

目次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析	张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)
我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价	杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)
基于 MSPA 和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络	乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺瞳, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)
城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市为例	陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)
天津市“十三五”期间 PM _{2.5} 减排效果评估	肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戴运峰 (3054)
清洁取暖对保定市采暖期 PM _{2.5} 中碳质气溶胶的影响	罗宇睿, 张凯, 赵好希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关键, 郭志强, 李博文 (3063)
南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)
大气环流型对珠三角 2015~2020 年臭氧变化的影响	汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)
热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文师 (3089)
基于 CMAQ 和 HYSPLIT 模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析	林鑫, 全纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)
2016~2020 年成都市控制 PM _{2.5} 和 O ₃ 污染的健康效益评价	张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)
深圳市 2022 年春季新冠疫情管控期间空气质量分析	刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗玖 (3117)
贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单	王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)
西安市大气降水的主要化学组分及其来源	周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)
宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源	刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)
雅鲁藏布江水化学演变规律	江平, 张全发, 李思悦 (3165)
无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析	徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)
太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价	罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)
北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估	蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)
氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程	郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)
淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估	武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)
西宁市浅层地下水化学特征及形成机制	刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)
叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价	闫志云, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)
密云水库细菌群落组成结构及影响因素	陈颖, 王佳文, 梁思航, 陈倩 (3247)
可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径	许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)
纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制	陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)
高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中 Cd(II)和 Ni(II)的去除性能及机制	张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)
铜改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定	何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)
城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素	张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)
基于 Meta 分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响	符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)
我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估	黄静文, 刘磊, 颜晓元, 迺超普 (3321)
气候变化和人类活动对东部沿海地区 NDVI 变化的影响分析	金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩娟, 陈明利 (3329)
基于 InVEST 模型和 PLUS 模型的环杭州湾生态系统碳储量	丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晨, 朱望远 (3343)
河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征	孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)
乌梁素海东部流域非生季草地土壤细菌群落结构的垂向差异	李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)
芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局	毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)
植被类型对黄土高原露天矿山复垦土壤碳循环功能基因的影响	赵姣, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)
施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响	姚丽茹, 李伟, 朱良正, 曹布仓, 韩娟 (3396)
甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响	朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)
生物炭对热带地区辣椒种植土壤 N ₂ O 排放及其功能基因的影响	陈琦琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)
覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响	蒋洪利, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)
不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响	穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)
基于 PMF 模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析	陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闯, 申哲民 (3450)
云南 5 城市道路扬尘 PM _{2.5} 中重金属含量表征及健康风险	韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)
兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价	李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)
PMF 和 RF 模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例	高越, 吕童, 张鑫凯, 张博哈, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)
基于 APCS-MLR 受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析	张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)
PCA-APCS-MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析	王美华 (3509)
三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价	刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)
皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨, 黄健敏 (3531)
张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析	安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)
滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价	汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)
矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析	魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思, 杨慧丽 (3573)
基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析	卫晓峰, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)
不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险	祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)
山东省典型灌区土壤-小麦重金属健康风险评估	王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)
基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测	牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)
《环境科学》征订启事(3062)	《环境科学》征稿简则(3116)
信息(3164, 3259, 3572)	

矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析

魏洪斌^{1,2}, 罗明^{1,2}, 向垒³, 查理思⁴, 杨慧丽⁵

(1. 自然资源部国土整治中心, 北京 100035; 2. 自然资源部土地整治重点实验室, 北京 100035; 3. 暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632; 4. 广东财经大学公共管理学院, 广州 510320; 5. 华北科技学院文法学院, 廊坊 065201)

摘要: 为探究矿业废弃地重金属形态分布特征和迁移转化的影响机制, 在广东大宝山矿区矿业废弃地采集土壤和尾砂样品, 分析重金属形态特征; 采用 Pb 稳定同位素分析进行矿区污染源解析, 并结合矿区典型矿物的 X 射线衍射分析 (XRD)、透射电镜-能谱分析 (TEM-EDS) 和拉曼分析, 以及室内模拟浸出实验, 阐明矿区重金属迁移转化的特征和影响因素。结果表明, 矿区土壤和沉积物样品中 Cd、Pb 和 As 的赋存形态以残渣态为主, 占总量的比例范围为 85%~95%; 其次为铁锰氧化物结合态 (1%~15%)。矿区土壤和尾砂中的主要矿物类型为黄铁矿 (FeS₂)、黄铜矿 (CuFeS₂) 和金属氧化物, 同时也存在少量的闪锌矿 (ZnS) 和方铅矿 (PbS)。酸性条件 (pH=3.0) 有利于 Cd 和 Pb 从土壤、尾砂和矿物 (黄铁矿和黄铜矿) 中释放迁移, 并从残渣态向非残渣态转化。铅同位素分析显示土壤和尾砂中的重金属 (Pb) 主要来自采矿区金属矿物的释放, 矿区柴油的贡献率在 30% 以内。多元统计分析表明矿区土壤和尾砂重金属主要来源于 3 种类型的矿物污染源, 即黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿+金属氧化物, 其中 Cd、As 和 Pb 主要由闪锌矿和金属氧化物贡献。矿业废弃地重金属形态变化易受环境因素的影响, 开展矿业废弃地重金属污染源头控制应考虑重金属的形态特征和迁移转化影响因素。

关键词: 矿业废弃地; 重金属形态; 分布特征; 迁移转化; 影响机制

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)06-3573-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202206167

Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland

WEI Hong-bin^{1,2}, LUO Ming^{1,2}, XIANG Lei³, ZHA Li-si⁴, YANG Hui-li⁵

(1. Land Consolidation and Rehabilitation Center, Ministry of Natural Resources, Beijing 100035, China; 2. Key Laboratory of Land Consolidation and Rehabilitation, Ministry of Natural Resources, Beijing 100035, China; 3. College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 4. College of Public Administration, Guangdong University of Finance and Economics, Guangzhou 510320, China; 5. School of Literature and Law, North China Institute of Science and Technology, Langfang 065201, China)

Abstract: In order to explore the distribution characteristics and the influence mechanism of migration and transformation of heavy metals in mining wasteland, soil and tailings samples were collected from the mining wasteland in the Dabaoshan Mining area, Guangdong Province, and the morphological characteristics of heavy metals were analyzed. At the same time, the pollution sources of the mining area were analyzed using Pb stable isotope analysis, and the characteristics and influencing factors of heavy metal migration and transformation in the mining area were expounded by combining X-ray diffraction analysis, transmission electron microscope-energy spectrum analysis (TEM-EDS), and Raman analysis of typical minerals in the mining area, as well as laboratory-simulated leaching experiments. Morphological analysis showed that the forms of Cd, Pb, and As in the soil and tailings samples in the mining area were mainly the residual phase, accounting for 85%-95% of the total, followed by the iron and manganese oxide-bound form (1%-15%). The main mineral types in the soil and tailings in the Dabaoshan Mining area were pyrite (FeS₂), chalcopyrite (CuFeS₂), and metal oxides, as well as a small amount of sphalerite (ZnS) and galena (PbS). Acidic conditions (pH=3.0) were beneficial to the release and migration of Cd and Pb from soil, tailings, and minerals (pyrite, chalcopyrite) and from the residual phase to the non-residual phase. Lead isotope analysis showed that the lead in the soil and tailings mainly came from the release of metal minerals in the mining area, and the contribution of diesel in the mining area was less than 30%. Multivariate statistical analysis showed that Pyrite, Chalcopyrite, Sphalerite, and Metal oxide were the main sources of heavy metals in the soil and tailings in the mining area, in which Cd, As, and Pb were mainly contributed by sphalerite and metal oxide. The form change in heavy metals in the mining wasteland was easily affected by environmental factors. The form characteristics and migration and transformation factors of heavy metals should be considered in the source control of heavy metal pollution in mining wasteland.

Key words: mining wasteland; heavy metal speciation; distribution characteristics; migration and transformation; influential mechanism

矿产资源的不断开发利用, 在为人类社会提供物质原料的同时, 也带来了一系列土壤和环境问题。特别是金属矿在开采加工中产生大量废液和废渣等, 被雨水冲刷淋溶后进入周边地区土壤, 经农作物吸收后通过食物链危害人体健康, 同时产生大量因采矿活动破坏的、未经治理而无法使用的矿业废弃地, 造成区域生态系统破坏, 因此矿业废弃地重

金属污染防治成为当前面临的主要问题, 亟需开展矿业废弃地重金属形态特征和迁移转化研究。

矿业废弃地重金属污染的主要原因之一是矿产

收稿日期: 2022-06-15; 修订日期: 2022-08-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0800701)

作者简介: 魏洪斌 (1984~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为矿区生态修复, E-mail: hongbin1202@163.com

资源的开采、运输和冶炼,当前学者对不同损毁类型矿业废弃地重金属污染的研究,主要是分析区域重金属的含量特征和富集程度,但重金属的赋存形态直接影响了其在矿区环境介质中的迁移转化能力、毒性和生物活性.已有的重金属毒理和生物分析表明,重金属能否通过食物链的方式威胁人体健康,主要取决于重金属的赋存形态,当前一般使用连续提取法对土壤环境样品的重金属形态进行分析,如 BCR 三步连续提取法和 Tessier 五步连续提取法,可将样品中除残渣态外的所有形态重金属完全浸出^[1~4]. BCR 连续提取法目前广泛应用于矿业废弃地、土壤、沉积物和污泥等环境污染样品中重金属生物有效性评估^[5].近年来学者分析了矿区土壤、工业绿地和不同流域沉积物的重金属形态分布特征^[6~10],在重金属形态迁移转化方面,研究了锰矿区土壤剖面 and 植物根际土壤中的重金属形态迁移转化^[11,12],探究了碳酸盐岩区耕地土壤剖面、钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米的重金属形态迁移转化^[13,14],分析了矿区土壤植物体系重金属迁移过程和生物炭内源重金属在酸性土壤中的迁移转化规律^[15,16].围绕大宝山矿的研究主要是判断矿区土壤、沉积物、水体和植物的重金属污染程度,分析矿区污染对区域生态环境和人体健康危害的影响^[17~20],探究不同植被生态修复模式下矿业废弃地植物多样性和重金属迁移富集特征,寻找最佳的植物物种组合模式进行重金属污染生态修复^[21~24].矿业废弃地重金属污染使矿区和周边土壤环境质量遭受破坏,但针对矿区重金属在矿物、土壤、水体和植物中的形态特征和迁移转化机制研究还相对薄弱.

广东大宝山矿是一座开采 40 余年的大型多金属硫化矿,位于我国华南地区,该地区具有高温多雨,径流大的特点,容易加剧矿区镉铅污染的扩散,造成河流沉积物、土壤和流域下游农田不同程度的重金属累积^[25~29],特别是矿产资源开采冶炼过程中产生大量含有硫化物的尾矿,拦泥库中排出含有大量重金属的酸性矿山废水 (acid-mine drainage, AMD)^[30~33],具有强酸高硫的特点,导致土壤和流域水体重金属污染,危及周边生态系统安全^[34].因此开展矿业废弃地重金属形态分布特征和迁移转化机制研究,以期为支撑矿业废弃地重金属污染源控制和生态修复,并为保障矿区土壤安全利用和生态环境改善提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大宝山矿业废弃地坐落在广东省韶关市翁源县

铁龙镇境内,位于东经 113°41'53"~113°46'40",北纬 24°30'01"~24°35'26".大宝山矿是以铁铜为主的大型多金属矿山,在矿产开采过程中,长期的非法民采和民选活动形成采坑区、露采边坡和排土场,占用并破坏了大宝山区域的土地资源及地形地貌景观,导致植被消失、生态毁坏和地下水含水层被污染等环境问题;采矿形成的裸露排土场及采坑区的金属硫化物通过长期的氧化产生大量的重金属及高浓度的硫酸盐,给周边地区尤其是横石水河流和下游造成严重的环境污染,危及当地农业生产和人民健康,大宝山区域的矿山开采,使得多个自然村受到不同程度的污染,超量重金属污水长期灌溉农田,土壤污染问题突出.

1.2 样品采集与处理

1.2.1 样品采集

通过研究区遥感图像的解译和土地利用类型的分析,结合矿区不同功能区制定采样方案(图 1),对大宝山矿的生产生活区、采矿区、尾矿库、排土场和拦泥库等矿业废弃地进行样品采集,采集样品 25 个,采集样品类型有土壤、尾矿库尾砂、采矿矿石等,尾矿样品获取地点为尾矿库,使用一次性自封塑料袋对样品封装,依据采样图标注对样品编号.样品

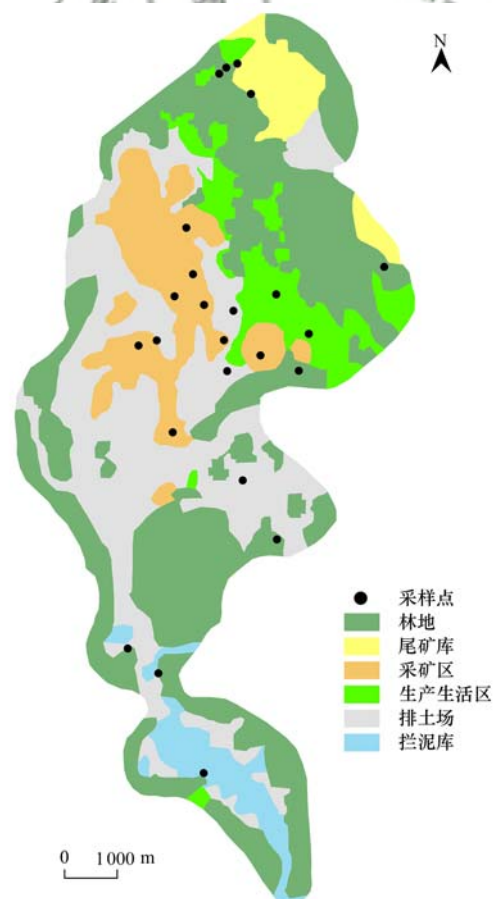


图 1 大宝山矿区采样点示意

Fig. 1 Sampling sites in Dabaoshan Mining area

采集过程中使用的聚乙烯和玻璃容器在 5% 稀硝酸中浸泡过夜,使用前以纯水洗净烘干。

样品实地采集过程中用五点取样法对采样点位收集表层 0~20 cm 的土壤样品,将样品中的杂物剔除后用四分法取 1 kg 土壤样品装入聚乙烯塑料袋,舍弃其他多余的样品。矿物样品具有坚硬、金属光泽的特征,在土壤样品采集过程中进行选取。

在生活生产区和尾矿库中央采集土壤剖面样品,确定采样点位后挖 1 m × 1.5 m 的土坑,观察面为剖面的窄边向阳面,根据土壤剖面属性的具体情况来确定取样点位的土坑深度。用采样塑料袋封装 1 kg 剖面土壤样品,贴上带有样品编号的标签纸。

1.2.2 样品处理

将采集回来的土壤、尾砂和矿物样品破碎后平铺在干净的纸上,均匀摊薄并置于室内通风且阴凉干燥的地方,避免阳光直射,使其自然风干。为防止土壤结块须在风干过程中不时翻动。实验时取风干土壤挑去杂质,研磨后分别过 1 mm 和 0.125 mm 两种粒径的筛,用自封塑料袋装入研磨后的样品,贴好编号标签以备实验分析使用。

1.3 实验方法

1.3.1 重金属形态含量测定

土壤和尾砂等固体样品中重金属形态的连续提取采用欧盟标准测量和测试机构 (Standards Measurements and Testing Programme, SM&T) 推荐的改良 BCR 法进行,包括 5 种形态,以 8 mL 醋酸钠提取可交换态 (形态 1),以 8 mL 酸性醋酸钠 (pH = 5) 提取弱酸结合态 (形态 2),以溶解于 25% 醋酸的 20 mL 盐酸羟胺 (0.04 mol · L⁻¹) 提取铁锰氧化物结合态 (形态 3),以 5 mL 过氧化氢 (30%, pH = 2) 消解后,采用 5 mL 乙酸铵 (3.2 mol · L⁻¹ 溶于 20% 硝酸中) 提取有机结合态 (形态 4),以 15 mL 氢氟酸、10 mL 盐酸、10 mL 硝酸和 5 mL 高氯酸的混合酸体系进行消解后,测定残渣态 (形态 5)。形态提取过程中每样均测定平行双样,取两个样品结果的平均值作为最终结果。

1.3.2 矿物特征分析

(1) X 射线多晶衍射仪 (XRD) 分析 样品 XRD 分析采用日本 D/max-2000 型 X 射线粉末衍射仪进行。主要参数为: Cu-Kα ($k = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 管压 36 kV, 管流 30 mA, 扫描角度范围为 5° ~ 80°。检测结果采用 Jade 6.0 进行物相比对鉴定。

(2) 透射电子显微镜 (TEM) 分析 样品形貌特征和微区 EDS 成分分布特征分析采用日本电子株式会社 (JEOL) 2100F 场发射透射电子显微镜 (TEM) 并配备能谱仪 (EDS) 进行,该 TEM 系统可

与能谱仪联机,具备透射 (TEM)、会聚束衍射 (CBED) 以及纳米束衍射 (NBD) 等工作模式,从而分析样品成分。其点分辨率为 0.19 nm,线分辨率为 0.1 nm; STEM 分辨率为 0.20 nm; 放大倍数达 150 万倍。

(3) 拉曼光谱仪 (Raman) 分析 样品拉曼光谱的采集使用法国 HORIBA Jobin Yvon 型高分辨率拉曼光谱仪进行,激发源为 100 mW、532 nm 的 Ar 激光,采集光谱范围为 200 ~ 800 cm⁻¹ 拉曼位移。

1.3.3 浸出实验

以矿区主要重金属污染元素 Cd 和 Pb 为研究对象,在硝酸溶液 (pH = 3.0) 条件下,依据《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007) 开展浸出实验,分析浸出后重金属的浸出量和形态分布,评价矿区土壤、尾砂和矿物中重金属的浸出迁移行为。

1.3.4 Pb 稳定同位素源解析

矿区土壤和尾砂中²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb 和²⁰⁸Pb 这 3 种同位素含量采用 ICP-MS (Thermo, 型号: iCAP 7000) 进行测定。参照谢伟城等^[35]提供的自然源和中国柴油的 Pb 同位素特征值数据,以矿区样品的 Pb 稳定同位素特征值,通过 MixSIAR 模型计算 3 种端源对目标样品的 Pb 稳定同位素的贡献率,计算公式如下所示:

$$X_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^K P_k q_{jk} (S_{jk} + C_{jk})}{\sum_{k=1}^K P_k q_{jk}} + \varepsilon_{ij}$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

式中, X_{ij} 为 i 样品的 j 同位素值; P_k 为 k 源的先验概率,通过模型进行估计; q_{jk} 为第 k 个端源 j 同位素的浓度; S_{jk} 为第 k 个端源的 j 同位素值,服从均值为 μ_{jk} 和方差为 ω_{jk}^2 的正态分布; C_{jk} 为 j 同位素在 k 源上的同位素分馏系数,服从均值为 λ_{jk} 和方差为 τ_{jk}^2 的正态分布; ε_{ij} 为残差,服从 0 和方差为 σ_j^2 的正态分布。假设 Pb 同位素在矿区环境的各端源无信息先验且分配过程不存在同位素分馏,则设 C_{jk} 为 0、 P_k 均为 1/3 和样品区域固定效应且残差为 Residual & Process, 当 Gelman < 1.05 时获得收敛的分析结果。

1.3.5 多元统计分析

采用 SPSS 23.0 软件进行样品测试数据的统计分析。通过 PCM、PCA 和 PCA-MLR 等多元统计方法来开展矿区目标重金属来源和具体贡献的定性定量分析。

2 结果与分析

2.1 矿业废弃地土壤、尾砂重金属形态分析

土壤和尾砂样品中 3 种重金属 Cd、Pb 和 As 的形态在不同功能区土壤中均以残渣态为主,其次为铁锰氧化物态(或称氧化态),二者在总量中的占比分别达 85%~95%、1%~15%,其中 Pb 的氧化态占比高达 5%~15%(图 2). 重金属的其他形态占比存在差异,Cd 的可交换态占比达 0.5%~2.5%,而碳

酸盐结合态和有机结合态占比低于 0.5%; Pb 的有机结合态(还原态)为第 3 占比形态,其余形态占比均低于 0.1%; As 的第 3 和第 4 占比形态分别为可交换态和有机结合态(还原态),其占比分别为 0.1%~0.5% 和 0.1%~0.3% 之间,其他形态占比可以忽略不计. 重金属的形态占比反映了其存在形式,矿区土壤和尾砂中重金属元素 Cd、Pb 和 As 以残渣态为主,非残渣态占比低于 20%,说明这 3 种元素主要存在于原生和次生矿物晶格中.

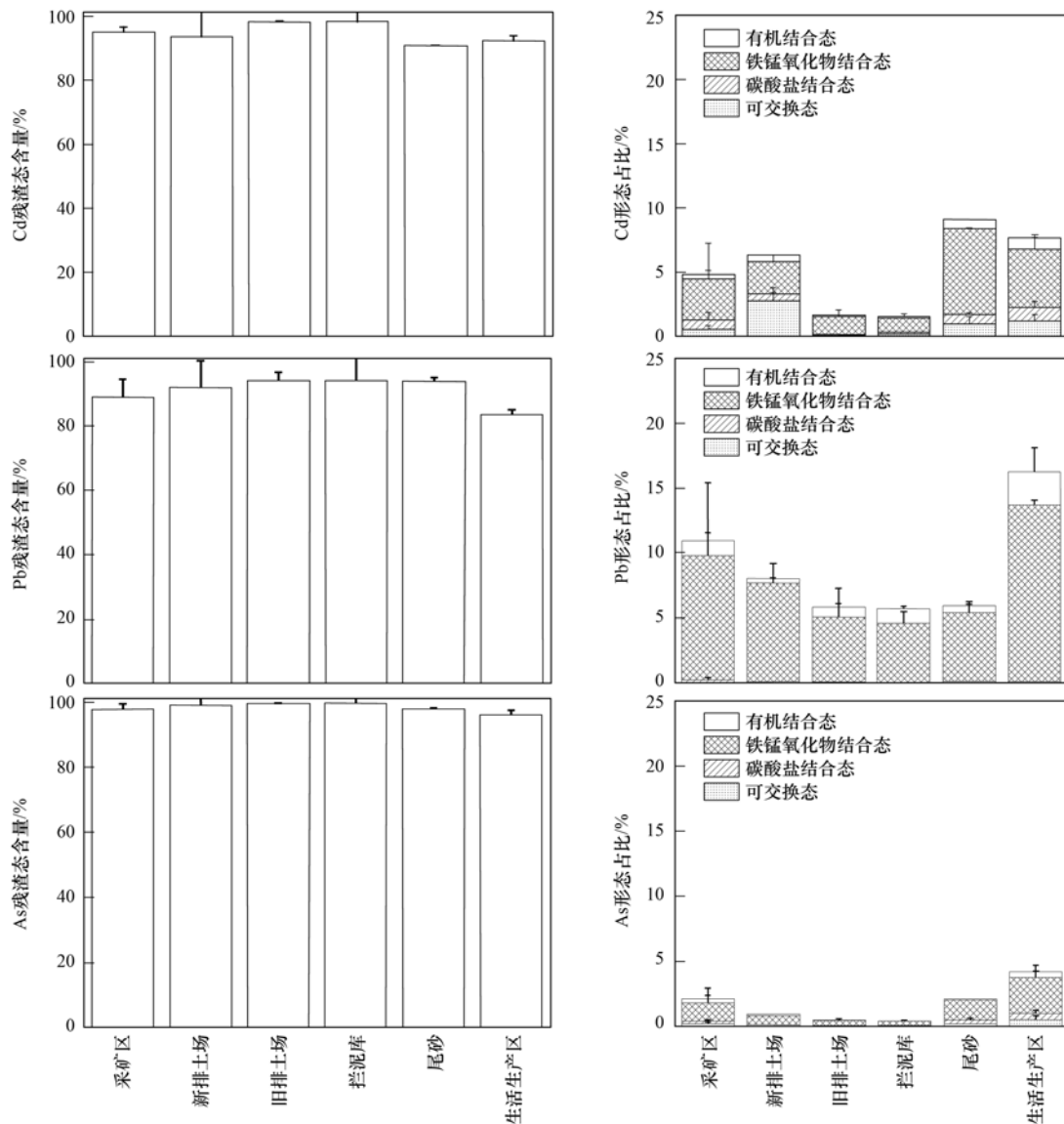


图 2 矿区土壤和尾砂中 Cd、Pb 和 As 形态分布

Fig. 2 Distribution of Cd, Pb, and As forms in soil and tailings in mining area

在选矿过程中 Cd 与选矿药剂反应从而活化,可能造成尾砂中 Cd 残渣态的减少;矿区土壤中检出氧化态重金属(铁锰氧化物)含量说明重金属氧化物的存在,或在酸性土壤条件下重金属元素被土壤铁醇或铝醇、锰醇吸附络合. 重金属的有机结合态含量较高可能与重金属的复合形态污染物和选冶药剂有关,以及生产生活区土壤中肥料和生

活有机质的输入,造成重金属与土壤有机质的羧基、羟基和氨基等形成吸附络合作用. 重金属 Cd 和 Pb 的非残渣态含量为 2%~10% 和 6%~18%, As 的非残渣态占比除生活生产区样品外相对较低,均低于 2%,其中 Cd 的弱酸结合态和可交换态占比可达到 4%,Cd 和 Pb 表现出较高的迁移性和毒性风险.

2.2 矿业废弃地重金属污染迁移转化分析

2.2.1 矿区土壤、尾砂中矿物特征分析

通过对铁采区和铜采区典型矿物样品 XRD 分析获得的矿物晶体结构特征信息可知(图 3),铁采区代表样品主要含黄铁矿(FeS_2),同时根据标准卡

片的对比也鉴定出方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)和黄铜矿(CuFeS_2)等成分;铜采区代表样品也分析出黄铜矿(CuFeS_2)、黄铁矿(FeS_2)、方铅矿(PbS)和闪锌矿(ZnS)成分,说明选取的矿物样品由复合形态矿物构成。

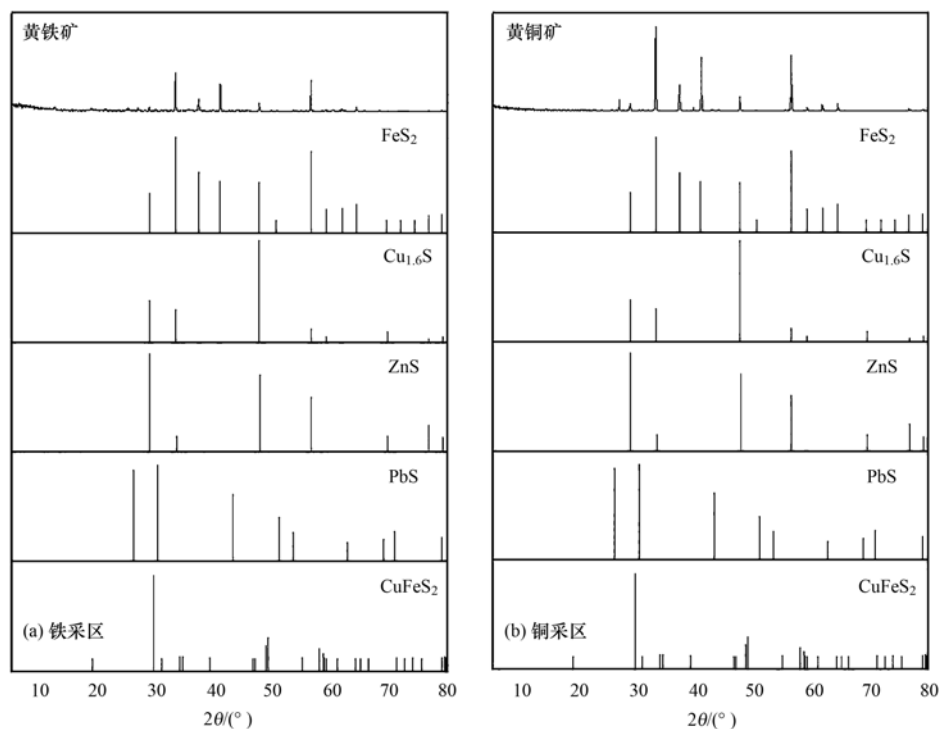


图3 铁采区和铜采区样品 XRD 图

Fig. 3 XRD diagram of samples from iron mining and copper mining area

由拉曼光谱可知(图 4),铁采区和铜采区代表样品在 $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围均呈现出双峰,说明存在黄铁矿(FeS_2)。与铜采区样品不同,铁采区样品在 $250 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 附近也表现出吸收峰,指示存在其他矿物。

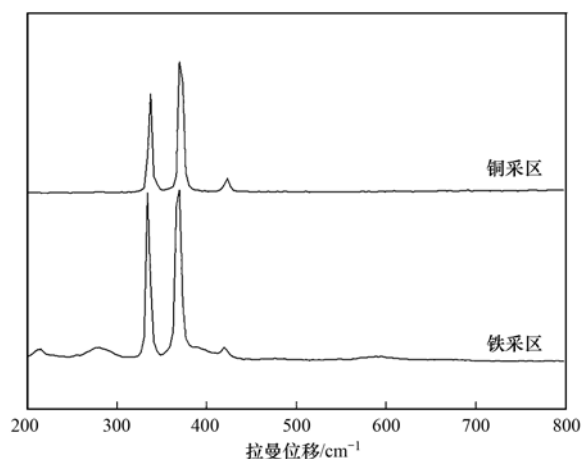


图4 铁采区和铜采区样品拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of iron mining and copper mining samples

通过透射电镜和微区能谱(EDS)分析,铁采区矿物样品可观察到 Cd、Pb、As、Zn、Cu、Fe、S 和 O

等元素(图 5),其质量分数分别为 0.44%、0.19%、0.01%、0.03%、2.01%、19%、23.87% 和 44.68%。Fe 和 S 的空间分布一致,二者的质量比与黄铁矿(FeS_2)相近,说明铁采区样品主要成分为黄铁矿(FeS_2),因 Zn、Cu、Pb 和 Cd 等与 O 有较高的重合空间且分布散乱,所以还含有金属氧化物成分;铜采区矿物样品也可观察到 Cd、Pb、As、Zn、Cu、Fe、S 和 O 等元素(图 6),其质量分数分别为 0.29%、0.01%、0.01%、0.53%、2.20%、5.69%、6.76% 和 78.25%,Fe、Cu、S 的空间分布较为一致,且 Cu 质量约为铁质量的一半,说明铜采区矿物样品中含有黄铜矿(CuFeS_2)和黄铁矿(FeS_2)成分。因 Zn、Pb 和 Cr 等与 S 在空间分布上也具有一定的重合匹配,所以还含有方铅矿(PbS)和闪锌矿(ZnS)成分,该结果与 XRD 分析一致。铜采区样品也含有金属氧化物成分,因 Cd、Cr 和 Pb 等与 O 也有较高的空间重合。

2.2.2 矿区土壤、尾砂及矿物的浸出行为

通过矿区样品的浸出实验可知(图 7),尾砂库和拦泥库中 Cd 浸出占比最高,分别为 32% 和 20%,其次为旧排土场和生活生产区,占比为 10% 和 8%,采矿区和新排土场样品中 Cd 浸出量约占 2%,黄铁

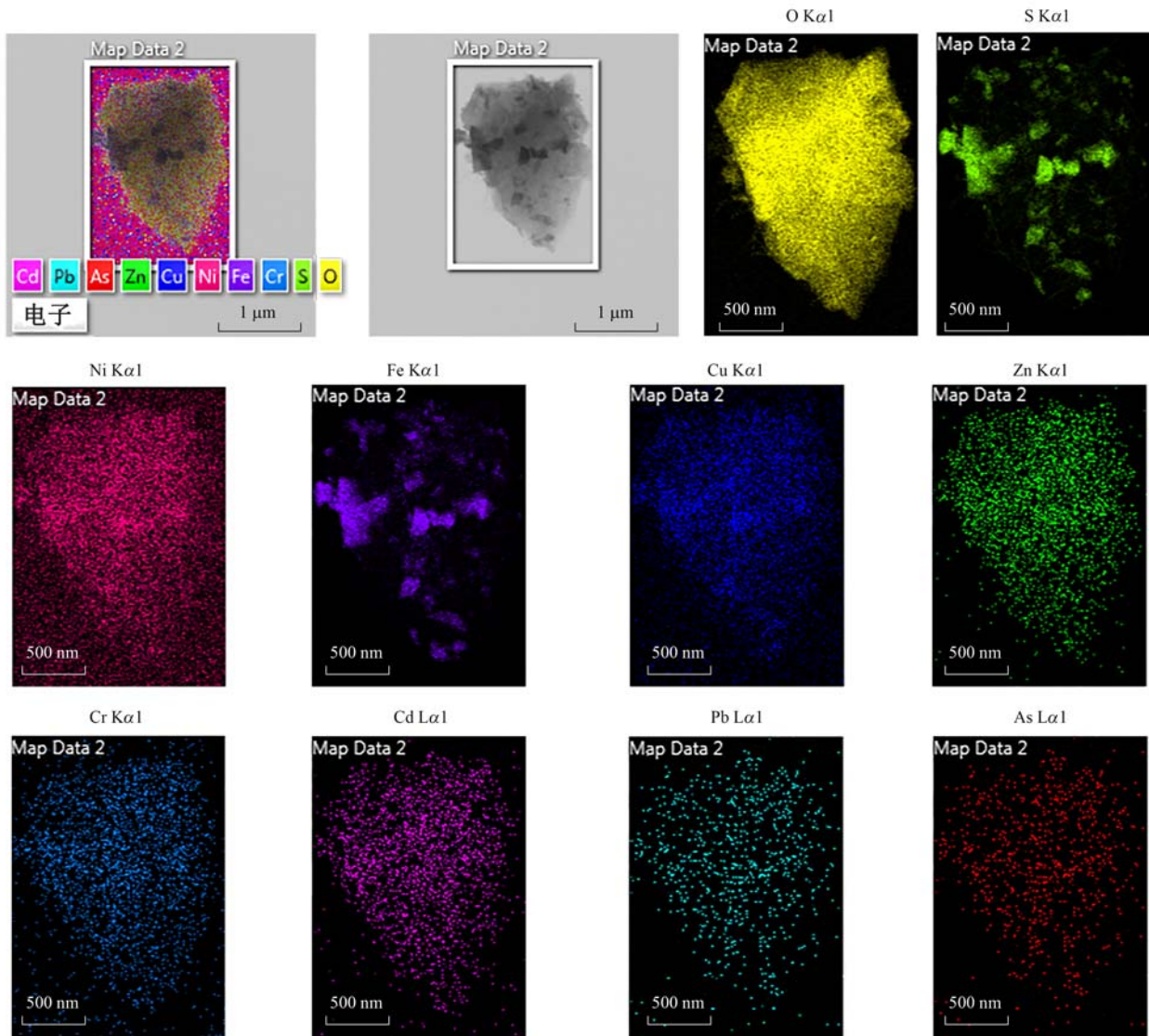


图5 铁采区矿物 TEM 图片及微区能谱分析

Fig. 5 TEM image and microarea energy spectrum analysis of minerals in iron mining area

矿和黄铜矿样品中几乎没有 Cd 浸出,但经硝酸浸出后,两种矿物样品的重金属由晶相渣态向非晶向可迁移态转化,其中黄铜矿转化率大于黄铁矿,非残渣态占比分别为 44% 和 21%,前者比后者高 2 倍以上. 浸出后重金属 Cd 的非残渣态以有机结合态(还原态)为主,占比达 20%,其次为弱酸提取态和铁锰氧化物结合态. 矿区样品浸出后, Cd 均大幅从残渣态向非残渣态转化,其中拦泥库、旧排土场增幅高达 12 倍,生活生产区和尾砂库增幅约为 7 倍,新排土场和采矿区增幅为 3 倍左右. 因此酸雨冲刷和(或)黄铁矿氧化酸化过程($2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$)可显著促进矿区拦泥库、排土场和尾砂库等矿业废弃地中残渣态 Cd 向非残渣态迁移,提高了其生态毒性和污染风险; Cd 形态的迁移路径可能为:残渣态、有机结合态、铁锰氧化物结合态、弱酸结合态和可交换态.

在硝酸(pH=3)作用下,Pb 的浸出量除黄铁矿样品占比达 6% 外,其余土壤、尾砂和矿物样品浸出量较小,均低于 0.1% (图 8). 但土壤、尾砂和矿物样品中的 Pb,硝酸(pH=3)浸出后,均显著由残渣态向非残渣态迁移. 其中拦泥库和旧排土场样品中非残渣态 Pb 占比是浸出前的 3 倍,达 20% 左右;生活生产区样品中非残渣态 Pb 占比是浸出前的 2 倍;浸出的非残渣态 Pb 以铁锰氧化物为主,在酸性条件下 Pb 形态的浸出路径可能为:残渣态、铁锰氧化物结合态、弱酸结合态和可交换态. 其余样品浸出前后非残渣态 Pb 占比变化不大,黄铁矿和黄铜矿浸出后非残渣态 Pb 占比分别为 12%、8%,远低于二者浸出后非残渣态 Cd 的占比(21%~46%),说明在酸雨冲刷和(或)黄铁矿氧化酸化过程中,与 Cd 相比 Pb 的迁移释放性能相对较弱.

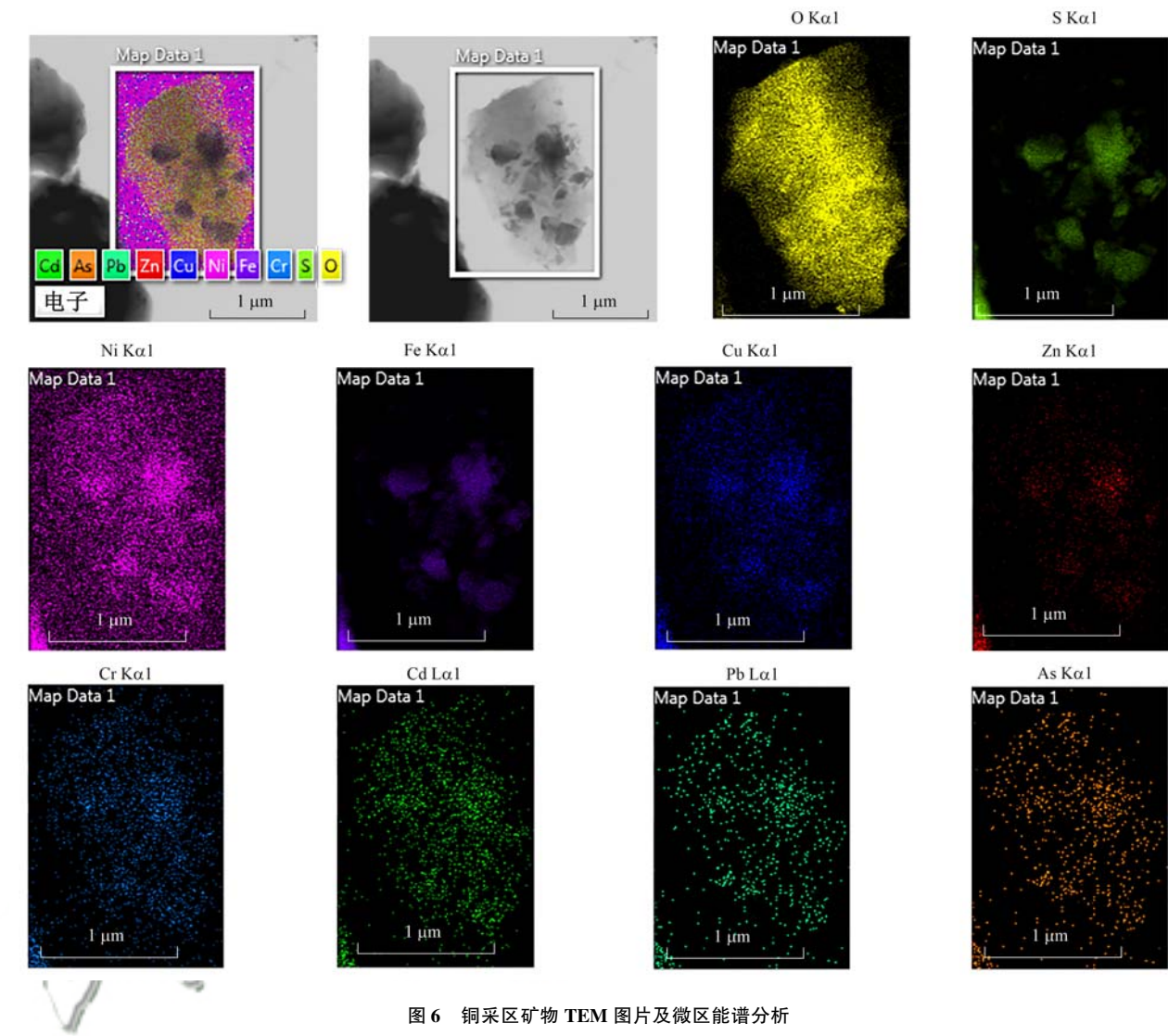


图 6 铜采区矿物 TEM 图片及微区能谱分析

Fig. 6 TEM image and microarea energy spectrum analysis of minerals in copper mining area

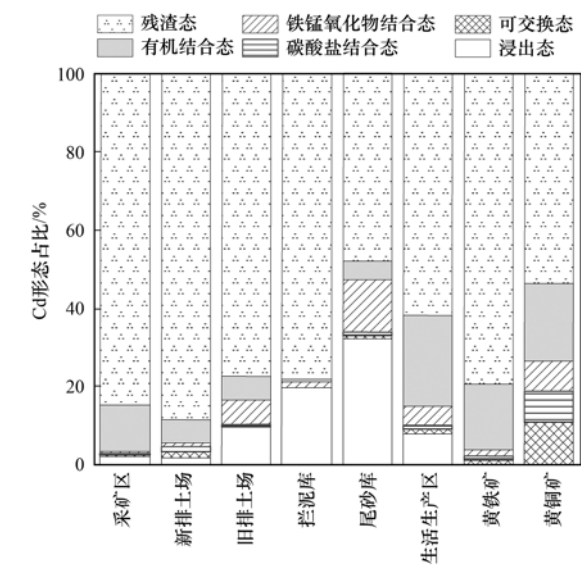


图 7 矿区土壤、尾砂和矿物 Cd 浸出行为及形态分布特征

Fig. 7 Characteristics of Cd leaching behavior and morphology distribution of soil, tailings, and minerals in mining area

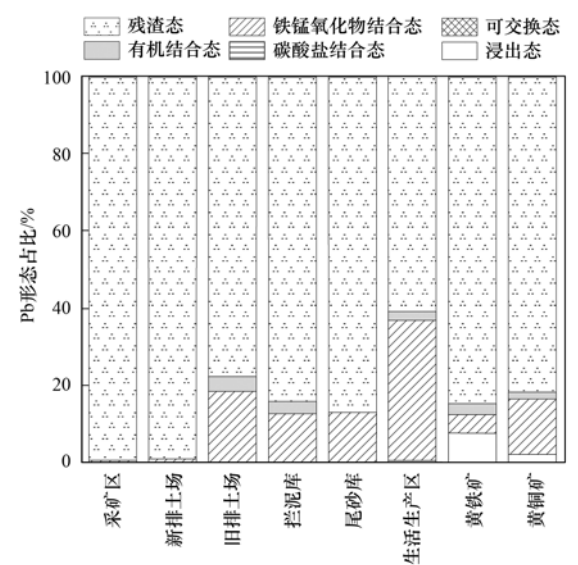


图 8 矿区土壤、尾砂和矿物 Pb 浸出行为及形态分布特征

Fig. 8 Characteristics of Pb leaching behavior and speciation distribution of soil, tailings, and minerals in mining area

2.3 矿业废弃地重金属迁移转化来源影响分析

2.3.1 矿区重金属铅同位素源解析

采用 ICP-MS 分别测定矿区土壤和尾砂中 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 这 3 种铅同位素的含量,绘制以 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为横坐标、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为纵坐标的同位素比值关系图,分析不同类型样品中铅的来源.结果表明矿区土壤、尾砂样品和采矿区样品的同位素比值均聚集在同一区域内(图 9),说明采矿区金属矿物的释放是土壤、尾砂中重金属的主要来源.

但个别尾砂样品的同位素比值未聚集在采矿区样品区域内,说明除采矿区金属矿物释放外还存在其他输入源.通过已有研究得出的 Pb 同位素特征比值,发现柴油 Pb 同位素特征比值与采矿区聚集区外的尾砂点相一致,说明柴油释放的 Pb 也是尾砂样品 Pb 污染的重要来源,这可能与采矿和选冶过程中大量柴油消耗设备(机械车和大型卡车)的使用有关,导致柴油成为矿区 Pb 污染的来源.

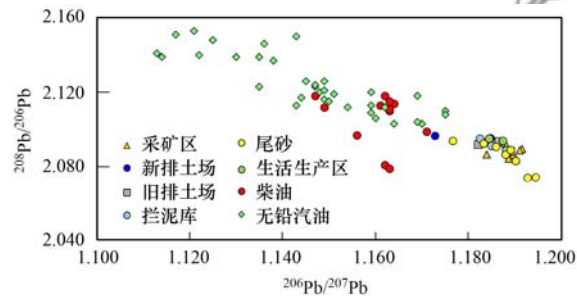


图 9 矿区土壤和尾砂铅同位素比值关系

Fig. 9 Lead isotope ratio diagram of soil and tailings in mining area

因此矿区环境中重金属 Pb 的污染来源是采矿区金属矿物释放和柴油、无铅汽油的使用.其中采矿区金属矿物的释放是矿区土壤和尾砂中重金属铅的主要来源,该方式对 Pb 污染的贡献率均在 70% 以上,最高达 82%;而柴油的贡献率仅 20% 左右(图 10).

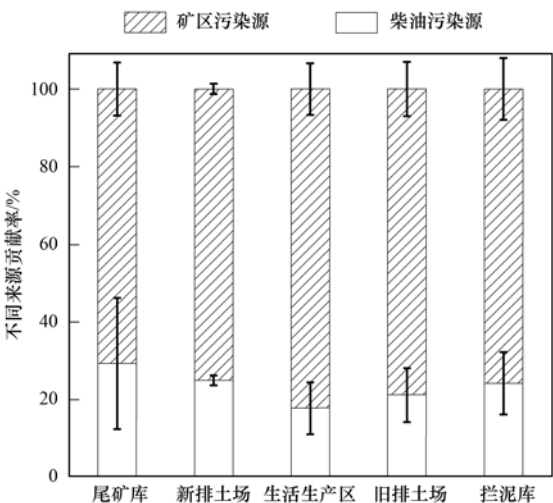


图 10 矿区土壤和尾砂铅不同来源的 Pb 稳定同位素贡献率

Fig. 10 Contribution of different sources to Pb stable isotope of soil and tailings in mining area

2.3.2 矿物类型对重金属含量影响分析

通过斯皮尔曼相关性分析可知(表 1),Pb 与 Cd、Zn 和 Cr、Cd 与 Zn 和 As、Zn 与 Cr 和 Ni 均呈显著正相关关系,说明矿区土壤和尾砂中重金属具有一定的同源性.采用 PCA 进一步分析,发现矿区土壤和尾砂重金属含量可用 3 个因子解释,因子 1(PCA1)、因子 2(PCA2)和因子 3(PCA3)的解释度分别为:36.20%、22.62%和 18.58%,总解释度为 77.40%(图 11).通过分析 3 个主成分的载荷,发现 Cd 和 Cr、Pb 和 As、Zn 和 Ni 分别聚集在不同的区间内,具有同源性,结果与斯皮尔曼相关性分析一致.结合 3 个因子的得分系数和 TEM、EDS 分析可知(表 2),PCA1 在 Cd、Zn、As 和 Pb 元素的得分系数较高,为金属氧化物和闪锌矿来源;PCA2 在 Fe 元素得分系数高,为黄铁矿来源;PCA3 在 Cu 和 Fe 元素的得分系数较高,为黄铜矿来源.

表 1 矿区土壤、尾砂样品重金属含量斯皮尔曼相关分析¹⁾

Table 1 Spearman correlation analysis of heavy metal content in soil and tailing samples in mining area

	Cd	As	Zn	Cr	Ni	Cu	Fe	Pb
Cd	1.000							
As	0.734 **	1.000						
Zn	0.571 **	0.218	1.000					
Cr	0.355	0.319	0.445 *	1.000				
Ni	0.302	-0.068	0.454 *	0.105	1.000			
Cu	0.153	-0.033	0.292	-0.017	0.141	1.000		
Fe	0.086	-0.042	0.263	0.385	-0.099	0.435	1.000	
Pb	0.490 *	0.405	0.529 *	0.478 *	-0.036	0.168	0.347	1.000

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

通过多元线性回归分析可知(图 12),Zn、Pb、As 和 Cd 主要由闪锌矿及金属氧化物贡献,其对 Cd

和 As 的贡献率达 100%,对 Pb 和 Zn 的贡献率分别为 66% 和 51%;此外 Pb 还由黄铁矿贡献,贡献率

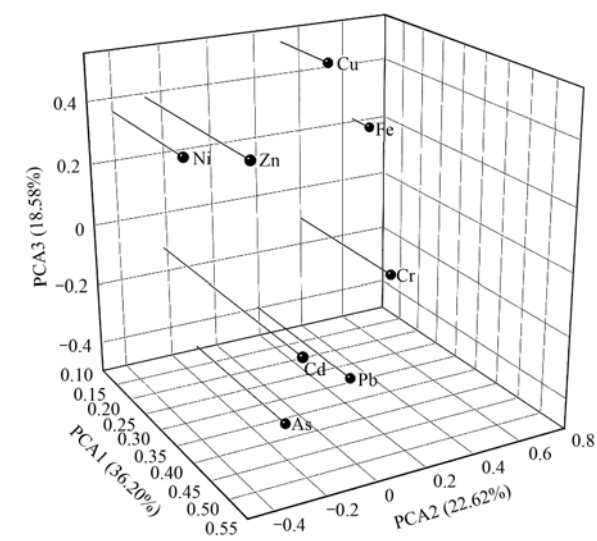


图 11 矿区土壤和尾砂样品重金属含量 PCA 分析
Fig. 11 PCA analysis of heavy metal content in soil and tailing samples in mining area

为 34%，Zn 由黄铜矿贡献，贡献率为 49%。Cr 主要由黄铁矿贡献，贡献率达 54%；其次由闪锌矿及金属氧化物贡献，贡献率为 46%。Ni 主要由黄铜矿贡献，贡献率为 52%，其次由闪锌矿及金属氧化物贡献，贡献率为 48%。Cu 和 Fe 元素主要由黄铜矿和黄铁矿贡献，其中 Cu 的黄铜矿和黄铁矿贡献率分别为 48% 和 30%，Fe 的黄铜矿和黄铁矿贡献率则为 21% 和 64%。

3 讨论

大宝山矿的露天开采形成了大量矿业废弃地，选矿冶炼的废水废渣是土壤、水体和沉积物重金属污染的主要来源；同时尾矿经风化淋滤后在高温多雨条件下产生酸性矿山废水（AMD），加剧了矿区周边水体和土壤污染，成为农作物重金属污染的主要来源^[36,37]。AMD 导致的地下水重金属污染严重危害

表 2 矿区重金属主成分因子

Table 2 Principal component factors of heavy metals in mining area

主成分	累计解释度/%	Cd	As	Zn	Cr	Ni	Cu	Fe	Pb
PCA1	36.2	0.50	0.37	0.41	0.35	0.33	0.23	0.15	0.37
PCA2	58.8	-0.21	-0.09	-0.27	0.40	-0.40	0.32	0.64	0.19
PCA3	77.4	-0.12	-0.49	0.39	-0.11	0.36	0.51	0.21	-0.40

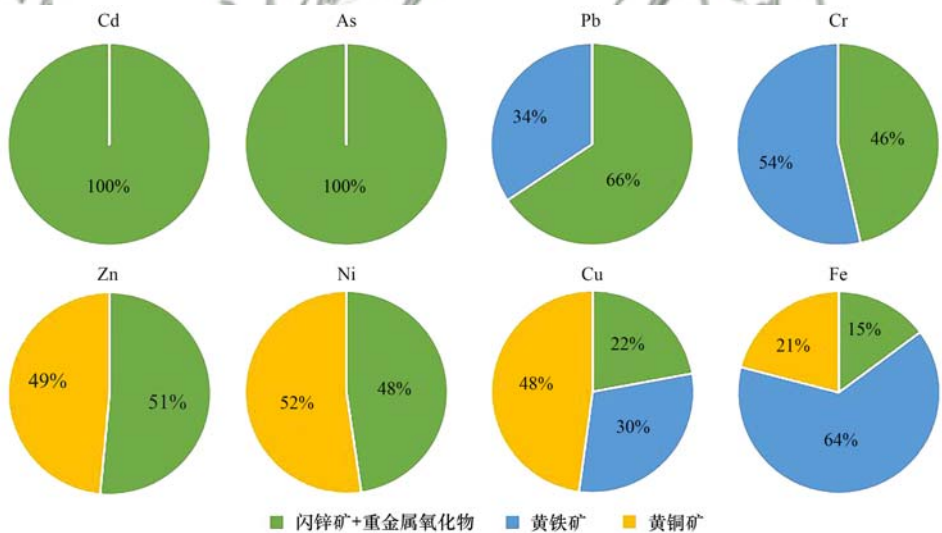


图 12 金属矿物对矿区土壤和尾砂中重金属含量贡献率

Fig. 12 Contribution rate of metal minerals to heavy metal content in soil and tailings in mining area

人体健康，也成为地表水的污染源之一^[38,39]。已有研究表明大宝山矿区土壤表层重金属含量较高^[40]，前人通过对大宝山尾矿成分进行 X 射线衍射分析，发现其成分主要是黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等金属硫化物^[41]，同时对尾矿中的重金属形态测定表明，镉、铅的可交换态、有机态和碳酸盐态之和高达 40%，说明尾矿废渣中的重金属迁移性较强^[42]，与本研究结果基本一致。朱爱萍等^[43]和张晓霞等^[44]研究表明，大宝山矿区附近河流沿岸和农田

土壤呈酸性，pH 值范围在 3.07 ~ 4.27 之间，主要是以 Cd、Pb、As、Cu 和 Zn 为主的多金属复合污染。也有研究表明 Cd、Pb、Cu 和 Zn 这 4 种重金属之间的相关性显著，均来自于河水灌溉这一污染源^[45]。

本研究发现矿区大部分土壤 pH 值在 3.5 左右，甚至达 2.85，土壤环境均为强酸性。根据硝酸浸出实验结果可知，酸性条件有利于重金属从金属矿物及受其影响的土壤和尾砂中由残渣态转化为非残渣态，从而增加其迁移性能和生态风险，其中对于

Cd 而言,酸性条件下更易从黄铜矿中释放迁移;而 Pb 则在酸性条件下,更易从黄铁矿中释放迁移.矿区的酸性环境主要是黄铁矿等金属矿物长期暴露于空气中,在氧气的氧化作用下形成的.

4 结论

(1)采用改良 BCR 法测定了矿区土壤/尾砂中 3 种重金属元素 Cd、Pb 和 As 的形态分布特征,分析显示矿区土壤和沉积物中,Cd、Pb 和 As 主要以残渣态为主,在总量中的占比达 85%~95%;其次为铁锰氧化物态(或称氧化态),在总量中占比为 1%~15%.

(2)矿区土壤/尾砂中的主要矿物类型为黄铁矿(FeS_2)、黄铜矿(CuFeS_2)及金属氧化物,同时也存在少量的闪锌矿(ZnS)和方铅矿(PbS).酸性条件($\text{pH}=3.0$)有利于 Cd 和 Pb 从土壤、尾砂和矿物(黄铁矿、黄铜矿)中释放迁移,并从残渣态向非残渣态转化.铅同位素分析显示,土壤和尾砂中的重金属(Pb)均主要来自采矿区金属矿物的释放.

(3)多元统计分析显示,矿区土壤尾砂中重金属主要来源于 3 种类型的矿物污染源,即黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和金属氧化物,其中 Cd、As 和 Pb 主要由闪锌矿和金属氧化物贡献.其余部分的 Pb 来源于黄铁矿的贡献.黄铁矿在空气中被氧化,产生硫酸,降低 pH 值,一方面溶解金属氧化物释放 Cd、As 和 Pb 等元素,同时其自身中的重金属元素也不断从残渣态转化为非残渣态,从而释放进入环境.

参考文献:

- [1] Yang J S, Lee J Y, Baek K, *et al.* Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **171**(1-3): 443-451.
- [2] Kerolli-Mustafa M, Fajković H, Rončević S, *et al.* Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **148**: 161-168.
- [3] Fernández-Ondoño E, Bacchetta G, Lallena A M, *et al.* Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, **172**: 133-141.
- [4] Roebbert Y, Rabe K, Lazarov M, *et al.* Fractionation of Fe and Cu isotopes in acid mine tailings: modification and application of a sequential extraction method[J]. *Chemical Geology*, 2018, **493**: 67-79.
- [5] Li Y C, Min X B, Ke Y, *et al.* Utilization of red mud and Pb/Zn smelter waste for the synthesis of a red mud-based cementitious material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 343-349.
- [6] 向语兮, 王晓, 单保庆, 等. 白洋淀表层沉积物重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(6): 2237-2246.
- Xiang Y X, Wang X, Shan B Q, *et al.* Spatial distribution, fractionation and ecological risk of heavy metals in surface sediments from Baiyangdian Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(6): 2237-2246.
- [7] 汪进, 韩智勇, 冯燕, 等. 成都市工业区绿地土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2021, **30**(9): 1923-1932.
- Wang J, Han Z Y, Feng Y, *et al.* Morphological distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metal in the green soil of industrial zone in Chengdu[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, **30**(9): 1923-1932.
- [8] 张塞, 于扬, 王登红, 等. 赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. *岩矿测试*, 2020, **39**(5): 726-738.
- Zhang S, Yu Y, Wang D H, *et al.* Forms distribution of heavy metals and their ecological risk evaluation in soils of ion adsorption type in the rare earth mining area of southern Jiangxi, China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, **39**(5): 726-738.
- [9] 程俊伟, 蔡深文, 黄明琴. 贵州毛石铅矿区土壤及表层沉积物中重金属形态分析及生态风险评价[J]. *水土保持研究*, 2021, **28**(1): 353-359.
- Cheng J W, Cai S W, Huang M Q. Analysis on speciation and risk assessment of heavy metals in soils and surface sediments of Maoshi molybdenum mining area in Guizhou[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2021, **28**(1): 353-359.
- [10] 王莉, 张旭, 赵刘义, 等. 清渭河流域沉积物重金属形态分布特征及风险评价[J]. *生态环境学报*, 2020, **29**(6): 1225-1234.
- Wang L, Zhang X, Zhao L Y, *et al.* Speciation distribution and risk assessment of heavy metals in sediments from the Qingyi River Basin[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, **29**(6): 1225-1234.
- [11] 程俊伟, 蔡深文, 黄明琴, 等. 贵州遵义锰矿区植物根际土壤中重金属形态迁移转化及风险评价[J]. *环境化学*, 2022, **41**(9): 2833-2841.
- Cheng J W, Cai S W, Huang M Q, *et al.* Heavy metal speciation migration transformation and risk assessment in plant rhizosphere soil of Zunyi manganese mineland, Guizhou[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(9): 2833-2841.
- [12] 王庆鹤, 孙若楠, 蔡深文, 等. 某锰矿区土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022, (5): 102-110.
- Wang Q H, Sun R N, Cai S W, *et al.* Speciation transformation and ecological risk assessment of heavy metals in soil profile of a manganese ore area[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022, (5): 102-110.
- [13] 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.
- [14] 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 等. 钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征[J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1166-1176.
- Sun H Y, Wei X F, Sun X M, *et al.* Bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil-maize system in reclaimed land and surrounding areas of typical vanadium-titanium magnetite tailings[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1166-1176.
- [15] 沈秀丽, 燕海朋, 曾剑飞, 等. 畜禽粪便生物炭内源重金属

- 在酸性土壤中的迁移转化[J]. 农业工程学报, 2022, **38**(8): 209-217.
- Shen X L, Yan H P, Zeng J F, *et al.* Migration and transformation of endogenous heavy metals from animal manure biochar in acid soil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, **38**(8): 209-217.
- [16] 陈洁宜, 刘广波, 崔金立, 等. 广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5629-5639.
- Chen J Y, Liu G B, Cui J L, *et al.* Mobilization of heavy metals in a soil-plant system and risk assessment in the Dabaoshan mine area, Guangdong province, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5629-5639.
- [17] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, *et al.* Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(5): 1551-1561.
- [18] 黄飞, 王泽煌, 蔡昆争, 等. 大宝山尾矿库区水体重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2016, **29**(11): 1701-1708.
- Huang F, Wang Z H, Cai K Z, *et al.* Pollution characteristics and potential ecological risks of heavy metals in water of Tailing Zone in Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, **29**(11): 1701-1708.
- [19] Shu X H, Zhang Q, Lu G N, *et al.* Pollution characteristics and assessment of sulfide tailings from the Dabaoshan Mine, China[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, **128**: 122-128.
- [20] 陈莹, 陈炳辉, 邹琦, 等. 粤北大宝山 AMD 水-表层沉积物的重金属分布特征及其影响因素[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(1): 133-141.
- Chen Y, Chen B H, Zou Q, *et al.* Distribution and influencing factors of heavy metals in water-sediments in Dabaoshan mine, northern Guangdong Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(1): 133-141.
- [21] 李清飞, 仇荣亮, 石宁, 等. 矿山强酸性多金属污染土壤修复及麻疯树植物复垦条件研究[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(8): 1733-1739.
- Li Q F, Qiu R L, Shi N, *et al.* Remediation of strongly acidic mine soils contaminated by multiple metals by plant reclamation with *Jatropha curcas* L. and addition of limestone[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, **29**(8): 1733-1739.
- [22] 杨煜曦, 卢欢亮, 战树顺, 等. 利用红麻复垦多金属污染酸化土壤[J]. 应用生态学报, 2013, **24**(3): 832-838.
- Yang Y X, Lu H L, Zhan S S, *et al.* Using kenaf (*Hibiscus cannabinus*) to reclaim multi-metal contaminated acidic soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, **24**(3): 832-838.
- [23] 张鹏, 杨富淋, 蓝莫茗, 等. 广东大宝山多金属污染排土场耐性植物与改良剂稳定修复研究[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(2): 545-552.
- Zhang P, Yang F L, Lan M M, *et al.* Phytostabilization with tolerant plants and soil amendments of the tailings of the Dabaoshan polymetallic mine in Guangdong Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(2): 545-552.
- [24] 周鹏飞, 张世文, 罗明, 等. 矿业废弃地不同生态修复模式下植物多样性及重金属富集迁移特征[J]. 环境科学, 2022, **43**(2): 985-994.
- Zhou P F, Zhang S W, Luo M, *et al.* Characteristics of plant diversity and heavy metal enrichment and migration under different ecological restoration modes in abandoned mining areas[J]. Environmental Science, 2022, **43**(2): 985-994.
- [25] Wang L, Cui X F, Cheng H G, *et al.* A review of soil cadmium contamination in China including a health risk assessment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(21): 16441-16452.
- [26] 钟雪梅, 夏德尚, 宋波, 等. 广西土壤镉含量状况与风险评估研究进展[J]. 自然资源学报, 2017, **32**(7): 1256-1270.
- Zhong X M, Xia D S, Song B, *et al.* Review on soil cadmium study and risk assessment in Guangxi[J]. Journal of Natural Resources, 2017, **32**(7): 1256-1270.
- [27] 邓齐玉, 赵银军, 林清, 等. 广西重金属镉的区域性分布特征与土壤污染状况评价[J]. 环境工程, 2019, **37**(1): 164-171, 92.
- Deng Q Y, Zhao Y J, Lin Q, *et al.* Regional distribution characteristics of cadmium and evaluation of soil pollution situation in Guangxi[J]. Environmental Engineering, 2019, **37**(1): 164-171, 92.
- [28] Wen Y B, Li W, Yang Z F, *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**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125620.
- [29] 陈三雄, 周春坚, 谢江松, 等. 广东大宝山矿区堆积土水土流失对重金属迁移量的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2019, **35**(1): 16-21.
- Chen S X, Zhou C J, Xie J S, *et al.* Effects of soil erosion of accumulative soil on the migration of heavy metals in Dabaoshan Mining area, Guangdong Province[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, **35**(1): 16-21.
- [30] Bigum J M, Nordstrom D K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000, **40**(1): 351-403.
- [31] Cai M F, Dang Z, Chen Y W, *et al.* The passivation of pyrrhotite by surface coating[J]. Chemosphere, 2005, **61**(5): 659-667.
- [32] Kuang J L, Huang L N, Chen L X, *et al.* Contemporary environmental variation determines microbial diversity patterns in acid mine drainage[J]. The ISME Journal, 2013, **7**(5): 1038-1050.
- [33] 杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 等. 安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落[J]. 环境科学, 2017, **38**(11): 4725-4732.
- Du Z R, Hao C B, Pei L X, *et al.* Molecular research of acid-generating microbial communities in abandoned ores in the waste dump of an iron mine in Anhui Province[J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4725-4732.
- [34] Dale J G, Stegemeier J P, Kim C S. Aggregation of nanoscale iron oxyhydroxides and corresponding effects on metal uptake, retention, and speciation: I. Ionic-strength and pH[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, **148**: 100-112.
- [35] 谢伟城, 彭渤, 匡晓亮, 等. 湘江长潭株段河床沉积物重金属污染源的铅同位素地球化学示踪[J]. 地球化学, 2017, **46**(4): 380-394.
- Xie W C, Peng B, Kuang X L, *et al.* Lead isotopic tracing for heavy metal contamination sources developed in riverbed sediments of the Changsha, Xiangtan and Zhuzhou sections of the Xiangjiang River, China[J]. Geochimica, 2017, **46**(4): 380-394.
- [36] 党志, 姚谦, 陈锴, 等. 粤北大宝山矿区污染成因与源头控制技术应用进展[J]. 农业环境科学学报, 2021, **40**(7): 1377-1386.
- Dang Z, Yao Q, Chen K, *et al.* The cause of pollution and the application progress of source control technology in Dabaoshan

- mining area in north Guangdong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(7): 1377-1386.
- [37] Zhuang P, Li Z A, Zou B, *et al.* Heavy metal contamination in soil and soybean near the Dabaoshan mine, south China[J]. *Pedosphere*, 2013, **23**(3): 298-304.
- [38] 张越男, 李忠武, 陈志良, 等. 大宝山尾矿库区及其周边地区地下水重金属健康风险评价研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(3): 587-594.
- Zhang Y N, Li Z W, Chen Z L, *et al.* Assessment of health risk from heavy metals in groundwater of the Dabaoshan tailing zone and its surrounding areas, Guangdong Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(3): 587-594.
- [39] Wang Y, Dong R, Zhou Y Z, *et al.* Characteristics of groundwater discharge to river and related heavy metal transportation in a mountain mining area of Dabaoshan, southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **679**: 346-358.
- [40] 宿文姬, 徐友宁, 凡生, 等. 广东大宝山矿区横石河沿岸水土重金属分布规律及其累积风险[J]. *地质通报*, 2014, **33**(8): 1231-1238.
- Su W J, Xu Y N, Fan S, *et al.* The distribution regularity and accumulation risk of heavy metals in water and soil along the Hengshi River in the Dabaoshan mining area, Guangdong Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2014, **33**(8): 1231-1238.
- [41] 付善明, 周永章, 赵宇鹄, 等. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 805-812.
- Fu S M, Zhou Y Z, Zhao Y Y, *et al.* Study on heavy metals in soils contaminated by acid mine drainage from Dabaoshan mine, Guangdong[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(4): 805-812.
- [42] Chen M Q, Lu G N, Guo C L, *et al.* Sulfate migration in a river affected by acid mine drainage from the Dabaoshan mining area, south China[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 734-743.
- [43] 朱爱萍, 陈建耀, 江涛, 等. 北江流域横石河-翁江沿岸土壤重金属污染特征分析[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 506-515.
- Zhu A P, Chen J Y, Jiang T, *et al.* Characteristics analysis of heavy metal pollution in soil alongside Hengshihe and Wengjiang River in Beijiang Basin [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 506-515.
- [44] 张晓霞, 陈能场, 郑煜基. 大宝山矿区上坝村农田土壤重金属污染特征[J]. *亚热带资源与环境学报*, 2018, **13**(4): 8-15.
- Zhang X X, Chen N C, Zheng Y J. Characteristics of heavy metal pollution in farmland soils of Shangba Village in Dabaoshan area[J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2018, **13**(4): 8-15.
- [45] Zhao H, Xia B, Fan C, *et al.* Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan mine, southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **417-418**: 45-54.

CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals	ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, <i>et al.</i> (3017)
Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China	YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)
Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory	QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, <i>et al.</i> (3034)
Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City	CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, <i>et al.</i> (3043)
Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on PM _{2.5} Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3054)
Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During the Heating Period in Baoding	LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, <i>et al.</i> (3063)
Transport Influence and Potential Sources of PM _{2.5} Pollution for Nanjing	XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, <i>et al.</i> (3071)
Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020	WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (3089)
Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models	LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, <i>et al.</i> (3098)
Health Benefit Evaluation for PM _{2.5} as Well as O ₃ - _{8h} Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020	ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, <i>et al.</i> (3108)
Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022	LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, <i>et al.</i> (3117)
Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province	WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, <i>et al.</i> (3130)
Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an	ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, <i>et al.</i> (3142)
Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City	LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, <i>et al.</i> (3152)
Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin	JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin	XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, <i>et al.</i> (3174)
Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River	LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, <i>et al.</i> (3184)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing	JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, <i>et al.</i> (3198)
Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes	GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, <i>et al.</i> (3206)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River	WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, <i>et al.</i> (3217)
Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City	LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3228)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin	YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3237)
Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir	CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, <i>et al.</i> (3247)
Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light	XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, <i>et al.</i> (3260)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar	CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, <i>et al.</i> (3270)
Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(II) and Ni(II) in Aquatic Environment	ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, <i>et al.</i> (3278)
Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar	HE Li-wen, CHEN Yu, SUN Fei, <i>et al.</i> (3288)
Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant	ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, <i>et al.</i> (3301)
Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis	FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (3309)
Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China	HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (3321)
Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China	JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, <i>et al.</i> (3329)
Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models	DING Xue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, <i>et al.</i> (3343)
Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye	SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, <i>et al.</i> (3353)
Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non-Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin	LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, <i>et al.</i> (3364)
Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forest in Luya Mountain	MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, <i>et al.</i> (3376)
Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau	ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i> (3386)
Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields	YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, <i>et al.</i> (3396)
Effects of Different Planting Years of <i>Dendrocalamus brandisii</i> on Soil Fungal Community	ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, <i>et al.</i> (3408)
Effects of Biochar Amendment on N ₂ O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas	CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, <i>et al.</i> (3418)
Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland	JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, <i>et al.</i> (3426)
Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield	MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, <i>et al.</i> (3439)
Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model	CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, <i>et al.</i> (3450)
Characterization and Health Risk of Heavy Metals in PM _{2.5} from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province	HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (3463)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou	LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, <i>et al.</i> (3475)
Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China	GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, <i>et al.</i> (3488)
Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (3500)
Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics	WANG Mei-hua (3509)
Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area	LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, <i>et al.</i> (3520)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (3531)
Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3544)
Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City	TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, <i>et al.</i> (3562)
Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (3573)
Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials	WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, <i>et al.</i> (3585)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables	QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, <i>et al.</i> (3600)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province	WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-nui, <i>et al.</i> (3609)
Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning	NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (3619)