hg、Pb 存在相关性,说明四种重金属具备相似的地球化学行为,其中 Cd 与 Pb 相关性为 0.54.研究表明,Cd 和 Pb 主要来源于土壤母质的风化,特别是在钙质土壤地区[20].此外,Cd、Pb 的高相关关系也与唐世琪等[21]对碳酸盐岩风化区重金属时空分布的结论相似,均表明矿物母质与大气沉降共同影响下的复杂成因机制.研究区地质发育主要为三叠系嘉陵江组地层,岩性为碳酸盐岩,因此开采区土壤中 Cd、Pb 推测主要来源于碳酸盐岩的风化.另外,土壤中 As 与 Hg 的相关性达到了 0.75.这两类重金属主要来源于工业废物的存储和焚烧,化石燃料加工燃烧,农药的生产等大气沉降行为[22].除此之外,土壤中 Ni、Cr 也存在显著相关(r=0.81).以往研究表明,上述四类重金属在土壤中的富集通常与农药化肥的应用及交通活动有关[23].值得注意的是,相关性分析结果进一步指出土壤中 Sr 和 Ba 呈较强的相关性(r= 0.63).这一结果与 Xie 等[23]在四川叙永页岩气开采区土壤中所观察到的 Sr 与 Ba 高相关性(r=0.68)一致,由此可进一步推测土壤中 Sr 和 Ba 的环境行为均可能受到页岩气

开采活动的影响.在开采区地下水中,仅 Cu 和 Na 表现出较强的相关性(r=0.88),根据相关文献中关于水体中两者来源的报道,推测研究区内地下水中 Cu 和 Na 主要受生活污水排放的影响较大.

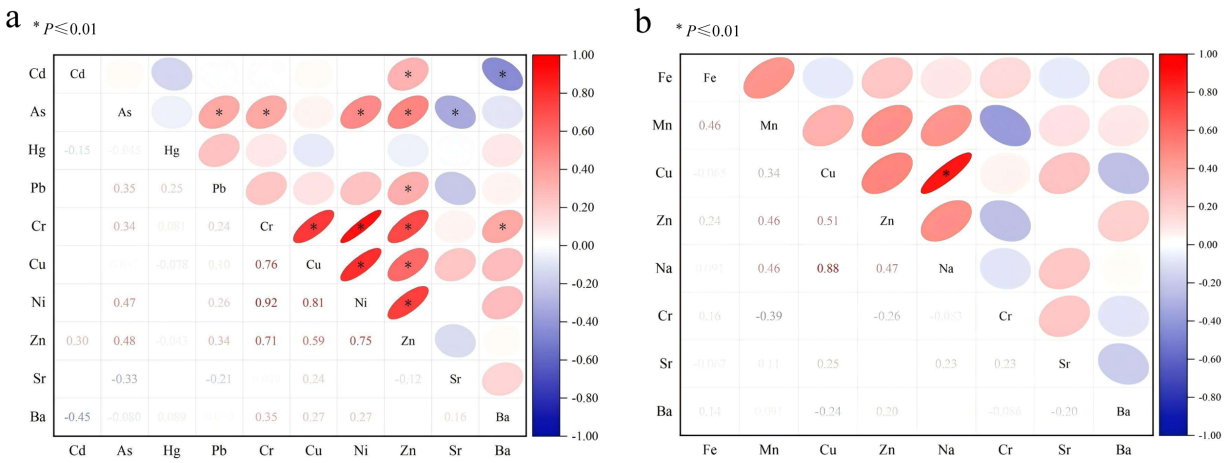


图 4　涪陵页岩气开采区土壤(a)和地下水(b)中不同重金属 Pearson 相关性分析

Fig.4　Pearson correlation analysis of different heavy metals in soil (a) and groundwater (b) of the Fuling shale gas extraction area

2.4　开采区土壤和地下水中重金属来源解析

为量化自然和人为活动对开采区内土壤和地下水中重金属含量及分布特征的贡献,明确潜在的污染来源,本研究分析了开采区不同类型重金属在土壤与地下水中累积程度的相互关系.结果表明,不同金属之间的相关性强度存在明显差异(图 5).Cu 在土壤和地下水中的相关性最强(R^2=0.84),这一方面说明土壤中的 Cu 通过渗漏或径流进入地下水的范围和途径较为广泛;另一方面也说明开采区土壤和地下水中 Cu 的来源较为一致.同样,Sr(R^2=0.78)和 Ba(R^2=0.76)也呈现出土壤和地下中含量变化的显著的相关性,进一步说明这两种金属在土壤和地下水中的来源较为一致.对于 Zn 和 As,则观察到较低程度的相关性(R^2=0.44,R^2=0.47),这表明两者在土壤和地下水中的来源可能存在一定差异.尤其对于 As 而言,其具有较强的矿物结合性,其迁移性受土壤和地下水中地球化学条件的强烈影响,这可能是导致 As 在土壤和地下水中浓度变化较为分散的原因.研究表明,开采过程可能会将污染物释放到周围环境中,而污染的程度往往与页岩的组成和开采技术密切相关.本研究中,开采区域内岩溶发育,地下水资源丰富,以管道流形式为主,碳酸盐岩岩溶水面积分布广泛,Cu、Sr、Ba 较强的相关性表明,这些元素在开采过程中更容易渗漏或溶解,这一发现与已有研究中发现的页岩气开采区域地下水中重金属浓度升高的结果一致[25-26].

通过以上的结果,本研究推测了不同重金属在开采土壤和地下水中来源的差异性.进一步的,通过 APCS-MLR 法和 PMF 法分别分析了不同源对土壤和地下水中重金属浓度变化的贡献程度.研究结果表明,PMF 模型共确定了影响土壤中重金属含量的四个因子(图 6).其中,因子 1 贡献率占比为 17.1%.对 Cu 与 Ni 的贡献率分别达到 48.6%和 43.2%.研究表明,在农业生成过程中农药、化肥和粪肥中通常含有 Cu 和 Ni,经长期使用容易造成农田表层土壤中 Cu、Ni 的富集.因此,该因子可解释为农业来源.相关性分析和以往研究也证明了农业活动对 Ni、Cu 的贡献[27-28].另外,因子 2 的贡献为 28.1%,对 Cd、As、Pb 的贡献率分别达到 74.3%、47.1%和 38.8%.以往研究表明,在喀斯特地貌发育区域,碳酸盐岩与铅锌成矿带风化易导致区域土壤中重金属 Cd、As、Pb 的背景值较高[29].在本研究区域中,研究区土壤母质以碳酸盐岩三叠系嘉陵江组(T1j)的灰岩为主,土壤 Cd、As、Pb 的背景含量分别为 0.25mg/kg, 14.9mg/kg 和 26.3mg/kg 均较接近于其对应的农田土壤含量筛选值,因此该因子被解释为自然来源.再者,因子 3 的贡献占比为 15.4%,并对 Ba、Sr 的贡献率分别达到 50.9%和 47.4%.Ba 和 Sr 是页岩气开采活动中主要的无机污染物[30].除页岩气开采过程中会添加重晶石外,岩屑中含有较高浓度的 Ba 在雨水作用下可能溢出,对页岩气开采地区周边土壤环境造成潜在污染风险.因此该因子被解释为页岩气开采活动源.最后,

因子 4 可能为工业活动,如工业废物的储存和焚烧,化石燃料的加工和燃烧,以及木材的保存,贡献占比为 39.4%.主要影响 Cr、As 和 Hg 在土壤中的含量.因此,因子 4 被解释为工业源.

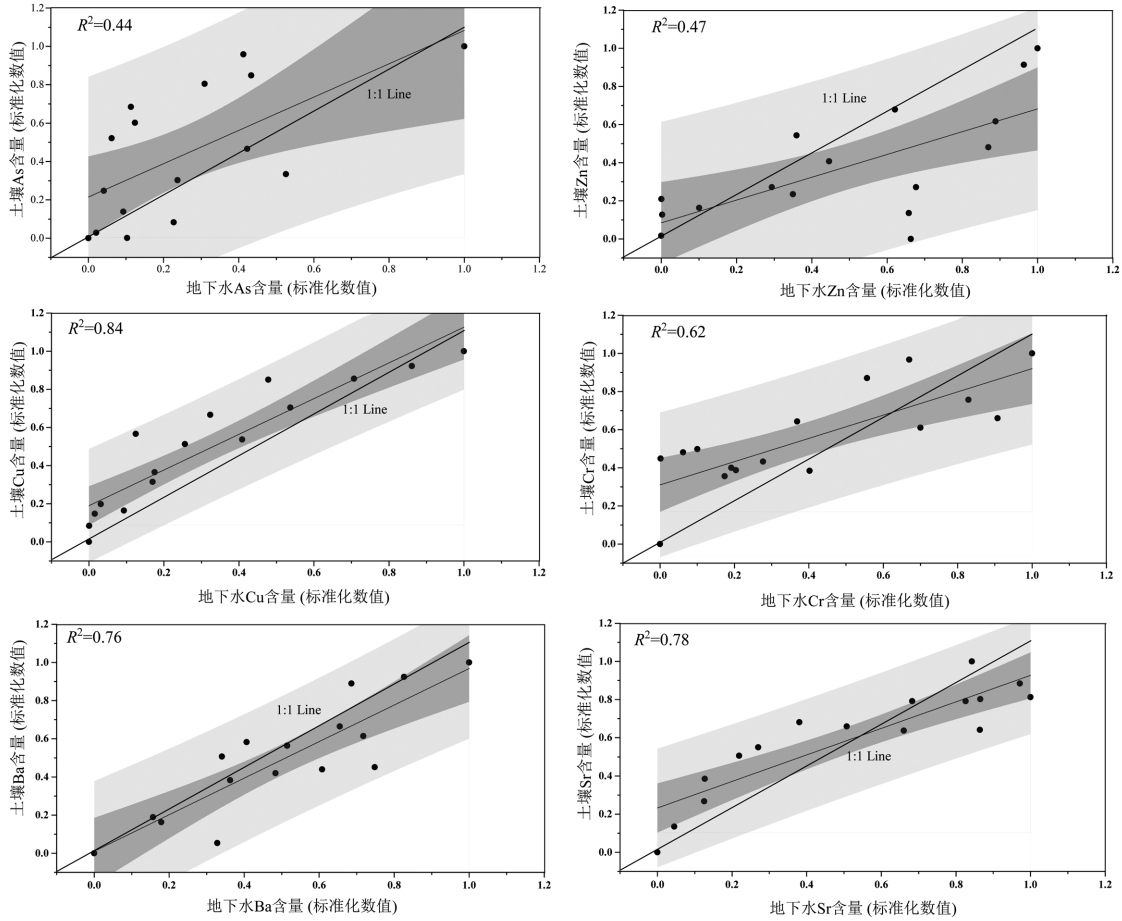


图 5 涪陵页岩气开采区土壤和地下水中重金属的含量相关性分析

Fig.5 Correlation analysis of heavy metal concentrations between soil and groundwater of the Fuling shale gas extraction area

深色灰度带是 95%置信度下的置信区间，浅色灰度带是数据预测区间

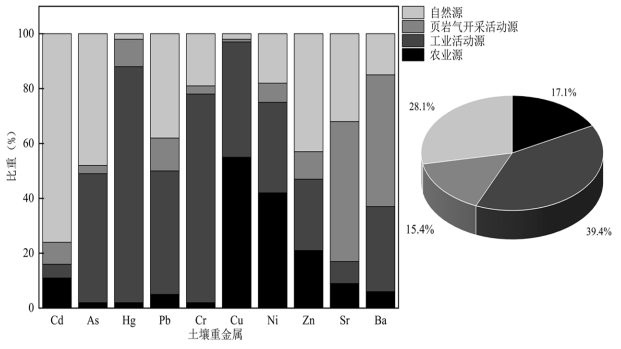


图 6 涪陵页岩气开采区表层土壤重金属来源贡献分析

Fig.6 Source contribution analysis of heavy metals in surface soils of the Fuling shale gas extraction area

再者,对于地下水而言,本研究通过 APCS-MLR 方法分析了开采区地下水中不同重金属的第一主成分(PC1)的贡献率达到 30.3%,对 Mn、Cu、Zn、和 As 元素的贡献率最大.第二主成分(PC2)的贡献率达到 21.2%,对 Cr 和 Sr 的贡献率最大.第三主成分(PC3)贡献率为 14.2%,对 Ba 的贡献率最大.第四主成分(PC4)的贡献率为 12.2%,对 Fe 元素的贡献率最大(表3).

进一步地,将重金属元素浓度作为因变量,通过两者的多元线性回归分析量化各来源贡献.在主成分分析的基础上,通过 APCS-MLR 模型计算出 4 个污染源的贡献率.结果表明,自然源贡献率占 38.9%,生活污水源贡献率占 23.3%,页岩气开采源贡献率占 14.6%,农业源贡献率占 23.2%.其中自然源对 Fe、As、Cr 有较高的贡献率,地下水中的铁元素主要来源于岩石中含铁矿石的氧化,磁铁矿、赤铁矿等含铁矿石经过氧化作用离解出大量铁元素进入地下水中.页岩气开采活动源对 Ba 贡献率较高,达到 30.3%,这与土壤中 Ba 的来源解析相似,

同时土壤和地下水中 Ba 的含量相关性也印证了这一结果.

表 3　涪陵页岩气开采区地下水中各污染源对重金属元素贡献率(%)

Table 3　Contribution rates (%) of various pollution sources to metal elements in groundwater of the Fuling shale gas extraction area

元素	物质在各主成分上的因子荷载			
	PC1	PC2	PC3	PC4
Fe	0.27	−0.12	0.23	0.89
Mn	0.75	0.02	0.13	0.35
Cu	0.70	0.55	−0.29	−0.19
Zn	0.75	−0.09	−0.28	0.16
Al	−0.13	0.64	0.59	−0.06
As	0.66	−0.32	0.51	−0.35
Cr	−0.35	0.52	0.44	0.17
Sr	0.07	0.70	0.14	0.01
Ba	0.31	−0.60	0.60	−0.19
特征值	3.03	2.12	1.42	1.22
方差(%)	30.3	21.2	14.2	12.2
累积方差(%)	30.3	51.4	65.7	77.8

综合相关性分析与源解析的结果可明确页岩气开采活动对土壤和地下水中 Ba 和 Sr 含量和分布情况存在较明显贡献,其他工业活动主要影响区域土壤和地下水中 As,Hg 的含量变化.另外,环境中 Cd,Pb 主要受地质来源影响.再者,鉴于区域内喀斯特地貌发育显著,各类重金属在累积和和迁移过程中对区域内地下水环境质量的可能存在潜在影响,因此还需进一步评价上述重金属在土壤和地下水中的污染风险.

建议对喀斯特区页岩气开采场地实施更严格的环境监管和污染防控措施.一方面,应加强对高生态风险重金属的监测和管控,重点关注 Cd、As、Hg 等在土壤和地下水中的含量变化.另一方面,可强化污染源头治理,严格控制页岩气开采过程中的污染物排放与废弃物处置:包括对钻井岩屑、压裂返排液等进行规范化收集和处理,防止 Ba、Sr 等易溶金属泄漏进入环境.同时,应将喀斯特水文地质背景纳入环境风险管理策略中,针对岩溶区地下水系统的脆弱性制定差异化的管控方案,重点监控 Ba、Sr 等指标在地表土壤-地下水介质中的迁移路径和残留特征,加强对岩溶含水层的保护.上述措施对于制定因地制宜的污染防治和生态风险管控策略具有重要的指导意义.

3　结论

3.1　涪陵焦石坝页岩气开采区采集的土壤和地下水样品中 Cd、As、Hg、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Sr、Ba 等元素普遍检出.除局部点位外,大多数重金属在土壤中的浓度接近区域背景值,地下水中 Fe、Mn、Cu、Zn、As、Cr 等金属浓度低于《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) Ⅰ类限值.各采样点重金属含量差异较大,表明各重金属呈现出一定的空间非均质性.

3.2　研究区局部土壤中出现了重金属超标和富集现象,其中土壤 Cd 平均浓度 0.34mg/kg,高于农田土壤筛选值 0.30mg/kg,部分样点略有超标.Ba 是累积最为显著的元素,其土壤平均含量达 561mg/kg,约为区域土壤背景值 283mg/kg 的两倍,变异系数 73.7%,表明分布极不均匀.Sr 平均含量 82.0mg/kg,也明显高于其背景值 60.0mg/kg.地下水中 Sr 和 Ba 的含量明显高于其他金属,个别样点 Ba 和 Sr 的污染指数接近或超过 1,显示出潜在污染风险.

3.3　研究区域内土壤重金属主要由农业源、自然源、页岩气开采源和工业源四类因素共同影响.农业源贡献约 17.1%,主要导致 Cu 和 Ni 富集;自然源贡献约 28.1%,主要影响 Cd、As 和 Pb;页岩气开采源贡献约 15.4%,对 Ba 和 Sr 贡献率分别约为 50.9%和 47.4%,说明其是 Ba、Sr 富集的主要因素;工业源贡献约 39.4%,主要影响 Cr、As、Hg 等元素.对地下水而言,APCS-MLR 分析表明,自然源、生活污水源和农业源分别贡献约 38.9%、23.3%和 23.2%,页岩气开采源贡献约 14.6%,但对 Ba 的贡献率可达 30.3%.可见,页岩气开采活动虽不是唯一来源,却显著影响了 Ba 和 Sr 的含量.

参考文献:

[1] Olssono O, Weichgrrbe D, Rosenwinkel K H. Hydraulic fracturing wastewater in Germany: Composition,treatment,concerns [J]. Environmental Earth Sciences, 2013,70(8):3895-3906.

[2] Gordalla B C, Ewers U, Frimmel F H. Hydraulic fracturing:A toxicological threat for groundwater and drinking water? [J]. Environmental Earth Sciences, 2013,70(8):3875-3893.

[3] Burgos W D, Castillo-Mezal, Tasket T L. Watershed-scale impacts from surface water disposal of oil and gas wastewater in western Pennsylvania [J]. Environmental Science and Technology, 2017,51(15):8851-8860.

[4] Hanif M A, NadeeM F, Tariq R. Renewable and alternative energy

resources: Chapter 3-Future energy options: An overview [M]. Academic Press, 2022:113-169.

[5] 倪云燕,姚立邈,廖凤蓉,等.四川盆地威远返排液元素地球化学特征及排放处理建议 [J]. 天然气地球科学, 2021,32(4):492-509.
Ni Y Y, Yao L M, Liao F R. et al. Geochemical characteristics of the elements in hydraulic fracturing flowback water from the Weiyuan shale gas development area in Sichuan Basin, China [J]. Natural Gas Geoscience, 2021,32(4):492-509.

[6] Xu T T, Wang L A, Li T, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of water-based drill cuttings produced in shale gas exploitation in Chongqing, China [C]. Proceedings of the 3rd international conference on energy engineering and environmental protection (EEEP). Sanya, Peoples R China, 2019:19-21.

[7] Huang Q, Liu Y, Peng J Z, et al. Utilizing shale gas drilling cuttings as admixture in cement mortars: A case study in Fuling, Chongqing, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022,29 (16):24362-24369.

[8] Stuckman M Y, Lopano C L, Berty S M, et al. Geochemical solid characterization of drill cuttings, core and drilling mud from Marcellus Shale Energy development [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019,68:102922.

[9] Xu T, Wang L, Wang X, et al. Heavy metal pollution of oilbased drill cuttings at a shale gas drilling field in Chongqing, China: A human health risk assessment for the workers [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018,165:160–163

[10] 李 炎,田冬梅,赖 星,等.页岩气井场区域土壤重金属含量特征及生态风险评价 [J]. 四川农业大学学报, 2019,37(5):695-701.
Li Y, Tian D M, Lai X, et al. Characteristics of heavy metal content and ecological risk assessment of soil in shale gas field area [J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2019,37(5):695-701.

[11] Burgos W D, Castillo-Mezal, Tasket T L. Watershed-scale impacts from surface water disposal of oil and gas wastewater in western Pennsylvania [J]. Environmental Science and Technology, 2017,51(15): 8851-8860.

[12] Hanif M A, NadeeM F, Tariq R. Renewable and alternative energy resources: Chapter 3-future energy options: An overview [M]. Academic Press, 2022:113-169.

[13] 焦艳军,袁 勇,霍小鹏,等.长宁页岩气田开发地下水环境风险及防控技术研究 [J]. 环境科学与管理, 2020,45,1:174-179.
Jiao Y J, Yuan Y, Huo X P, et al. Research on groundwater environmentalrisks and prevention measures in shale gas field [J]. Environmental Science and Management, 2020,45,1:174-179.

[14] Mallants D, Kirby J, Golding L, et al. Modelling the attenuation of flowback chemicals for a soil-groundwater pathway from a hypothetical spill accident [J]. Science of the Total Environment, 2022,806:150686.

[15] 宋之怡,曾祥英,张 彪,等.页岩气开采中典型重金属及无机物对周边环境的潜在影响 [J]. 天然气地球科学, 2024,35(4):718-728.
Song Z, Zeng X Y, Zhang B, et al. The potential environmental impacts of typical heavy metals and inorganics in shale gas production [J]. Natural Gas Geoscience, 2024,35(4):718-728.

[16] Shaheen S W, Wen T, Zheng Z, et al. Wastewaters coproduced with shale gas drive slight regional salinization of groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58:17862-17873.

[17] Wen Y, Li W, Yang Z, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J]. Chemosphere, 2020,245:125620.

[18] 张思兰,张 春,王 丹,等.基于模糊综合评价的钻井岩屑土壤化利用可行性分析 [J]. 安全与环境学报, 2020,20(5):924-1931.
Zhang S L, Zhang C, Wang D, et al. Feasibility analysis of drilling cuttings for soil utilization based on fuzzy synthetic evaluation [J]. Journal of Safety and Environment. 2020,20(5):1924-1931.

[19] Li Z, Huang T, MA B, et al. Baseline groundwater quality before shale gas development in Xishui, Southwest Chin: Analyses of hydrochemistry and multiple environmental iso 725topes ^{2}H, ^{18}O, ^{13}C, $^{87}Sr/^{86}Sr$, ^{11}B, and Noble Gas Isotopes [J]. Water, 2020,12(6):1741.

[20] 唐世琪,刘秀金,杨 柯,等.典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 [J]. 环境科学, 2021,42(8):3913-3923.
Tang S Q, Liu X J, Yang K, et al. Migration, transformation characteristics, and ecological risk evaluation of heavy metal fractions in cultivated soil profiles in a typical carbonate-covered area [J]. Environmental Science, 2021,42(8):3913-3923.

[21] Xiong D M, Wang C Q. Physical characteristics and environmental risks assessment of oil-based drilling cuttings residues used for subgrade materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,323:129152.

[22] 李开环.涪陵地区页岩气开采固体废物污染特性及资源化环境风险研究 [D]. 重庆:重庆交通大学, 2018:51-53.
Li K H. Study on solid waste pollution characteristics and resource environmental risk of shale gas exploitation in Fuling Area [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2018:51-53

[23] Xie W, Tian L, Tang P, et al. Shale gas wastewater characterization: comprehensive detection, evaluation of valuable metals, and environmental risks of heavy metals and radionuclides [J]. Water Research, 2022,220:118703.

[24] Gao J, Zou C, Li W, et al. Hydrochemistry of flowback water from Changning shale gas field and associated shallow groundwater in Southern Sichuan Basin, China: Implications for the possible impact of shale gas development on groundwater quality [J]. Science of the Total Environment, 2020,713,15:136591.

[25] Mumford A C, Maloney K O, Akob D M, et al. Shale gas development has limited effects on stream biology and geochemistry in a gradient-based, multiparameter study in Pennsylvania [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of Americ, 2020, 117(7):3670-3677.

[26] Kakutey K, Sackey L N A, Akoto O. Impact of accumulation of copper from application of copper-based fungicides on soil properties in Ghana [J]. Discover Environment, 2023,1,1.

[27] Rashid A, Schutte B J, Ulery A, et al. Heavy metal contamination in agricultural soil: Environmental pollutants affecting crop health [J]. Agronomy, 2023,13,1521.

[28] Yu Z, Li X, Wu P, et al. Effect of lead zinc mineralization area on heavy metals accumulation and geochemical fractions of agricultural soils in Southwest China [J]. Scientific Report, 2025,15,19196.

[29] Xiong D M, Wang C Q. Physical characteristics and environmental risks assessment of oil-based drilling cuttings residues used for subgrade materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,323:129152.

[30] Lv Q W, Wang L A, Jiang J J, et al. Catalytic pyrolysis of oil-based drill cuttings over metal oxides: The product properties and environmental risk assessment of heavy metals in char [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022,159:354-361.

致谢： 感谢成都大学建筑与土木工程学院环境工程系潘声旺教授在数据分析和论文撰写修改过程中的协助.

作者简介： 柏宏成(1990-),男,重庆人,副研究员,博士,主要从事污染物环境行为研究.发表论文 20 余篇.baihongcheng@cdu.edu.cn.