

· 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 ·

“闭合效应”在土壤重金属含量与形态数据处理的应用 ——以铅锌矿冶炼厂周围土壤为例

尹金帆¹, 王新宇^{1,2,*}, 王瑞麟¹, 施泽明^{1,2}, 倪师军^{1,2}, 吕升浩¹, 马云凤¹

1. 成都理工大学地球化学系 成都 610059;

2. 四川省地学应用核技术重点实验室, 成都 61005

我国土壤过度污染比例达16.1%，南方土壤污染较北方严重 (Zhang et al., 2012)。镉、砷污染土壤面积达3380万公顷，占耕地总面积的25% (CEPA 2014)。对重金属的分布和形态的详细研究是防止污染物在环境中迁移的必要条件。我们以前的研究表明，沉积物中重金属的分布与距矿区的距离和沉积物中的水流方向高度相关 (Shi et al., 2015)。与水生沉积物不同，表土更容易被矿区污染，并接收更多的空气粉尘 (Qin et al., 2019)。土壤中重金属的富集可以更长地保存采矿和冶炼对环境的影响 (Wang et al., 2018)。风向和沉积物距污染源的距是土壤重金属富集的可能因素。而关于冶炼厂附近土壤中重金属分布和形态的信息有限，并且风向和距离对污染的影响也没有明确阐明。因此，分析风向和距铅锌矿冶炼厂的距离对表土重金属分布和形态的影响具有重要意义。此外，我们注意到由于地球化学数据属于成分数据，这类数据的“闭合效应”使得在进行数据分析时出现困难，地球化学元素间的相关性的分析结果有偏差甚至会出现伪相关。因此，将“闭合”数据“打开”十分重要，传统的数据处理方法处理地球化学数据具有弊端，而借助数据转换方法可以将“闭合”数据“打开” (Aitchison, 1986)。

研究区位于中国西南部某铅锌矿附近。采集了表层土壤样品，分析 Mn、Zn、Pb、Cu、Cr、Ni、Co 和 Cd 8 种重金属的含量和形态。结果表明：(1) Cd 主要以酸溶态和可还原态存在，Cr、Cu 和 Ni 大部分以残余态存在；(2) 土壤中的 Zn、Cd、Pb 来源于冶炼厂的空气粉尘，Mn、Cu、Co、Ni、Cr 为地质来源；(3) 顺风向表层土壤中 Co、Cu、Ni、Mn 的总含量高于逆风向，说明风向是决定周围表层土壤重金属浓度的重要因素。而铅锌冶炼厂的存在会加速下风向污染；(4) 基于 Eh-pH 图和局部酸雨化学，我们发现酸雨可以加速表土中重金属的释放。当地酸雨是加速表层土壤重金属向当地环境释放的重要因素。RSP 和 PLI 指数表明，所有土壤样品中的镉污染都非常严重，应进一步调查其在土壤中的去向，这可能会受到酸雨或其他因素的影响，造成二次污染。

我们注意到地球化学数据处理中的“闭合效应”，使用中心对数比变换 (clr) 来对地球化学数据进行转换，以此来消除了“闭合效应”。在对数据进行相关分析和聚类分析时，采用中心对数比变换消除闭合效应，显示出真实的相关性。我们的结果也表明，中心对数比变换 (clr) 已被证明可用于消除土壤中地球化学数据的闭合效应。原文已发表于 *Fresenius Environmental Bulletin*. 2021, 30, 7362-7374.

基金项目：国家自然科学基金和创新培养计划 (41807357、S202010610005)

第一作者简介：尹金帆 (1996-)，硕士，研究方向：环境地球化学研究. E-mail: yinjinan6002@163.com

*通信作者简介：王新宇 (1984-)，副教授，研究方向：环境地球化学与计算地球化学研究. E-mail: wangxinyu2014@cdut.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

天然矿物相转变驱动的地下水质量变化研究

孙静*

中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

地质来源的劣质地下水造成的饮用水安全问题, 是众多国家实现可持续发展目标的重大瓶颈。因此, 地质来源的劣质地下水形成和演化机制备受关注。如何定量厘清含水层矿物结构态和吸附态有害元素在矿物相转变过程中的释放迁移规律, 为其中的关键科学问题, 不仅可丰富并拓展地下水元素地球化学理论, 更能支撑污染防控措施构建。然而, 地下水系统中水文-生物地球化学多过程交互作用极其复杂, 导致天然矿物相转变驱动的元素释放迁

移规律量化研究难度大, 是地下水元素地球化学领域亟待突破的科学难题。本文以极具代表性的原生高砷地下水为对象, 采用实验研究和反应性溶质运移模拟交叉融合的手段, 定量解析了砷元素在天然矿物相转变驱动下的释放迁移过程和机制, 并以此研发了提高载体矿物稳定性的地下水砷污染防治新方法。成果对明晰地下水系统中砷的地球化学行为及其调控机制、优化地下水污染防治与修复方案有重要的科学理论和应用价值。

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2020YFC1807701)。

第一及通信作者简介: 孙静 (1987-), 研究员, 获第 18 届侯德封奖。研究方向: 地下水有害元素地球化学。Email: sunjing@mail.gyig.ac.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

突发性水体重金属污染应急处理处置技术研究进展

刘恩光^{1,4}, 赵彦龙^{2*}, 宁增平^{1*}, 肖唐付³, 高庚申⁵, 刘意章¹, 刘承帅¹

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局, 广州 510610;

3. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006;

4. 中国科学院大学, 100049;

5. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550081

水资源是人类赖以生存和发展的基础要素之一, 水资源安全关系到国民经济和社会的可持续发展。近年来, 我国突发性水污染事件数量总体处于高位水平, 过去 10 年中, 仅由生态环境部直接调度和处置的突发性水污染事件就超过 600 余起(徐泽升等, 2019)。相比于其他水污染事件, 突发性水污染事件危害更大, 影响周期更长。重金属水污染是突发性水环境污染的一种主要污染类型, 在 2006~2013 年间, 重金属和化工污染约占全部统计污染事件的 29.03% (戚平等, 2014)。由于重金属污染物与有机污染物相比不能在环境中降解, 所以一旦水体受到了重金属污染, 由于水体本身的自净作用有限 (Zhao et al., 2018), 无法完全依靠水体自然净化, 所以只能通过人工转移其存在位置和改变它们的物理和化学形态进行处理^[1]。目前我国水体重金属污染修复技术主要有: 物理法、化学法、生物法等^[2]。但是, 大部分水中重金属处理技术都需要较严苛的环境条件, 而突发性水环境重金属污染现场很难为一些处理技术提供必要的条件。因此, 突发性水体重金属污染应急处理处置技术除了要保证良好的净化效果, 还要考虑在大水量、污染物浓度高、

停留时间短、污染团持续迁移扩散、流场情况复杂、动力供应设施有限等条件下的适用性(郑彤等, 2013)。

目前针对突发重金属水污染事件常常选用操作简单、处理效率高、环境适应性强的处理处置技术, 常见的水体重金属污染应急处理技术主要有: 1) 稀释法: 通过调配干净水体稀释受污染水体, 降低突发性重金属污染水体中重金属污染物浓度, 达到相应标准限值。2) 化学沉淀法—混凝法联合技术: 这种技术能够快速有效的除去水体中溶解态毒害元素, 快速恢复供水, 减少事故引发的负面社会效应。但是, 不可否认, 这种技术的处理结果是所有的毒害元素仍蓄积在流域水体中, 一旦水环境特征发生变化, 极可能会引起原先沉淀蓄积于水体中的毒害元素再次活化、释放, 产生次生的水污染事故。3) 吸附法: 它通过吸附剂将水体中的毒害物质有效吸附, 通过对吸附剂的回收, 使毒害元素与水体分开, 避免了毒害物质再次进入水体中的可能。由于紧密堆积的吸附材料会产生很大的流体阻力, 目前吸附法还不适用于水急量大的污染事故现场, 但是随着移动吸附以及流化床技术的发展, 使用吸附法将是处置突发水污染事件的一种趋势。

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201509051); 国家重点研发计划项目 (2018YFC1801402)

第一作者简介: 刘恩光 (1996-), 硕士研究生, 研究方向: 水环境中重金属行为与净化技术. E-mail: liuenguang@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 赵彦龙, 高级工程师, 研究方向: 流域水环境地球化学与管控技术

宁增平, 副研究员, 研究方向: 毒害元素环境地球化学与污染修复技术

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

西南地质高背景区土壤镉污染特征与环境效应

刘意章^{1*}, 陈梓杰², 肖唐付², 宁增平¹, 刘承帅¹

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006

土壤是人类赖以生存的重要资源,是粮食安全生产的物质基础。土壤重金属污染在全球范围内呈现不断增长的态势,同时也是我国当前面临的重要环境问题之一,耕地土壤镉超标率达 7%。我国《土壤污染防治行动计划》提出:到 2030 年,土壤环境风险得到全面管控,受污染耕地安全利用率达到 95%以上。可见,我国土壤镉等重金属污染防治面临巨大压力。除矿业、工业及农业活动等人为源输入造成土壤重金属超标外,区域地质来源造成的土壤重金属富集,也是我国土壤重金属污染的重要类型。西南地区土壤镉等重金属元素背景值普遍高于全国平均值,是我国最为典型的地质高背景区。开展该区域土壤镉污染特征及其环境效应研究,可丰富对镉生物地球化学循环的认识,为实现土壤污染防治行动计划目标提供依据,具有十分重要的理论和现实意义。

总体来说,西南地质高背景区土壤镉的富集机理主要为:一方面,在黑色岩系等富镉岩石的自然风化成土过程中,镉主要通过吸附、胶结、共沉淀等方式与粘土矿物、铁锰氧化物及碳酸盐矿物结合,造成土壤中镉的富集;另一方面,在碳酸盐岩风化成土过程中,主要

组分大量淋失,残余的铁、锰、铝等元素累积并形成吸附能力强的次生矿物,从而导致土壤富集镉等重金属。一般地,土壤中镉的分布与赋存形态受到区域地形、土壤发育程度的影响。其中,残坡积型土壤受母岩地球化学组成的影响大、镉含量变化范围大且平均值高,而冲积型土壤则呈现更均匀、更低含量的镉分布特征。由于活性态镉更易于迁移,因此冲积型土壤中镉的活性高于残坡积型土壤(Xia et al., 2020);在碳酸盐岩地区,发育程度较低的始成土中碳酸钙结合态镉的比例高于其他发育程度较高的土壤类型(Wen et al., 2020)。母岩差异、土壤发育程度差异导致的土壤 pH 变化是影响土壤镉活性的重要因素,黑色岩系中硫化物风化导致土壤酸化,使得土壤中镉活性较高;同为碳酸盐岩发育土壤,由于 pH 差异,广西岩溶区土壤中镉的活性普遍高于贵州喀斯特地区土壤。土壤中镉的富集和活化,会造成镉向农作物中迁移和累积,其中,叶类蔬菜对镉的富集能力强,玉米对镉的富集能力较弱。因此,可针对不同区域、不同地块土壤镉污染特征,采取农艺调控和种植结构调整等措施,降低农作物镉污染风险,保障区域人体健康。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41773142)、贵州省科学技术基金(黔科合基础[2018]1177)

*作者简介:刘意章(1986-),副研究员,研究方向:土壤环境地球化学研究. E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

典型铁锰氧化物在重金属污染水体及土壤修复中的应用

邱国红*, 刘立虎, 王伟华, 卢涛, 谭文峰, 刘凡

华中农业大学 资源与环境学院, 武汉 430070

土壤活性矿物铁锰氧化物参与环境中重金属离子的吸附解析行为, 直接影响重金属的活性和环境毒性。基于铁锰氧化物理化性质的认识开发高吸附活性的环境友好材料用于污染水体和土壤的修复。

通过电化学技术调控锰氧化物晶体结构和微观形貌较常规吸附重金属容量提高 8~10 倍, 构建了电化学高效吸附重金属的新方法, 成功用于重金属污染矿区水体的净化。铁/锰氧化物稳定性影响其电化学吸附重金属机理和性能: 锰氧化物为电吸附、铁氧化物多为电絮凝; 适度电化学还原和碳纳米管负载有利于提高水钠锰

矿电化学吸附性能。优化装置工艺参数应用电化学技术规模化处理重金属污染废水, 扩展了活性矿物在环境治理中的应用。采用淋洗和电化学吸附串联的工艺成功用于重金属污染土壤的修复, 并使污染土壤中总铜和有效态铜分别从 1090mg/kg 和 281 mg/kg 下降至 262mg/kg 和 52 mg/kg。通过小区实验, 筛选了一批土壤活性矿物及其复合材料用于重金属污染农田土壤修复应用示范, 小麦籽粒 Cd 含量均达到粮食安全生产水平。

总之, 立足于环境友好功能材料的开发, 活性矿物有望大规模用于重金属污染水体和土壤修复。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

贵州典型喀斯特地质高背景区土壤镉污染特征

陈梓杰¹, 刘意章^{2*}, 肖唐付¹, 宁增平², 刘承帅²

1. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006;

2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

镉是人体非必需的有害元素, 其生态毒性高且易被农作物吸收, 并可通过食物链对人体健康产生潜在危害。以往研究多关注于人为源输入造成的土壤镉污染问题, 近年来, 自然地质过程引起的土壤镉富集逐渐被重视。西南地区是我国典型地质高背景区, 该地区碳酸盐岩广泛分布, 喀斯特地貌和石漠化现象普遍存在, 碳酸盐岩特殊的风化成土过程中大量的母质溶解流失, 残余的 Fe、Mn、Al 等元素形成吸附能力强的次生矿物, 导致风化土壤中镉等重金属元素的富集。由于耕地面积有限, 富镉土壤常被用于耕作, 具有一定的生态环境风险。因此, 研究典型喀斯特地质高背景区土壤镉的污染特征与生物活性, 可为区域土壤镉污染风险防控和土地安全利用提供科学依据。基于此, 本研究选择贵州省罗甸县典型喀斯特地质高背景区为研究区, 重点开展了对土壤镉富集特征和活性的研究。

结果表明, 研究区岩石以石灰岩为主, 镉含量 (0.36~1.02 mg/kg) 高于中国东部碳酸盐岩镉背景值 (0.13 mg/kg), 其自然风化导致土壤中镉的富集

(4.75~14.1 mg/kg), 显著高于我国土壤环境背景值 (0.097 mg/kg) 和农用地土壤污染风险筛选值 (0.6 mg/kg, $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$) 和管制值 (3.0 mg/kg, $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$); 土壤中镉的地累积指数变化范围为 4.98~6.55, 达到强污染水平以上, 具有极高的潜在风险。0.01 M CaCl_2 提取态的镉含量为 0.001~0.31 mg/kg, 提取率 0.02%~3.55%; 由于研究区土壤 pH 较高 (5.79~7.59), 生物可直接利用部分占比较低。DTPA 溶液可模拟作物分泌物对金属的活化、络合作用, 土壤 DTPA 提取态镉的含量范围为 0.45~3.67 mg/kg, 提取率为 7.0%~36.9% (平均值 21.5%), 说明潜在的生物有效态占比较高。由此可见, 研究区碳酸盐岩风化土壤中镉的普遍富集, 受 pH 影响, 镉生物活性较低, 可能不易于被农作物吸收; 然而, 在人为活动 (如土地利用方式、施肥方式等) 的作用下, 镉的形态特征可能发生变化, 从而改变土壤中镉的生物活性和迁移性, 因此, 将来有必要开展喀斯特地质高背景区土壤镉活性变化机制的研究。

基金项目: 贵州省科学技术基金 (黔科合基础[2018]1177)

第一作者简介: 陈梓杰 (1996-), 硕士, 研究方向: 土壤重金属污染及其环境效应研究. E-mail: 291655438@qq.com

*通信作者简介: 刘意章 (1986-), 副研究员, 研究方向: 土壤环境地球化学研究. E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

施氏矿物固定五价锑的微观反应机理研究

单君, 何孟常*

北京师范大学环境学院/水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875

施氏矿物是酸性矿山废水环境中常见的次生铁羟基硫酸盐矿物。施氏矿物的结晶性较差, 具有较大的比表面积和独特的孔道结构, 使它对于重金属阳离子和含氧阴离子污染物均具有很强的去除能力, 因此也常用于工业去除领域的吸附剂。锑 (Sb) 在表层环境中以氧化态的五价锑 (Sb(V)) 为主, 施氏矿物对 Sb(V) 的吸附会影响其在环境中的迁移转化行为和生物有效性。本研究采用透析法合成的施氏矿物, 研究了施氏矿物对 Sb(V) 的吸附能力, 发现酸性条件更有利于 Sb(V) 的吸附, 在 pH 3.0 和 pH 9.0 条件下的最大吸附量分别达到 235.63 mg/g 和 153.57 mg/g, 远高于针铁矿、水铁矿以及一些高效的 Sb(V) 工业去除吸附剂材料。Sb(V) 主要以内源络合物的方式存在于施氏矿物表面/孔道内。硫酸根的阴离子置换作用仅在低负载量时起到主要作用, 而施氏矿物对 Sb(V) 强大的吸附能力主要来源于表面/孔道-OH 引起的配体交换反应。同步辐射拓展边吸收光谱 (EXAFS) 结论表明, Sb(V) 主要以双齿单核共边络合物的形态结合于施氏矿物中, 但 Sb-Fe 配位数明显大于 1。本研究详细讨论了施氏矿物的微观结构和主要吸附位点类型, 认为施氏矿物的主要

暴露晶面 {100} 面和孔道内都具有类似的反应位点: FeO 八面体链条中由于邻位铁原子缺失而产生的 $>Fe(OH)^{-1/2}$ 反应位点。Sb(V) 在此反应位点可生成双齿单核共边络合物 (E) 和双齿双核共角络合物 (C) 两种表面络合产物。DFT 计算结果表明 E 和 C 两种络合方式的吸附能接近, 理论上可同时生成, 但 C 型表面络合物具有脱羟基的趋势, 可以陷入 FeO 八面体链条中, 形成四齿双核共边络合物 (IN) 结合到施氏矿物的骨架结构中。无论是在表面还是孔道结构中, IN 型络合产物都具有最大的吸附能, 是最稳定的络合形态。因此, C 型络合物可以看做 IN 型络合物的非稳态前驱体。IN 型络合物 Sb-Fe 配位数为 2, 符合 EXAFS 结论中 Sb-Fe 配位数偏高的结论。无论是哪种络合形态, 在孔道内的吸附能都比在 {100} 表面的吸附能大一个数量级, 说明 Sb(V) 的吸附优先发生在孔道内部。CD-MUSIC 模型拟合结果表明 Sb(V) 以形成 E 型络合物为主, C (IN) 型络合物为辅, 且 C (IN) 型络合物占比随 pH 升高而增加。因此, 即使在碱性条件下, Sb(V) 依然可以稳定吸附在施氏矿物结构中, 对施氏矿物的结构起到强烈的稳定作用。

基金项目: 大型锑矿区流域尺度锑污染过程、效应与调控 (42030706)

第一作者简介: 单君 (1990-), 博士研究生, 研究方向: 环境污染化学. E-mail: shanjun_az@163.com

*通信作者简介: 何孟常 (1963-), 教授、博士生导师, 研究方向: 环境污染化学、环境地球化学. E-mail: hmc@bnu.edu.cn

· 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 ·

成都城市湖泊表层沉积物重金属含量 及空间分布特征

朱英海¹, 施泽明^{1,2*}, 王新宇¹

1. 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059;

2. 地学核技术四川省重点实验室, 成都 610059

近年来, 现代城市的不透水面(如街道、屋顶等)越来越多(杨静等, 2018), 在带来交通便捷与城市美观的同时, 也在不断产生着新的环境问题。以往城市发展产生的重金属扩散分布相对较广, 消纳介质较多。因城市不透水面的阻碍, 各种重金属在迁移过程中不再会大量滞留在土壤中, 而会随着暴雨的冲刷被轻易带入地表径流, 最后进入城市湖泊中随水体悬浮颗粒沉积下来, 表现出一定的富集规律。因此, 研究城市湖泊表层沉积物中重金属的含量及空间分布特征就显得尤为重要。

研究区选自成都市典型城市湖泊, 该湖泊主要承担着当地城镇饮用水源地和农田灌溉的功能, 因此保证其生态风险安全非常重要。采集湖泊表层沉积物样品, 对样品中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等七种重金属元素的含量和富集程度进行分析。结果表明, As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的最大值分别为成都经济区表层土壤背景值的 2.38、19.49、0.95、2.64、1.41、1.42、1.25 和 2.51 倍, 其中 As 的最低含量要高于该背景值, Cd、Cu、Ni、Zn 的平均含量高于该背景值。相较于长江水系沉积物背景值(朱青青等, 2012), Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 五种重金属元素平均含量要高于长江水系沉积物背景值, As 和 Cd 最低值也要高于该背景值。整体来看,

该城市湖泊表层沉积物中 As 和 Cd 的潜在生态风险最高, Cu、Ni、Pb、Zn 也是威胁到湖泊生态安全的潜在污染物。

上述重金属元素的变异系数从大到小依次为: $Cd > Cu > Zn > Ni = Pb > Cr > As > 0$ 。其中 Cd 的变异系数大于 0.5, 表明龙泉湖表层沉积物中 Cd 的空间变化显著, 有着明显的局部聚合, 其次为 Cu。重金属元素的空间分布显示, 表层沉积物中某些重金属元素存在部分相似的分布规律。As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 含量在湖泊出水口表现出最低值, Cd、Cu、Pb、Zn 在入水口处含量均较低, 而 Cr、Ni 在入水口处含量较高。此外, As、Cd、Cr、Cu、Zn、Pb 含量在湖泊东南部呈现高值区域。而该湖泊东南部有大量村落和人口密集的城镇, 虽多年前对湖泊周边居民进行搬迁, 但相距最近的城镇依然在朝湖泊方向建设发展, 人为影响依然存在。

考虑到该湖泊作为当地重要的饮用水源地和农业用水取水地, 以及表现出的湖泊表层沉积物部分重金属超标情况和空间分布特点。笔者建议, 有关部门应继续加大对该湖泊的生态保护力度, 并适当减少或关停湖体周边部分对湖泊影响较大的建设工作。尤其是该湖东南部的建设工作应着重审查, 减少人类活动带来的影响。

基金项目: 中国地质调查局项目“成都龙泉山城市森林公园多要素地质调查”(WT[2020]-033)

第一作者简介: 朱英海(1994-), 博士研究生, 研究方向: 环境地球化学研究. Email: 1026808165@qq.com

*通信作者简介: 施泽明(1968-), 教授, 研究方向: 环境地球化学、矿床地球化学研究. Email: shizm@cdut.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

黑色岩系风化过程的镉同位素分馏及其环境指示意义

卢卓, 朱建明, 许浩朋, 常慧

中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

黑色岩系是地球表面有毒有害重金属元素富集的重要储库之一, 而风化过程是联系固体地球岩石圈与水圈之间重金属元素生物地球化学循环的重要环节。黑色岩系风化会释放如镉(Cd)等的重金属元素进入河水和土壤, 导致环境的污染并对人体健康造成潜在的危害。为了查明黑色岩系风化过程中 Cd 同位素的地球化学行为, 我们系统地采集了湖北省恩施沙地和渔塘坝地区的两个黑色岩系风化剖面。沙地和渔塘坝新鲜岩石中的 Cd 含量极高, 中位值分别达到 110 $\mu\text{g/g}$ 和 26.4 $\mu\text{g/g}$, 远超上地壳的均值 0.09 $\mu\text{g/g}$ (Rudnick and Gao, 2003)。两地新鲜岩石的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围是 -0.06 ‰ 到 0.76 ‰, 中位值分别为 0.11 ‰ 和 0.17 ‰, 略高于硅酸盐地球值 (Bulk Silicate Earth, BSE) $-0.04 \pm 0.02 \text{‰}$ (Schmitt et al., 2009) 和上地壳预估值 $-0.04 \pm 0.09 \text{‰}$ (Lu et al., 2021)。新鲜页岩的镉同位素组成主要反映了页岩形成时水体的沉积环境信息。

在渔塘坝半封闭的风化剖面中, 弱风化样品的 Cd 含量均值为 5.61 $\mu\text{g/g}$, 中位值为 2.96 $\mu\text{g/g}$ ($n=24$), $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 均值为 $0.11 \pm 0.20 \text{‰}$ (1SD, $n=24$),

中位值为 0.09 ‰; 而强风化样品的 Cd 含量均值 0.97 $\mu\text{g/g}$, 中位值为 0.74 $\mu\text{g/g}$ ($n=24$), 其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 均值则为 $-0.31 \pm 0.23 \text{‰}$ (1SD, $n=24$), 中位值为 -0.29‰ 。从新鲜、弱风化和强风化样品中可以观察到 Cd/Ti 变化趋势与 Cd 含量变化一致, 呈现出逐级递减的趋势。随着风化强度的增加, 风化产物中出现了 Cd 元素的明显亏损, Cd 同位素组成则显示出显著变轻的特征。也就是说, 黑色岩系风化过程中倾向于流失重 Cd 同位素, 残余物中相对富集轻 Cd 同位素。渔塘坝风化剖面顶层土壤中 Cd 含量和 Cd/Ti 相较于新鲜岩石都低于两个数量级, 同时也低于强风化样品, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化 -0.86‰ 到 -0.15‰ , 表明极端风化条件下可以出现极负的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值。综上分析, 黑色岩系风化过程中会释放大量的 Cd 进入地表河流或地下水, 造成潜在的环境污染; 而应用 Cd 同位素进行 Cd 污染源示踪时, 须考虑原地新鲜岩石及其风化产物的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围, 极负 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值的出现并不意味着人为 Cd 源的存在, 具体案例需具体分析。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41673017, U1612441)

第一作者简介: 卢卓 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: luzhuo@cugb.edu.cn.

*通信作者简介: 朱建明 (1969-), 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

典型重金属污染区镉、铅源解析和环境归趋 —以中国赫章铅锌矿区为例

常慧, 朱建明*, 许浩朋, 郑志斌,

中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

镉(Cd)和铅(Pb)均是人体非必需的微量元素,也是全球公认的有毒有害元素。然而,化石燃料燃烧、金属矿产资源开采和冶炼等人为活动已经向环境中释放了大量的有害元素。更为严重的是,我国表层土壤 Cd 和 Pb 含量呈现上升趋势,这种现象已引起了相关部分的警觉,越来越多的学者开始关注重金属的来源和迁移途径。早在 20 世纪 80 年代,由于铅同位素组成取决于源区初始铅、铀和放射性 U/Th 衰变反应时间,基本不受后期所经历的地球化学过程影响而可以更好地记录来源信息,铅同位素广泛应用于污染来源的示踪。近年来镉同位素也日益成为污染来源示踪的重要工具,其原理主要是利用蒸发/冷凝过程及其相关工业生产过程中不同产物的 Cd 同位素组成差异较大,这为指示环境中 Cd 来源提供了可能。贵州赫章是我国 20 世纪土法炼锌活动密集,冶炼过程无任何环保措施的地区,遗留了较为严重的环境问题。近年来赫章部分地区在新的环保政策下,又重新开始进行铅锌矿冶炼,亟需明确赫章镉的来源和再分布,为进一步的环境防治提供依据。

本研究分析了赫章冶炼区铅锌矿砂、矿渣、岩石、

土壤和化肥 Pb 和 Cd 同位素组成。结果表明,赫章铅锌矿区土壤 Pb 含量变化范围为 0.750~3174 mg/kg,均值为 511.6 ± 447.3 (SD) mg/kg,超过 90%土壤样品 Pb 含量超过 100.0mg/kg,远超中国环境健康标准 35.00mg/kg。土壤 Cd 含量整体变化范围是 0.280~44.93mg/kg,均值为 9.78mg/kg,也远远超过该地区背景值 0.29mg/kg。Pb 同位素分析结果显示赫章地区土壤 $^{206/207}\text{Pb}$ 整体变化范围为 1.170~1.299,铅锌矿砂 $^{206/207}\text{Pb}$ 和 $^{208/206}\text{Pb}$ 基本都在 1.177 和 2.105。 $^{206/207}\text{Pb}$ - $^{208/206}\text{Pb}$ 呈显著的负相关关系,几乎所有的样品都符合采矿和冶炼过程造成的污染和背景铅的二元混合模型,这表明污染土壤的 Pb 主要存在两个不同来源。Cd 同位素分析表明赫章铅锌矿砂 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 $-0.181\% \pm 0.05\%$,废渣 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 变化范围是 0.821%~1.137%,飞灰 Cd 同位素组成偏轻,这主要是受蒸发冷凝过程控制。赫章常用化肥 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 变化范围是 $-0.199\% \sim -0.289\%$ 。Cd 同位素混合模型也显示出赫章地区的土壤镉主要受铅锌矿砂、矿渣和降尘的影响。因此,我们可以初步判断赫章地区的土壤污染主要是受到原有铅锌矿冶炼活动的影响。

基金项目: 国家自然科学基金(41673017, U1612441)

第一作者简介: 常慧(1995-), 博士研究生, 研究方向: 环境与同位素地球化学. E-mail: changhui@cugb.edu.cn

*通信作者简介: 朱建明(1969-), 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

洞庭湖“四水”入湖段河床沉积物铅同位素 重金属污染源示踪

彭渤^{1,2*}, 江春霞^{1,2}, 邬思成^{1,2}, 李晓敏^{1,2}, 谢淑容³, 戴亚南^{1,2}

1. 湖南师范大学地理科学学院, 长沙 410081;

2. 湖南师范大学重金属污染机理与生态修复重点实验室, 长沙 410081;

3. 东华理工大学地球科学学院, 南昌 330013

本研究利用等离子质谱仪 (ICP-MS) 对洞庭湖湘、资、沅、澧“四水”入湖段河床沉积物全岩和 1M HCl 萃取样品进行铅同位素和微量元素分析。结果表明, (1) 湘江入湖沉积物与资江、沅江、澧水三河流入湖沉积物有明显不同的 Pb 分布特征和 Pb 同位素组成特征。湘江沉积物铅含量变化在 54.4~394 mg/kg 之间, 平均 163.8 mg/kg ($n = 30$), 达极高富集程度 (富集系数 $EF > 5.0$)。其铅同位素组成以富 Th-铅为特征, 且 Pb 同位素比值变化小, 如 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1833 \pm 0.0027$; 而其余三河流沉积物铅含量在 24.4~66.1 mg/kg 之间, 平均 33.4 mg/kg ($n = 80$), 为轻度富集 ($EF = 1.5\sim 2.0$)。其铅同位素组成复杂, Pb 同位素比值变化范围大, 如 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1846 \pm 0.014$ 。(2) 湘江沉积物 1M HCl 萃取液、残渣、全岩样品之铅同位素组成差别明显, 如 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值平均依次为 1.1740、1.1846、1.1776 ($n = 9$), 依次升高, 显示提取液铅为非放射成因铅, 而残渣态为放射成因铅, 显示人为源的活性铅被 1M HCl 提取。而其余三河流沉积物之 1M HCl 萃取液、残渣、全岩

样品之铅同位素组成则差别不明显, 如沅江沉积物 1M HCl 萃取液、残渣、全岩样品的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值平均依次为 1.1914、1.1861、1.1900 ($n = 20$), 显示岩石风化的自然源铅被 1M HCl 提取的特征。(3) 湘江沉积物铅同位素比值明显线性相关 ($r^2 > 0.78$), 而其余河流沉积物则不然。

铅同位素示踪分析表明, 湘江沉积物的铅为采矿冶炼等工业活动排放的矿石铅、燃煤排放的铅、花岗岩风化带入的铅组成, 且矿石铅 (人为源) 占比高 ($> 60\%$), 使得沉积物具有二元混合的铅同位素组成特征。而其余三河流的铅不但人为源铅为多源铅, 包括矿石铅、燃煤铅、柴油铅, 而且风化作用带入的岩石铅也为多源铅, 既有上游板岩、砂岩风化带入的铅, 还有黑色页岩风化带入的铅。但总体人为源铅的占比不高 ($< 45\%$), 使得沉积物的铅显示明显的多源混合特征。

因此, 河流沉积物铅同位素组成是流域不同地质背景、不同类型和不同强度人为作用的反映。总结不同自然和人为作用背景河流沉积物的铅同位素地球化学特征具有重要的意义。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

乌兹别克斯坦阿姆河流域地表水体水化学特征、微量元素来源和风险评估

占水娥^{1,2}, 吴敬禄^{1,2}, 金苗^{1,2}, 章宏亮^{1,2}

1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

乌兹别克斯坦位于中亚干旱腹地, 由于气候变暖和人类活动加剧, 该国水资源短缺问题日益突出(丁超, 2019)。阿姆河作为乌兹别克斯坦最重要的河流, 是维护区域生态环境和经济发展的重要环节。然而, 由于大量兴建水利工程和过度灌溉, 阿姆河流域的环境逐渐恶化, 并引发生态危机(Micklin, 2007; Schiermeier, 2001)。尤其是下游三角洲地区, 由于水量减少、水质恶化以及污染物排放, 该地区居民的健康状况急剧下降, 婴儿死亡率高、生长迟缓和高发病率变得更加普遍(Ataniyazova 等, 2001; Kaneko 等, 2003)。水环境问题也引起估计社会的广泛关注(Crosa 等, 2006; Tornqvist 等, 2011 年)。然而, 对该地区地表水的水化学及微量元素的相关研究很少, 这给乌兹别克斯坦的水资源管理带来了很大的不确定性。因此, 为了分析乌兹别克斯坦阿姆河流域地表水体水化学类型及重金属污染水平及其污染程度, 本研究在阿姆河三角洲和泽拉夫尚河中下游地区共采集 55 个地表水样品, 并监测其主要离子和微量元素含量。运用多种统计分析及评价方法, 确定地表水的水化学特征、微量元素来源及污

染风险水平。结果表明, 阿姆河三角洲地表水体中 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^{-} 、 NO_3^{-} -N 的平均浓度分别为 152、39.36、374、1442、1714、1508、175、1.43 mg/L; 微量元素 Cu、Zn、Mn、Cd、Cr、Co、Ni、Pb、Hg、As 浓度分别为 1.91、22.55、54.67、0.06、1.03、0.39、0.98、0.27、0.03、5.55 $\mu\text{g/L}$, 均高于泽拉夫尚河地区。研究区地表水体水化学类型主要有三类, 第 I 类型为 HCO_3 -Ca 型, 受岩石风化和大气降水共同控制, 采集于泽拉夫尚河近出山口区的河水; 第 II 类型为 SO_4 -Ca-Mg 型, 主要受岩石风化控制, 分布于河流的中下游区; 第 III 类型为 Cl-Ca-Mg 和 Cl-Na 型, 主要分布于河流末端区和城镇排污口。其中, 第 III 类型水体各微量元素平均浓度总体较高, 而第 I 类型水体微量元素浓度最低。主成分分析表明, 研究区地表水中的 Pb 和 Cd 可能主要来自工业活动, NO_3 -N、Zn、Ni、Hg 和 Mn 主要来自于农药和化肥的大量使用, 而 Cu、Cr、As 和 Co 则由自然和人为混合源控制。水质和健康风险评估结果显示, 不适合饮用和风险较高的水体主要分布于威海前海岸线及排污口附近。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

汞同位素解析青藏高原植被-土壤系统中汞的来源、传递与累积过程

王训*, 袁巍, 冯新斌

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

青藏高原作为全球重要的生态屏障,也是对全球气候环境变化响应最敏感的地区之一,其生态环境变化是当前地学研究的重要前沿之一。汞是联合国缔约并严格管控的全球污染物,近年来汞在我国青藏高原,这一北半球大气最洁净的地区的累积引起了全球环境研究领域的高度关注。本研究应用汞稳定同位素,系统分析了青藏高原高山森林、冰川退缩区、季节性冻土区域与永冻土区域,汞在植被-土壤-大气多界面系统中汞的来源、传递与累积过程。我们的结果表明:

(1) 由植被吸收大气零价汞导致的凋落物汞沉降是山地森林土壤汞的主要来源,而不是传统通量观测的大气湿沉降汞,高海拔“冷阱”相关的降雨与温度通过控制植被凋落物的生物量间接影响土壤汞的累积。

(2) 除了凋落物汞沉降与大气零价汞直接沉降外,还存在新的一种大气零价汞沉降方式,穿透雨穿透林冠时使得植被残体中的汞淋溶或以小颗粒物形式进入雨水中,即穿透雨中也包含了大量的零价汞干沉降的来源,这一新发现扩展了传统观点认为穿透雨的汞主要是来自于大气二价汞沉降的认识。

(3) 全球变暖可显著改变冰冻圈汞的源汇关系,退缩区可能成为重要的汞汇区;但在永冻土区域,先前库存在永冻土的汞再释放,在土壤-植被系统中的再循环是汞在该区域的关键过程。

我们的研究工作阐明了气候与植被格局是驱动青藏高原汞传递与累积的核心要素,这为未来进一步认识全球变化对青藏高原的生态环境的影响,特别是如汞之类的全球污染物的环境健康效应,提供了基础认识与理论基础。

· 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 ·

生物炭对重金属 Cd 的阻控及其它施用性能的长效影响

程红光

中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

近年来, 生物炭在农业土壤改良、污染物治理等方面应用及其影响机理受到国内外学者的关注。然而, 生物炭进入环境后, 可能在生物、非生物过程中被降解、氧化, 从而影响到生物炭的环境功效。这种老化过程对生物炭性质的改变及其环境功效的促进或者降低机制如何, 亟待研究解决。研究通过对新鲜生物炭和老化(十年)生物炭性质的测定及其在重金属治理、土壤矿化与农药周转等方面研究, 发现相比新鲜生物炭, 田间自然老化明显降低了生物炭 pH 值、电导率、阳离子交换容量与比表面积, 增加了表面负电荷负载。对比新鲜生物炭和老化生物炭对植物提取重金属 Cd 的阻控发现, 相比空白对照处理, 生物炭添加明显降低了植物对重金属 Cd 的提取。但相比新鲜生物炭, 老化生物炭对植物提取重金属 Cd 的阻控效果显著降低。对比新、老生物炭性质以及对重金属 Cd 的吸附实验以及重金属 Cd 在土壤中的形态组成结果发现, 老化导致生物炭对重金属 Cd 的吸附能力降低是造成对老化生物炭对植物提取重金属 Cd 阻控效果降低的主要原因。同时, 利用不同组成 ^{14}C 标定技术发现生

物炭老化对土壤自身有机碳和植物分解有着不同的影响。老化降低了土壤自身有机碳的矿化却促进了植物残体碳的分解。显然, 碳同化作用和吸附作用在不同的碳源分解过程中发挥着作用。此外, 通过新老生物炭对农药的吸附, 下渗以及添加土壤后农药分解的观测实验发现: 生物炭老化降低了生物炭对农药的吸附能力, 从而导致农药进入植物和地下水中的农药增加, 有导致农产品质量和地下水污染的风险。但同时, 生物炭老化降低了对农药的吸附, 有利于表层土壤中农药的分解, 环境因生物炭使用抑制农药分解的状况。

生物炭老化导致生物炭性质发生变化, 进而导致生物炭在固碳、重金属治理和有机污染物治理等环境功效发生变化。研究表明, 生物炭老化在土壤固碳方面因不同机制主导存在不同的效应。但因其吸附能力的降低, 减缓了对重金属和农药的吸附, 在阻控植物对重金属提取和农药的阻控方面功效减缓。但相比空白对照, 老化生物炭依然有着一定的环境功效。因此, 生物炭老化部分降低生物炭的环境功效, 但相比空白处理, 十年尺度上依然有着显著功效。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

六角星型黄铁矿纳米片矿物团簇的合成及其对 Cr(VI) 的高效吸附与还原去除

聂信, 万泉*

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室/矿产资源综合利用工程技术研究中心, 贵阳 550081

Cr(VI) 在环境介质尤其是土壤和水体中广泛存在, 其迁移性、毒性、生物可利用性以及持久性显著高于无毒的 Cr(III)。因此, Cr(VI) 的高效去除与脱毒技术具有重要的环境意义。目前常用的 Cr(VI) 污染的消减技术主要包括吸附、膜过滤、离子交换、化学还原与沉淀、电化学还原、生物修复以及高级氧化/还原技术等。尽管人们做了大量的研究工作, 但单一的技术往往存在产生潜在的二次污染、高成本、耗时长、处理效率差等缺点。为了解决上述问题, 开发成本低、环境友好、处理效率高、且能同步吸附和原位还原 Cr(VI) 为无毒的 Cr(III) 的方法是一种有效的途径。

本研究通过简单的水热合成法制备了一系列六角星型的黄铁矿纳米片矿物团簇材料, 系统探讨了制备条件对所得材料形貌结构及性能的影响, 详细考察了溶液参数 (包括 pH 和温度等) 对所合成材料去除 Cr(VI) 的影响, 并研究了 Cr(VI) 的吸附及还原机制。结果表明, 通过加入氟离子作为形貌引导剂, 可以合成单分散的六角星型黄铁矿纳米片矿物团簇材料, 其主要由黄铁矿纳米片沿六个正交的三维空间直角坐

标方向定向生长而成; 而在没有氟离子的体系中, 所得材料主要为黄铁矿微球。氟离子的加入可有效降低黄铁矿的结晶温度, 促进黄铁矿晶体的成核与生长。与黄铁矿微球相比, 六角星型的黄铁矿纳米片矿物团簇材料能快速吸附并还原 Cr(VI), 这主要归因于六角星型的黄铁矿纳米片矿物团簇材料更高的比表面积 (促进 Cr(VI) 吸附) 和释放的更多的溶解态的 Fe(II) (促进 Cr(VI) 还原)。Cr(VI) 的去除速率随溶液初始 pH 的升高而显著降低, 这是由于升高溶液初始 pH 会使得黄铁矿表面所带负电量升高, 使得黄铁矿与 Cr(VI) 之间的静电斥力增大, 进而降低 Cr(VI) 的吸附量。此外, 升高溶液初始 pH 会降低溶液中 Fe(II) 的溶解度, 使得 Cr(VI) 的还原速率下降。升高溶液温度使得溶液中 Fe(II) 浓度升高, 进一步提高 Cr(VI) 的去除速率。六角星型的黄铁矿纳米片矿物团簇材料对 Cr(VI) 的高效去除具有良好的循环稳定性, 且使用过程中不会发生团聚现象。我们的研究成果提供了一种稳定的、易制备的黄铁矿纳米材料, 并为 Cr(VI) 的高效去除提供了一种可靠的技术方法。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB41000000), 国家自然科学基金项目 (41902041, 41872046, 41173074), 贵州省自然科学基金 (黔科合基础[2020]1Z039, [2018]1172), 矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金 (201602)

第一作者简介: 聂信 (1986-), 博士, 助理研究员, 主要从事环境矿物学及纳米地球化学领域研究, E-mail: niexin2004@163.com

*通讯作者简介: 万泉 (1971-), 博士, 研究员, 主要从事纳米地球科学、矿物学、实验地球化学领域研究, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

Mass-independent fractionation of mercury isotopes during photoreduction of soot particle bound Hg(II)

HUANG Qiang¹, HE Xiao-shuai², HUANG Wei-lin², John R. Reinfelder^{2*}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswick 08901, United States

Soot and mercury (Hg) are two notorious air pollutants, and the fate and transport of Hg may be affected by soot at various scales in the environment as soot may be both a carrier and a reactant for active Hg species. This study was designed to quantify photoreduction of Hg(II) in the presence of soot and the associated Hg isotope fractionation under both atmospheric aerosol and aqueous conditions (water-saturated). Photoreduction experiments were conducted with diesel soot particulate matter under controlled temperature and relative humidity (RH) conditions using a flow-through semi-batch reactor system. Mass-dependent fractionation resulted in the enrichment of heavier Hg isotopes in the remaining Hg(II) with enrichment factors ($\epsilon^{202}\text{Hg}$) of $1.48\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ ($\pm 2\text{SD}$) to $1.75\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ for aerosol phase reactions (RH 28%~68%) and from $1.26\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$ to $1.50\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ for aqueous phase reactions. Positive odd

mass-independent fractionation (MIF) was observed in aqueous phase reactions resulting in $\Delta^{199}\text{Hg}$ values for reactant Hg(II) as high as 5.29‰ , but negative odd-MIF occurred in aerosol phase reactions in which $\Delta^{199}\text{Hg}$ values of reactant Hg(II) varied from -1.02‰ to 0. The average ratio of $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ (1.1) indicated that under all conditions MIF was dominated by magnetic isotope effects (MIE) during photoreduction of Hg(II). Increasing RH resulted in higher reduction rates, but lower extents of negative MIF in the aerosol phase experiments, suggesting that reduction of soot particle-bound Hg(II) was responsible for the observed negative odd-MIF. Our results suggest that mass independent Hg isotope fractionation during Hg(II) photoreduction varies with soot aerosol water content and that Hg stable isotope ratios may be used to understand the transformational histories of aerosol-bound Hg(II) in the environment.

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

Occurrence, chemical speciation and sources of toxic metal (loid)s in road dust from a mega city (Nanjing) in China

WANG Xiao-yu, LIU En-feng*

College of Geography and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250358

Potential toxic metal(loid)s in road dust are major concern in relation to urban environmental quality. Identifying pollution hotspots and sources of metals is an essential prerequisite for pollution control and management. Additionally, the chemical speciation of metals may also closely relate to the pollution level and source, but it was poorly understood. Herein, the concentrations, pollution, chemical speciation and sources of metals in road dust from the highly urbanized areas of Nanjing were studied. Spatial occurrences and sources of metals were explored using geostatistics, principal component analysis (PCA) and local Moran's index. Metal chemical speciation was determined following an optimized BCR (proposed by the European Community Bureau of Reference) sequential extraction procedure to explore the variations of metal chemical speciation with the pollution levels and sources.

The contamination factor (CF) results showed that Co was mainly natural in origin, while the other metals were polluted, with average CFs ranging from 1.4 to 11.0 as follows: Hg > Mo > Cd > Cu > Pb > Zn > As, indicating moderate to very high contamination. As the

typical pollutants, Pb was mostly associated with reducible phase, Cd and Zn were mainly present in acid-soluble phase, Cu was mostly concentrated in oxidizable phase. Anthropogenic Cd, Cu, Pb and Zn were mostly associated with the potential mobile phases but also with the residual phase in the road dust of Nanjing, causing 1.4 to 3.0-fold increase in the mobility. Except for Co and Hg, the other metals were heavily loaded on PC1, which explained 44.72% of the total variance. Combining the statistical results and distributions of potential sources, we deduced that industrial emissions dominated the spatial patterns of all polluted metals in road dust, which showed high levels in the northern parts of the study region and generally decreasing levels southwards. Moreover, Cd, Pb and Zn in the south-central area displayed hotspots, related to traffic sources. Whereas, the chemical percentages of each metal showed relatively narrow spatial variations and were not statistically correlated with the pollution levels ($p = 0.05$). Comparing with similar studies, no regular patterns existed in chemical percentages for each metal in road dust polluted by the traffic and/or both the industrial and traffic sources.

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

工业城市不同等级道路灰尘中重金属的生物可给性及风险评估

韩桥^{1,2}, 李社红¹, 王明仕^{2*}

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550000;

2. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000

道路灰尘是一种由不同粒径颗粒组成的、广泛存在、成分复杂的可移动基质 (Han et al., 2008), 主要由天然颗粒和人为颗粒组成 (Lau et al., 2005)。道路灰尘可以吸收土壤、大气和降雨中的污染物 (Padoan et al., 2008)。同时, 道路灰尘中的污染物也可以通过雨水重新释放到水体、土壤中, 或通过跳跃、蠕动、悬浮等方式迁移进入大气环境 (Zhang et al., 2018)。道路灰尘逐渐成为城市污染物的“源”和“汇”, 是反映城市环境状况的重要媒介。

目前, 重金属对环境及人体造成的危害评价主要是基于重金属的总含量, 如: 富集因子、地累积指数、潜在生态风险评价及健康风险评价。虽然基于重金属总量的污染源解析结果非常可靠, 但是当其用于确定和管理重金属污染的风险区域和污染物的优先次序时, 它可能会提供错误的信息 (Gao et al., 2018)。因为, 重金属进入人体后并不能被完全吸收, 而基于总量的评价方法可能会高估或低估了其带来的风险 (Hong et al., 2016)。事实上, 摄入重金属的实际健康风险在很大程度上取决于人体能够吸收的部分, 即

生物可给性 (Gu et al., 2018)。研究表明, 颗粒物一旦进入人体, 附着在上面的重金属很容易被释放到肺液、胃液和肠液中, 进而被人体吸收 (Kastury et al., 2017)。因此, 在对颗粒物污染进行健康风险评估时, 需要认真考虑颗粒物中重金属在人体组织中的毒性作用。

本研究以中国中部工业城市—安阳市为研究对象, 分析不同等级道路 (快速路、主干道和次干道) 灰尘中重金属含量、生物可给性和健康风险评价差异。结果如下: 1) 安阳市工业区所有道路重金属含量均高于非工业区。其中, Mn、Pb、V 和 Zn 的含量分别高 51%、48%、37%和 36%; 2) 不同等级道路灰尘中重金属在模拟肺液、胃液和肠液阶段的生物可给性差异显著。As 在模拟肺液阶段的生物可给性最高, Zn 在模拟胃液阶段的生物可给性最高, Mn 在模拟肠液阶段的生物可给性最高; 3) 基于重金属模拟肺液和肠液阶段的生物可给性的各级道路灰尘对成人和儿童造成的致癌和非致癌健康风险均低于安全阈值。

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (16A170001)

第一作者简介: 韩桥 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 环境地球化学 E-mail: hanqiao@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: mingshiwang@hpu.deu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

铁基纳米材料的微观结构对砷酸根去除机制的影响

刘爱荣^{1,2*}, 刘静^{1,2}, 张伟贤^{1,2}

1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

铁基纳米尤其是纳米零价铁材料(nZVI)是目前应用最广泛的环境纳米材料之一, 其独特的核-壳结构赋予其优异的性能, 非常适用于水体中重金属污染物, 尤其是类重金属砷 As(V)污物的治理和修复。已有的研究表明, 核壳结构的 nZVI 与水溶液中的砷反应后, 在核壳结构界面处形成以单质砷或者砷-铁化物的形式存在的砷元素层。我们认为, 核-壳微观结构产生的化学势梯度是砷吸附、扩散、在界面处还原累积的最终驱动力。原子尺度的 nZVI 微观结构表征表明, 核壳结构尤其是壳层具有非常丰富的结构信息, 壳层中的铁氧化物的价态

从壳层最外层到核-壳结构界面呈现梯度分布, 即从 Fe(III)过渡到 Fe(III)/Fe(II)共存, 靠近零价铁核处, 壳层中的铁氧化物主要是以 Fe(II)的形态存在。nZVI 与水溶液中的 As(III)后, 反应产物与 As 元素的分布与壳层结构的深度有关系, 最外层是以 As(V)的形式存在, 靠近核-壳结构界面主要以 As(0)的形式存在, 也含有少量的 As(V)、As(III)。砷元素以不同的形态存在进一步证明了纳米零价铁的壳层结构对于污染物的去除机理具有决定作用。该研究从原子层次上解释了 nZVI-As(V)的反应机理。

· 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 ·

特殊场地土壤中重金属环境行为及生物有效性

刘晓东^{1*}, 李焯玲¹, 王诗雨¹, 张慧君¹, 朱勇兵², 赵三平²

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026;

2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205

出于国防发展的需要, 我国建设有大量的靶场、训练场和弹药销毁场, 长期的射击训练和弹药销毁等活动可能会造成土壤中 Pb、Sb 等重金属含量的升高。但目前针对于这一特殊场地的污染评估和研究还非常少。为了查明我国靶场的重金属污染水平, 探究 Pb 在不同类型军事场地土壤中的环境行为, 探索能预测靶场土壤生物有效性的可靠方法, 我们对处于不同气候带的多个特殊场地开展了野外调查, 重点对土壤中 Pb 的环境行为及生物有效性开展了研究。结果发现,

所调查场地土壤中 Pb 的浓度显著升高, Pb 污染较为严重, 并且在不同类型的土壤中含 Pb 矿物有明显差异。采用体外胃肠模拟和体内小鼠动物模型分别测定 Pb 的生物可利用性和相对生物有效性, 探讨了体外方法对特殊场地土壤中 Pb 生物有效性的适用性。结果发现不同场地土壤中 Pb 相对生物有效性 (Pb RBA) 有所差异, 特别是靶场土壤中 Pb 具有较高的迁移性和生物利用性, 对周围环境和人体健康具有潜在的毒性, 有必要采取措施对其进行适当的处理或者回收。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

Supergene enrichment and health effects of arsenic in Tibet Plateau

LI She-hong, XUE Li-li, ZHANG Yin-feng, WANG Ming-guo,
WANG Hui, ZHAO Zhen-jie

State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081

Groundwater in sedimentary deposits in southwest China, South and Southeast Asia down gradient from the Tibetan plateau displays elevated As concentrations on a regional scale. However, it was unclear for that in Tibetan plateau which was the source area. Our recent research shows that As enriched too in the stream water of Singe Tsangpo (upstream of the Indus River) and Yarlung Tsangpo (upstream of the Brahmaputra River) in Tibet. The average arsenic concentrations in stream water were $58.4 \pm 69.9 \mu\text{g/L}$ ($n=39$, range 2.4-252.2 $\mu\text{g/L}$) for Singe Tsangpo and $10.8 \pm 16.9 \mu\text{g/L}$ ($n=30$, range 2.0-83.2 $\mu\text{g/L}$) for Yarlung Tsangpo. Hot spring and alkaline salt lake water displayed very high As levels, reaching maximum values of 5 985 $\mu\text{g/L}$ and 10 626 $\mu\text{g/L}$ As, respectively. The positive correlation between [As] and [Na]+[K] in stream water indicates that these surface water arsenic enrichments may be linked to the hot springs.

The investigation of As exposure sources and health effects on the local residents of Ngari rural area in Tibet was carried out since 2016. Samples of drinking water, food and biomarker including nail and hair were collected from 12 villages in this region. The average As concentration of drinking water (including stream water, well water, lake water, snow water and hot spring water) was $173.9 \pm 783.5 \mu\text{g/L}$ ($n=45$, range from 0.4 $\mu\text{g/L}$ to 5346.8 $\mu\text{g/L}$). The value for the

samples of dug well water which is the main drinking water for the residents was $59.4 \pm 74.2 \mu\text{g/L}$ ($n=36$, range from 0.4 $\mu\text{g/L}$ to 372.7 $\mu\text{g/L}$). Average As concentration in the highland barley which was the staple food for the local people was $0.30 \pm 0.64 \text{ mg/kg}$ (ranged from 0.01 mg/kg to 4.17 mg/kg). The percentage of drinking water and highland barley contributing to the average daily dose (ADD) exceeded 80% compared with other sources. Therefore, the drinking water and highland barley were the main sources of As exposure for the local residents. Arsenic concentrations of hair and nail samples ranged from 0.02 mg/kg to 103 mg/kg and from below detection limit to 118.80 mg/kg with average values of $1.74 \pm 7.00 \text{ mg/kg}$ and $2.63 \pm 8.45 \text{ mg/kg}$ respectively, which were higher than the accepted level (1.0 mg/kg for hair and 1.5 mg/kg for nail). Nail and hair As concentrations showed significant positive correlations with drinking water concentration and ADD. The preliminary epidemiological investigation revealed that endemic arsenism existed in Tibet for the symptoms of chronic arsenic poisoning such as keratosis in palms or depigmentation in the back of some local residents appeared. More detailed and widely epidemiological investigation on endemic arsenism and risk assessment of arsenic in the residents of Tibet need to do.

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

土壤中的人为源和地质源锑的迁移转化行为 及其差异: 锑同位素证据

廖杰, 李社红*, 宁增平*

中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550000

锑是一种在环境中广泛分布的元素。鉴于其毒性, 早在 1979 年锑就被美国环保局和欧盟列为优先控制污染物 (Filella et al., 2002)。近年对泥炭沼泽和北极冰芯的研究表明其是一个可长距离迁移的全球性污染物 (Shoty et al., 2005; Krachler et al., 2005)。

受自然风化过程和人类活动影响, 锑广泛分布于土壤中。通常土壤中锑的浓度较低, 在 1×10^{-6} 左右 (Ainsworth et al., 1990)。在锑矿化区, 由于富锑母岩的风化, 土壤中锑的含量会明显升高, 导致这些区域形成较高的锑背景值, 同时, 这些区域伴随的采矿及冶炼活动会进一步促进锑在土壤中的富集, 土壤中锑的浓度可以达到数千个 ppm (He et al., 2012)。进入土壤后, 通过金属氧化物、有机质、粘土矿物等组分发生的沉淀吸附形成稳定的含 Sb 物质是控制 Sb 迁移转化的最重要的自然过程 (Herath et al., 2017)。值得一提的, 绝大多数针对土壤中锑赋存形态和迁移转化行为的研究都围绕着矿山、冶炼厂、靶场等人为污染土壤展开, 极少有涉及自然形成土壤的研究, 自然形成土壤中锑的存在形式和迁移途径可能明显不同 (Filella, 2011; Filella et al., 2009), 另外, 几乎没有针对人为和地质源土壤剖面的对比研究, 而这种对比将有利于认识控制土壤中

人为源和自然源锑迁移转化的土壤学过程, 形成对环境中锑的生物地球化学循环更普遍的认识, 并有利于设计更合理的修复途径与方法 (Juillot et al., 2011; Weiss et al., 2008)。

近年来, 通过 MC-ICPMS 进行测定, 锑同位素的分析方法的分析精度与实用性得到不断优化 (Rouxel et al., 2003; Liu et al., 2020; Li et al., 2021)。不同地质及环境样品的锑同位素组成表明, 锑同位素具有在环境系统中示踪物质来源及迁移转化过程的潜力 (Wen et al., 2018)。这些过程也会在土壤系统中不断发生。

本研究首次对土壤剖面中的锑同位素组成进行了分析, 目的是通过测试贵州独山锑矿区临近冶炼厂和相对自然形成的两个土壤剖面中的锑同位素组成特征, 验证土壤剖面中的锑同位素分馏。并结合土壤的物理化学特征和锑的连续提取, 探讨土壤剖面中地质源和人为源锑迁移转化行为的差异。结果表明: 1) 土壤剖面中锑同位素发生显著的分馏; 2) 土壤中地质源和人为源锑的同位素组成特征存在显著差异; 3) 土壤剖面中地质成因锑的同位素分馏很大程度上受控于漫长的成土过程, 而人为源锑受时间尺度的限制几乎不发生同位素分馏。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

喀斯特地区农田土壤重金属地球化学基线厘定、来源解析、及居民健康风险评估——以贵州赫章为例

徐晓航^{*1}, 韩佳良^{1,2}, 梁隆超³

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学 北京 100049

3. 贵州师范大学化学材料学院 贵阳 550025

重金属具有高毒性、持久性、不可降解性、普遍存在且可以生物累积放大等特性。农田土壤中重金属不仅降低土壤质量而且会造成农作物累积,因此农田重金属累积已经成为一个全球性的挑战,引起了学者们的广泛关注 (Hu et al., 2020)。贵州赫章地处我国西南喀斯特地区的中心地带,喀斯特地区以较高的重金属背景值著称 (Yang et al., 2021)。频繁地采矿和冶炼活动加剧了该地区的土壤重金属的污染状况。为有效地采取管控和治理措施,系统地分析该地区污染特征,识别主要污染源,评估居民暴露风险显得尤为重要。

因此,本研究系统采集并分析了赫章县全域的农田土壤重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb 和 Zn) 含量,厘定了赫章地区农田土壤的地球化学基线值,基于地球化学基线分析该地区重金属污染特征及生态风险,多元统计分析和地质统计分析结合受体模型 (PMF, UNMIX, 和 PCA-APCS-MLR) 解析了该地区农田土壤重金属来源,利用 Monte-Carlo 模拟评估了该地区居民农田土壤重金属暴露的非致癌健康风险及致癌健康风险。

结果表明:该地区 Cd、Cr、Cu、Mn、Ni 和 Zn

的地球化学基线值高于贵州省的背景值,而 As、Pb 和 Sb 的值低于贵州省背景值,表明建立区域性的地球化学基线对于该地区农田土壤重金属研究的必要性。整体上,该地区 I_{geo} 结果表明整体上处于“未污染-中度污染”的范围,Nemerow 污染指数表明该地区整体介于“安全-重度污染”水平,该地区土壤 Cd、Pb 和 Sb 的潜在生态风险较高。源解析结果表明该地区 Pb、Zn 和 Sb 主要来自铅锌冶炼和水泥,Cu 和 Mn 主要来自农业活动,Cd 主要来自钢铁开采冶炼,Cr 主要来自成土母质,As 和 Sb 则主要来自煤矿开采、运输及燃烧过程。该地区居民健康暴露风险结果显示 As (6.43%儿童>1) 和 Pb (4.08%儿童>1) 具有较高的非致癌健康风险,致癌健康风险表明 As (儿童 99.97% $>10^{-6}$)、Cd (100 儿童 $>10^{-6}$)、Cr(99.5%儿童 $>10^{-6}$)和 Pb(64.1%儿童 $>10^{-6}$)存在着较高的致癌健康风险。尽管基于高背景的地球化学基线分析表明该地区的农田重金属污染水平不高,但是其居民致癌健康风险较高。未来,应基于主要排放源,及生物有效性开展该地区的农田重金属污染防控工作。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

PMF 结合 APCS-MLR 解析水系沉积物中金属来源

胡恭任*, 沈宸宇

华侨大学环境科学与工程系, 厦门 361021

重金属可经沉积物-水体等多个暴露途径, 对人体健康或生态系统产生直接或间接的危害或风险 (Ghrefat H and Yusuf N, 2003)。沉积物可以作为水环境中重金属的重要源和汇 (Chakraborty P, et al.2014), 外源重金属进入水体后, 仅有极少量以溶解态停留在水体中, 绝大部分则被沉积物所吸附和聚集沉淀, 这些重金属可能因水体环境条件的变化再次释放, 造成水体环境的“二次污染”(Wang S, et al. 2010)。城市化、工业化和农业集约化的快速发展, 导致排入到近郊流域水体中的金属不断增多。为了及时阻断污染源头, 制定有针对性的风险缓解措施, 准确识别和量化复杂环境内沉积物中金属的污染来源显得尤其重要。本文对厦门近郊流域水系表层沉积物中 14 个金属元素含量进行分析测定。综合运用因子分析, 聚类分析, 绝对主成分-多元线性回归 (APCS-MLR) 和正定矩阵因子分解法 (PMF) 等多种方法, 准确识别和定量解析污染源及贡献。近郊流域水系沉积物中大部分金属元素均有超过福建省土壤环境背景值, 各金属在不同区域 (许溪、芑溪、后溪和杏林湾) 分布存在差异, 平水期和丰水期的芑溪

区域样点的表层沉积物中 Cr、Cu、Zn 和 Cd 元素含量比其他区域的含量高, 其中, Cu 和 Cd 污染较为严重; 聚类分析和因子分析表明, 杏林湾近郊流域水系表层沉积物中金属污染来源较为复杂, 以人类活动排放为主。Ni、Cu、Zn 和 Pb 主要来源于采矿活动; Be、Rb、Th 和 U 均由自然源控制; Mo 和 Cr 主要来源于工业活动; Co、V、Sr 以海源为主; Cd 以农业生产影响为主。APCS-MLR 和 PMF 模型分析结果表明, 水系表层沉积物中金属污染来源受 5 种来源的共同影响, 人类活动排放的贡献率相对较高, 达到 52.57%, 其中采矿活动、工业生产和农业活动的相对贡献率分别为 17.72%、19.09%和 15.77%; 自然输入的贡献率为 47.43%, 其中自然源和海源的相对贡献率分别为 16.73%和 30.7%。

聚类分析, APCS-MLR 和 PMF 模型源解析结果都取得较好的效果, 分析结果能相互印证, 相互补充。APCS-MLR 模型能够较快且较为准确地进行定性和定量分析, PMF 模型更容易识别潜在污染源, 并更适用于有多个排放源污染的地区的污染源解析。PMF 模型解析结果更符合实际情况。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

富里酸存在下微藻对镍和锌的生物富集的差异

张高翔^{1,2}, 杨博轩², 邵鲁泽², 李非里^{2*}, 刘延年², 陈晓玲²

1. 丽水学院生态学院, 丽水 323000;

2. 浙江工业大学环境学院, 德清 313200

藻类作为食物链的初级生产者,对重金属的生物富集不容忽视,而地表水生态体系中普遍存在溶解性有机物,这使得藻类对重金属的生物富集机制变得复杂化,导致现有的水质预测模型难以准确预测重金属在地表水中的迁移转化行为。本文选用常见的绿藻蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*)作为实验藻,构建了富里酸 (Fulvic acid, FA)和镍 (Ni)/锌 (Zn)“微环境宇宙”,对比研究 Ni 和 Zn 在水-藻界面的迁移转化现象。FA 为 10 mg/L 和 20 mg/L 时,蛋白核小球藻对 Ni 的最大耐受浓度由 0.15 mmol/L 分别增加到 0.25 mmol/L 和 0.26 mmol/L,对 Zn 则由 0.55 mmol/L 分别增加至 0.62 mmol/L 和 0.68 mmol/L,表明 FA 的存在降低了 Ni 和 Zn 对藻的毒性。吸附动力学实验表明,二元体系下,蛋白核小球藻对 Ni 和 Zn 的吸附时间大约为 150 min 和 180 min,FA 的存在明显缩短了两者的吸附平衡时间,同时也大大降低了藻对 Ni 和 Zn 的富集量。吸附等温线实验表明,蛋白核小球藻对 Ni 的吸附更符合 Langumir 吸附等温线模型,而对 Zn 则更符合 Freundlich 吸附等温线模型,由此推测蛋白核小球藻对 Ni 的生物富集机制更

倾向于单层吸附,而对 Zn 的生物富集机制更倾向于多层吸附。采用自由金属离子浓度替换溶液中金属离子的平衡浓度后,FA 存在下 Ni 的吸附等温线与对照组的相重合,而 Zn 的吸附等温线仍远远低于相对应对照组,表明 FA 对 Zn 的生物富集影响更大,这可能与 Zn 在藻上发生多层吸附有关。利用 0.01 M EDTA 洗脱将生物积累的金属分离为吸附态和内化态,可发现 FA 更多地降低了藻对 Zn 的吸附量,也降低了藻对 Zn 的内化量,但却增加了藻对 Ni 的内化量。这表明,FA 对藻富集 Zn 和 Ni 有着不同的作用机制。对 Zn 而言,FA 不仅竞争溶液中的自由 Zn²⁺,同时竞争藻表面的吸附点位,因此同时降低了 Zn 在藻中的吸附量和内化量;对 Ni 而言,FA 竞争溶液中的自由 Ni²⁺,降低藻对 Ni 的吸附量,同时与 Ni 形成了更稳定的络合物 Ni-FA,以亲脂络合物的形式实现跨膜转运,因此增加了藻对 Ni 的内化量。Ni 的跨膜转运可能与 Ni 的较小离子半径和水化半径有关。因此,要提高水质模型预测重金属-藻界面的生态风险评估的准确性,还应考虑金属离子自身的离子特性及其与溶解性有机质间的络合作用。

基金项目: 淡水微藻-重金属-DOM 三元配合物形成机制及其模型构建 (批准号: 41977150)

第一作者简介: 张高翔 (1995-), 男, 讲师, 研究方向: 水环境化学, 水藻界面重金属的迁移转化研究。E-mail: zgxl415035487@163.com

*通信作者简介: 李非里 (1973-), 女, 教授, 研究方向: 地表环境中重金属的迁移转化。E-mail: lifeili@zjut.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

Ecological risk assessment and early warning of heavy metal cumulation in the soils near the Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration area, Henan Province, central China

CHEN Zhen-yu^{1,2}, ZHAO Yuan-yi^{3,*}, CHEN Dan-li², HUANG Hai-tao⁴,
ZHAO Yu¹, WU Yu-jing⁵

¹ Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710119, China;

² School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

³ MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

⁴ No.3 Geological Exploration Institute, Henan Provincial Bureau of Geo-exploration and Mineral Development, Zhengzhou 450014, China;

⁵ Fujian Water Resources and Hydropower Survey, Design and Research Institute Co., Ltd., Fuzhou 350001, China

The Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration area is rich in mineral resources and has a long history of mining. The environmental impact of long-term mining activities cannot be ignored. It is of great significance to study the ecological risk and the accumulation trends of heavy metals in the soil of mining areas for scientific prevention and control of heavy metal pollution. Taking the Taowanbeigou River Basin in the mine concentration area as the research object, the ecological pollution risk and cumulative effect of heavy metals in the soil of the basin were studied by using the comprehensive pollution index method, potential ecological risk assessment method and geoaccumulation index method. On this basis, the cumulative exceeding years of specific heavy metals were predicted by using the early warning model. The comprehensive potential ecological risk of heavy metals in the soil near the Luanchuan mine concentration area is moderate, and the single element Cd is the main ecological risk

factor, with a contribution rate of 53.6%. The overall cumulative degrees of Cu and Pb in the soil are "none-moderate", Zn and Cd are moderate, Mo has reached an extremely strong cumulative level, Hg, As and Cr risks are not obvious, and the overall cumulative risks order is Mo>Cd>Zn>Cu>Pb>Hg. According to the current accumulation rate and taking the risk screening values for soil contamination of agricultural land as the reference standard, the locations over standard rates of Cu, Zn and Cd will exceed 78% in 90 years, and the over standard rate of Pb will reach approximately 57% in 200 years. The cumulative exceeding standard periods of As, Cr and Hg are generally long, which basically indicates that these elements do not pose a significant potential threat to the ecological environment. Mining activities will accelerate the accumulation of heavy metals in soil. With the continuous development of mining activities, the potential pollution risk of heavy metals in the soil of mining areas will also increase.

基金项目: 河南省自然资源厅自然资源科研项目(豫自然资函[2019]373)

第一作者简介: 陈振宇(1993-), 助理工程师, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: zyichen7010@qq.com

*通信作者简介: 赵元艺(1966-), 研究员, 研究方向: 矿床学与地球化学. E-mail: yuanyizhao2@sina.com

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

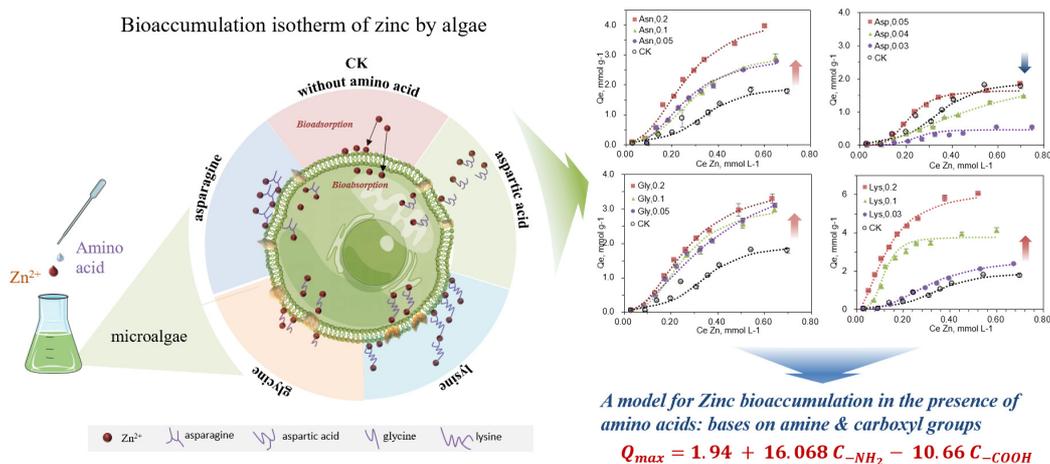
氨基酸对微藻生物富集锌的影响及机制

房晶晶, 李非里^{*}, 陈秀娟

浙江工业大学, 杭州 310014

重金属在水-藻界面的生物富集行为对于水生生态系统具有威胁性, 作为溶解性有机质的重要组成部分: 氨基酸(Amino Acids, AAs), 不仅可以改变水体中重金属的形态, 对于生物膜也有很好的渗透性, 从而影响藻类对重金属的富集行为, 但富集机理尚未明确。因此, 开展了在氨基酸(赖氨酸 Lys, 甘氨酸 Gly, 天冬氨酸 Asp, 天冬酰胺 Asn)作用下重金属的富集行为研究, 通过一系列的批次实验, 引入的氨基酸其胺基、羧基的单位摩尔比均不相同。选择 Zn 这一藻类光合作用和能量储存所必须的、同时高浓度下亦会抑制藻类生长的元素代表水体重金属, 开展了短期的暴露实验, 对比不同氨基酸的作用效果并进行机理分析。研究表明氨基酸的加入对 Zn 的富集的影响较为复杂: 首先, 氨基酸的加入藻对 Zn 的富集依旧遵循拟二级动力学模型但改变了 Zn 达到吸附平衡的时

间, 表明该过程属于化学吸附, 氨基酸极可能参加了该吸附过程; 藻中 Zn 的内在化量的变化遵循 Langmuir 模型, Asn 和 Asp 明显增加了 Zn 的内在化量, 得益于其较低的等电点、在实验条件下净带负电荷, 易于形成 AA-Zn 络合物渗透进入藻细胞; 藻对于 Zn 的吸附量的变化符合 Two-step 模型, 除 Asp 外, 其余三种氨基酸均表现为促进藻对 Zn 的吸附。根据 Two-step 模型, 可知吸附过程是分两步进行, 第一步是藻表面吸附了自由 Zn^{2+} , 而后也与溶液中的 AAs-Zn 络合, 形成 $\{(Zn-AAs)-Zn\}$ 三元配合物, 使得 Zn 的吸附量大幅度提升。相关性分析表明藻对 Zn 的富集量与胺基、羧基的数量显著相关, 利用多元线性回归分析获得的线性方程, 可以解释 84.6% 的生物富集变化量。本研究有助于准确预估重金属在水生生态环境中的风险提供数据支撑。



基金项目: 国家自然科学基金项目(41977150)

第一作者简介: 房晶晶(1999-), 浙江工业大学在读硕士研究生. E-mail: f634589740@163.com

通讯作者简介: 李非里(1973-), 教授, 研究方向: 重金属在环境介质中的迁移转化. E-mail: lifeili@zjut.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

冰尘在高纬北极冰川前缘的沉积记录:来自重金属与核素的证据

薛玉璐^{1, 2}, 聂亚光³, 徐利强⁴, 韦雨桐³, 席祥龙^{1, 2}, 刘晓东^{1, 2*}

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026;

2. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026;

3. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230039;

4. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

北极异常增暖(北极放大)加速北极冰川消融,致使保存在冰川内部的污染物(如重金属、核素、持久性有机污染物(POPs))再次释放出来,进入生态系统中,对生态环境产生影响。冰尘是散落在冰川表面由矿物质、有机质和微生物组成的聚合物,因其高度富集核素与重金属而受到广泛的关注。在全球变暖冰川持续消退背景下,冰尘的环境归趋及其对下游陆地和海洋生态系统的影响尚不明确。本研究采集了高纬北极斯瓦尔巴群岛 Midtre Lovénbreen 冰川前缘沉积物,分析沉积物的矿物学组成、粒度、元素组成和核素含量,探究冰川消退过程可能出现的污染物再释放过程。稳定的矿物学组成(石英、云母、绿泥石、斜长石为主)表明沉积物物源一致,来源于冰川融水搬运的冰碛物。沉积物粒径逐渐降低,由沙砾为主过

渡为粉砂为主,与冰川消退过程一致。绝大部分常量元素与重金属元素受控于粒度组成,在粉砂组分中发生富集;受融水作用影响,易淋溶浸出元素(如 Sr、Ca、Na、P)发生亏损。沉积剖面 15~20 cm 层位中 Pb、Hg、¹³⁷Cs、²¹⁰Pb、总有机碳(TOC)、总氮(TN)同时出现显著富集,基于元素数理统计分析,并结合大量文献报道数据的对比分析,有证据表明该层位显著受到冰融水带来冰尘沉积的影响,导致沉积物中出现高含量的 Pb、Hg 浓度和核素活度。进一步研究发现,该冰川融化带来的冰尘很可能只在冰川前缘局部沉积,并未随融水搬运长距离传输。上述研究结果表明,北极冰川快速融化会带来大量的冰尘物质,这有可能对冰前生态环境产生较大影响,在以后的研究中需要引起重视。

基金项目: 北极陆地环境变化及其效应研究(项目编号: 2020YFA0608500)

第一作者简介: 薛玉璐, 男, 硕士研究生, 研究方向: 极地元素生物地球化学循环. E-mail: xy1001@mail.ustc.edu.cn

*通讯作者简介: 刘晓东, 男, 教授, 研究方向: 生态环境变化. E-mail: ycx@ustc.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

基于铅同位素示踪的九龙江流域农田土壤重金属来源解析

胡恭任^{1,2}, 黄华斌^{1,2}, 于瑞莲^{1,2}

1. 华侨大学环境科学与工程系, 厦门, 361021;

2. 华侨大学环境生态工程研究中心, 厦门, 361021

九龙江流域在中国具有特殊的地理位置和经济地位, 经济快速发展造成较为严重的土壤重金属污染。该流域农田土壤重金属污染研究还相对薄弱, 对农田重金属污染源的“家底”认识不清, 而铅同位素在示踪农田土壤铅来源时, 可以定性分析铅污染来源的种类和数目, 计算每个污染来源对土壤中铅含量的贡献率。本文以九龙江流域农田土壤为研究对象, 运用铅同位素示踪技术、结合同位素混合模型定量解析九龙江农田土壤重金属来源。根据铅同位素比值 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 与铅含量的倒数 $1/[\text{Pb}]$ 的线性关系可用于判别铅污染源特征, 九龙江流域农田土壤中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值与 $1/[\text{Pb}]$ 的相关性较差(相关系数为 0.114), 这说明农田土壤中的铅具有两个以上的来源。农田土壤的铅同位素比值在自然源、农业源、工业源和化石燃料源所组成的区域内。交通源的铅同位素组成与农田土壤的铅同位素组成相差较大, 说明交通源对农田土壤中的铅无贡献或者其贡献率很小。利用铅

同位素多元混合模型解析得到农田土壤中铅的各个来源的相对贡献率, 自然源对铅的贡献率为 7.4%~56.9%; 农业源对铅的贡献率为 5.3%~74.1%; 工业源对铅的贡献率为 8.9%~59.0%; 化石燃料源对铅的贡献率为 3.4%~47.9%。自然源、农业源、工业源和化石燃料源对农田土壤中铅的平均贡献率分别为 25.5%、35.3%、24.5%和 14.7%。九龙江流域农田土壤中各潜在源贡献率空间分布表明: 自然源的贡献高值主要分布在九龙江北溪上游区域, 该区域处于闽西, 矿产资源丰富, 分布金、铜、铁、锰和铅锌等多种矿物, 使得该区域土壤背景中含有较高的 Pb 等金属元素; 农业源的贡献高值主要分布在九龙江中游区域, 该区域分布福建省最大的冲积平原—漳州平原, 农业经济发达, 农药和化肥的使用使得 Pb 含量升高。化石燃料源的贡献高值主要分布在九龙江河口区域, 该区域人口分布较密集, 分布有燃煤电厂等工业活动区, 受到较多化石燃料源的影响。

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

三价锰无机降解甲基汞机制

张爽, 李保辉, 刘凡, 刘玉荣*, 殷辉*

华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070

汞是一种典型重金属污染物, 其点位超标率为 1.6%。汞在微生物和无机作用下可转化为甲基汞。甲基汞是目前已知的对人体和环境健康威胁最大的汞化合物, 具有很强的神经毒性和生物累积效应。环境中甲基汞的积累由汞的甲基化和甲基汞的去甲基化共同决定。在甲基汞的各种去甲基化过程中, 生物去甲基化和光降解去甲基化研究较多。而对环境中活性矿物组分是否参与甲基汞的去甲基化尚不清楚。

锰在自然环境中分布广泛, 主要以+2、+3 和+4 价存在。不同价态锰可相互转化。相较于 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , Mn^{3+} 研究较少。 Mn^{3+} 可存在于氧化锰矿物结构中, 亦可以络合物形式存在。环境中 Mn^{3+} 络合物浓度可达数百微摩尔。尽管已有研究表明, 锰氧化物可通过吸附、影响环境氧化还原势、调节微生物活性等影响汞循环, 但是尚未有关于高价锰 (+3、+4)

无机降解甲基汞的证据。我们研究了不同结构氧化锰矿物与甲基汞反应的去甲基化率及影响因素; 考察了小分子有机物(草酸、柠檬酸、DFOB 和焦磷酸钠)等对水钠锰矿降解甲基汞的影响; 研究了 $Mn(III)$ 配体络合物对甲基汞的降解及机制。研究结果表明: (1) 在各种氧化锰矿物中, 水钠锰矿对甲基汞的去除率最高, 为~30%; 氧化锰矿物对甲基汞的去甲基化率与矿物表面活性 $Mn(III)$ 含量相关; (2) 小分子有机酸(草酸、柠檬酸)显著增强锰氧化物对甲基汞去甲基化率; (3) 环境浓度 $Mn(III)$ -焦磷酸钠络合物与甲基汞的反应亦可降解甲基汞。(4) 巯基(半胱氨酸和谷氨酸)不影响 $Mn(III)$ 对甲基汞的降解。这些研究结果揭示环境中 $Mn(III)$ 可能在甲基汞降解过程中起着重要作用, 亦可为甲基汞严重污染的土壤和工程系统如垃圾填埋场、湿地、废水和市政污泥等修复和治理提供参考。

基金项目: 锰氧化物对土壤 $Hg(II)$ 非生物形态转化的机制 (42077015)

第一作者简介: 张爽 (1992-), 博士, 研究方向: 土壤化学. E-mail: 1048578935@qq.com

*通信作者简介: 殷辉 (1985-), 副教授, 研究方向: 土壤化学, 土壤矿物学. E-mail: yinhui666@mail.hzau.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

磷矿石和磷石膏中镉的赋存特征、富集及迁移机制

邹承杰¹, 施泽明^{1,2*}, 杨玉龙², 张峻基³, 侯赞², 张呐²

1. 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059;

2. 地学核技术四川省重点实验室, 成都 610059;

3. 中国地质调查局成都地调中心, 成都 610081

川西地区磷矿资源丰富, 有什邡式磷矿、清平式磷矿、汉源式磷矿等海相沉积型磷矿, 沿上扬子地块西北部的龙门一大巴山分布, 这些矿床是该地区磷化工企业的主要原料来源, 区内磷矿开采主要集中在绵远河和石亭江上游。自然条件下, 由于含磷地层厚度和出露面积有限, 包括镉在内的杂质对环境影响程度(如含量和范围)有限, 影响范围较小。然而, 磷矿开采和生产过程导致矿石中的硫化物、碳酸盐和磷酸盐发生分解, 将镉和其他杂质释放到环境中, 并在生产中转移到肥料或残留在磷石膏中, 直接扩大了镉的影响范围。长期堆放的磷石膏受自然降雨的侵蚀和淋溶, 不仅造成镉迁移, 进入周围河流和土壤, 造成环境污染, 严重危害当地生态环境和居民身体健康。磷矿开采、磷肥施用和磷石膏堆积已成为该地区地下水和农田土壤镉污染的主要来源 (Zhang et al., 2021)。如何预防和控制镉污染, 揭示磷矿和磷石膏中镉的载体相及其迁移机制至关重要。我们选取了绵远河沿岸的清平磷矿和使用该矿矿石为原料产生的磷石膏作为研究对象。(1) 通过 XRF、ICP-MS 和 XRD 分析了样品的主微量元素和矿物组成。结果表明, 从磷矿到磷石膏, 主要组成元素从 CaO (49.43%) 和 P₂O₅

(36.63%) 变为 CaO (33.65%) 和 SO₃ (>34%), 主要矿物从氟磷灰石变为石膏。在所有元素中, P₂O₅、F、Co、U、Cd 等元素的元素转移因子 (ETF) 较低; ETF (Cd) 仅为 10.85%, 表明在生产过程中只有少量镉进入磷石膏, 但磷石膏一般为酸性, 极易导致其中的镉释放出来。(2) 拉曼光谱分析揭示了两种类型的磷灰石: 有机质浸染的棕黑色磷灰石 (type 1) 和无浸染的黄-浅棕色磷灰石 (type 2)。结合 LA-ICP-MS 分析表明, type 2 的有机质强度低, 镉元素含量也较低, 而 type 1 的有机质强度高, 镉元素含量也较高, 但 type 1 和 type 2 的 P 含量基本持平, 表明镉可能受有机质控制, 与磷灰石的关系不明显。电子探针分析和 XRD 半定量结果表明, 黄铁矿中的镉含量较高, 显著高于全岩镉含量。此外, 黄铁矿中还富含 Co、As、Ni、Zn 元素。磷矿石中镉的含量与黄铁矿的含量呈良好的相关性。清平磷矿中的镉主要受有机质和黄铁矿的控制, 只有少量的镉转移到磷石膏中。

这些研究结果揭示出不同介质中镉的主要载体相, 为我们减少和防治磷矿开采带来的镉污染提供重要理论依据。

基金项目: 国家自然科学基金 (41373120), 四川省自然资源厅 (KJ-2019-3)

第一作者简介: 邹承杰 (1992-), 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: sdchex@gmail.com

*通信作者简介: 施泽明 (1968-), 教授, 博士生导师, 研究方向: 环境地球化学、矿床地球化学. E-mail: shizm@cdu.edu.cn

· 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 ·

FeOOH 多型矿物表面 Zn 吸附、共沉淀及同位素分馏机制

严欣然, 刘凡, 殷辉*

华中农业大学 资源与环境学院, 武汉 430070

我国南方热带、亚热带土壤中普遍存在铁氧化物。由于比表面积大、反应活性强, 铁氧化物调控着各种营养元素和重金属污染物如 Zn 等赋存形态、迁移特性和有效性。深入理解土壤中铁氧化物对重金属污染物环境行为的调控行为及机制, 将促进重金属污染土壤的治理、修复和中轻度污染农田的安全利用。近年来, 非传统稳定同位素技术的发展使得对土壤中重金属污染物的来源及其迁移转化途径进行溯源和示踪成为可能。但是土壤中各种过程如吸附沉淀、氧化还原、有机无机络合和生物作用等都会引起同位素分馏, 模糊金属同位素指纹特征。因此有必要厘清环境界面过程中重金属同位素分馏行为及机制。FeOOH 多型矿物如针铁矿(α -FeOOH)、纤铁矿(γ -FeOOH)、六方纤铁矿(δ -FeOOH)等广泛存在于土壤和沉积物中。这些 FeOOH 矿物具有不同的结构特性, 会显著影响矿物界面 Zn 吸附、同晶替代及同位素分馏行为。

我们研究 α -FeOOH、 γ -FeOOH 和 δ -FeOOH 表面 Zn 吸附和共沉淀过程中同位素分馏行为与机制。结果表明, 在吸附过程中, 重 Zn 同位素优先富集在 FeOOH 矿物表面, 其同位素偏移量相似 ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{solid-solution}}$): δ -FeOOH ($0.36 \pm 0.02\text{‰}$) \approx α -FeOOH ($0.28 \pm 0.01\text{‰}$) \approx γ -FeOOH ($0.25 \pm 0.03\text{‰}$)。通过 Zn K 边 X 射线吸收精细结构光谱分析表明, 这与固体表面形成的四面体 Zn 配合物有关。在共沉淀过程中, 当初始 Zn/Fe 摩尔比为 0.02 时, 轻 Zn 同位素通过同晶替代进入 α -FeOOH 和 γ -FeOOH 结构中, 分馏量为 $-1.52 \pm 0.09\text{‰}$ 和 $-1.18 \pm 0.15\text{‰}$, 而 Zn 取代 δ -FeOOH ($0.06 \pm 0.11\text{‰}$) 几乎没有同位素分馏, 这与不同多型矿物晶体生长机制和动力学同位素效应密切相关。这些结果有助于理解自然环境中铁氧化物矿物对 Zn 地球化学行为的影响及同位素分馏过程和机制, 促进了对重金属污染物环境地球化学的认识。

基金项目: 内蒙古自治区科技重大专项 (2019ZD001)

第一作者简介: 严欣然 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 土壤矿物-水界面重金属同位素分馏机制研究. E-mail: 865159070@qq.com

*通信作者简介: 殷辉 (1985-), 副教授, 研究方向: 土壤活性矿物与污染物之间相互作用机制. E-mail: yinhui666@mail.hzau.edu.cn

• 专题 20: 地表重金属环境行为与效应 •

乡镇尺度下土壤重金属来源分析及风险评价

周兆雨¹, 施泽明^{1,5,*}, 于林松^{1,2,3,4}, 范海印²

1. 成都理工大学 地球科学学院, 成都 610059;

2. 山东省物化探勘查院, 济南 250013;

3. 地下资源环境高精度探测山东省工程研究中心, 济南 250013;

4. 山东省地质勘查工程技术研究中心, 济南 250013;

5. 成都理工大学 地学核技术四川省重点实验室, 成都 610059

土壤对人类的生存和发展起到了重要的作用, 随着经济的快速发展, 人类在生产生活过程中产生了各种各样的污染, 其中在土壤中最严重的是重金属污染。重金属本身具有隐蔽性、难降解性、滞留性及毒性, 并且时空分布上具有不均一性, 来源上具有多解性。重金属的危害表现为, 可以通过土壤进入到食物链中, 最终被人类摄取, 还可通过口鼻吸入、皮肤接触等途径间接被人体接触或吸收, 长期接触重金属元素会影响蛋白质的合成, 从而会阻碍细胞的正常活动, 进而对人体健康构成威胁。因此掌握土壤中重金属的空间分布、识别重金属的污染来源、正确评价重金属的潜在生态风险对科学管理土地及治理污染具有重要意义。

研究区选自山东省临沂市兰陵县芦柞镇, 对研究区土壤中的 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、As、Hg、Cd 进行分析, 利用统计学分析方法并结合地质累计指数 (I_{geo})、潜在生态风险指数 ($PERI$)、内梅罗综合污染指数 (P_N) 对研究区土壤重金属进行评价分析, 同时采用正定矩阵因子分解模型 (PMF) 对所研究重金属进行来源解析。

统计结果表明, 研究区土壤中的 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、As、Hg、Cd 平均含量均超过当地土壤背景值, Cr、Hg 的最大值均超过《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018) 中规定的筛选值。8 种重金属变异系数由大到小排序为 Hg(143.89%)>Cd(30.54%)>Cu(22.15%)>Zn(19.79%)>Ni(17.84%)>As(15.13%)>Cr(12.85%)>Pb(10.64%), 根据变异系数分类可知, Hg 属于强变异, 受外界及人为影响的可能性大, 其余元素均属于中等变异。调查发现研究区西北部有一处垃圾发电厂, 以往研究发现

(汤庆合等, 2005) 垃圾焚烧过程中会产生大量的 Hg 污染, 因此认为 Hg 的高变异系数可能与发电厂垃圾焚烧有关。重金属空间分布结果表明 Cr、Ni、Pb 具有相似的空间分布特征, Cu、Zn、As 也具有相似的空间分布, 说明上述三元素来源可能相同。总体来说, 研究区土壤重金属高值区分布在研究区东南角及西北角。 I_{geo} 结果表明 Cd 的污染最为严重, Hg 次之, 其余元素表现为未污染或未污染—中度污染。 P_N 结果表明, Cd 具有较为严重的污染外, 其余元素多处于轻微污染。 $PERI$ 结果表明, 绝大多数点位轻微污染或中等污染, Hg 的部分点位为中等生态风险, 少数点位为强生态风险及以上。研究区中 Cd 元素在所采用的评价方法中多处于中等至严重的污染的情况, 因此认为 Cd 是研究区主要的潜在污染元素, 这与临沂市其他乡镇中土壤重金属的研究结果一致(于林松等, 2020)。PMF 结果表明研究区土壤重金属污染源包括化肥农药源、化肥农药源与工业源的混合源、交通源与农业塑料源的混合源、自然源、垃圾焚烧源, 各来源贡献率分别为 19.3%、27.8%、16.1%、13.3%、23.5%。其中 Cu、Zn 来自化肥农药的使用; As 来自工业活动及化肥农药的使用; Cd 来源于交通运输中燃油燃烧、轮胎磨损以及农业大棚中塑料薄膜的使用; Cr、Ni、Pb 与地质因素有关; Hg 与电厂垃圾焚烧有关。

土壤作为各种生物生存和发展的基础, 不仅提供了各种营养物质, 还提供栖息地, 对生物至关重要。然而人类在发展过程中对污染重视程度不足, 导致土壤中的污染物日益积累, 严重威胁土壤质量及土壤安全。笔者建议, 相关部门应加强对土壤的保护力度, 针对某一小区域适当减少工农业活动中废弃物排放, 尤其是在河流转弯处的工农业活动。

基金项目: 山东省地质勘查基金 2020(48)

第一作者简介: 周兆雨 (2000-), 男, 博士研究生, 研究方向: 环境地球化学研究. Email: zzy690763107@163.com

*通信作者简介: 施泽明 (1968-), 男, 教授, 研究方向: 环境地球化学、矿床地球化学研究. Email: shizm@cdu.edu.cn