

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

钡及其同位素海洋地球化学循环驱动

贾凡琛¹, 李茜², 朱光有^{1*}, 陈思钰¹, 黄月¹, 蓝婉嫣¹,
王瑞林¹, 王嘉宁¹, 高和婷¹, 李生¹

1. 长江大学 地球科学学院, 武汉 430100;

2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

在海洋地球化学研究中, 钡 (Ba) 及其同位素因在沉积物中保存率高且同位素分馏稳定, 成为古生产力重建的重要示踪剂。本研究通过整合高精度同位素分析与多学科数据, 揭示海洋的钡循环受陆源输入、热液活动及生物过程的协同驱动, 其同位素分馏呈现显著区域异质性: 热液活动区受矿物沉淀动力学、硬石膏竞争抑制及微生物代谢共同调控; 河口混合区由吸附-解吸、氧化还原耦合及盐度梯度主导; 开阔海洋则以生物泵作用驱动垂向分馏。生物过程作为关键中间环节, 贯穿于整个循环链路。基于矿物-

流体-熔体间的分馏理论框架, 解析发现平衡与动力学分馏机制的交互作用是 Ba 同位素分馏的核心驱动力。区域分馏差异表明, 海洋钡同位素分馏是多因素协同作用的结果, 其空间异质性为示踪古海洋环境演变提供了关键依据。未来需结合原位微区技术深化生物-矿物-流体交互机制研究, 以提升古海洋环境重建精度。

关键词: 钡循环; 钡同位素分析方法; 平衡分馏机制; 动力学分馏机制

第一作者简介: 贾凡琛(2001-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为非传统同位素地球化学与深层油气地质成藏, E-mail: 15532110419@163.com
*通讯作者简介: 朱光有(1973-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事非传统同位素地球化学与深层油气地质成藏研究。E-mail: zhuguangyou@yangtzeu.edu.cn

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

锑稳定同位素在揭示土壤中锑的来源和垂直迁移中的应用

孙广义^{1*}, 李欣宇¹, 吴云杰¹, 冯新斌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

锑 (Sb) 是一种普遍存在的污染物, 具有潜在的全球性致癌风险。多国正努力应对大量历史遗留的含锑废物导致的土壤污染问题, 这一情况已引起国际关注。由于土壤中锑的来源和迁移机制不明确, 阻碍了土壤污染的有效防治。本研究采用锑稳定同位素技术, 对两种污染情景下的土壤剖面进行分析, 旨在量化锑来源、解析迁移过程, 并阐明土壤中同位素分馏机制。研究结果表明: 表层土壤锑主要来源于大气干沉降 (31.7%~56.3%)、湿沉降 (19.6%~32.7%) 和岩石风化 (<21.0%); 亚表层土壤锑主要

源自上层土壤解吸产生的溶液态锑, 其中铁矿物、锰 (氢) 氧化物和有机质的吸附作用会阻滞其向下迁移; 深层土壤呈现出更快速的锑迁移特征, 但由于吸附反应, 仍存在局部富集现象。同位素分馏机制方面, 黏土吸附过程导致 $\delta^{123}\text{Sb}$ 值增加 0.07‰~0.45‰, 而铁锰氧化物吸附使 $\delta^{123}\text{Sb}$ 降低 0.19‰~1.03‰。本研究为解析污染场地土壤重金属的来源和迁移提供了新的研究方法。

关键词: 锑同位素; 土壤; 锑污染; 来源; 迁移

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目 (No. 41921004); 贵州省科技支撑计划 (黔科合支撑[2023]一般 252); 贵州省重大专项 (黔科合重大专项字[2024]013)

第一作者简介: 孙广义 (1986-), 副研究员, 研究方向: 同位素地球化学.Email: sunguangyi@vip.skleg.cn

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

铈元素及其同位素在地球科学领域的研究及新进展

蓝婉嫣¹, 朱紫光², 朱光有^{1*}, 王嘉宁¹, 黄月¹, 陈思钰¹,
贾凡琛¹, 朱延庆¹

1. 长江大学 地球科学学院, 武汉 430100;

2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

近年来, 非传统铈同位素 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb 的应用受到了广泛关注, 它们在追踪铈的来源、迁移路径及地球化学过程方面提供了独特的视角, 并在环境污染监测、矿床勘探和古环境重建等领域展现出巨大的潜力。本文全面介绍了铈及其同位素的地球化学行为, 特别强调了它们在自然界中的分布特征与环境因素之间的相互关系, 这些特性使得铈同位素成为了研究地球化学循环的重要工具。在同位素分析技术方面, 讨论了铈同位素的分离纯化技术, 例如巯基棉纤维法 (TCF) 和离子交换色谱法, 为同位素分析提供了有效的样品预处理, 确保了分析结果的准确性和可靠性。此外, 通过采用多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 等高精度分析技术, 结合氢化物发生系统 (HG-MC-ICP-MS) 和金属掺杂技术, 能够精确分析铈同位素, 从而揭示其在自然界中的分布和分馏机制。研究表明, 在不同的地质和环境条件下, 铈同位素的分布和分馏现象表现出显著差异。铈同位

素的分馏类型主要包括氧化还原、吸附、生物作用和蒸发过程。影响这些分馏现象的因素涵盖反应速率、温度、铈离子浓度、时间、吸附剂浓度、溶解度、酶以及盐酸浓度等多个方面。在此基础上, 本文探讨了铈同位素在地球科学领域的广泛应用, 其分馏特性使其在追踪污染源、沉积岩古环境研究、油藏研究、煤矿勘探以及古环境重建方面具有重要意义。随着分析技术的不断进步, 铈同位素的测定精度和灵敏度将显著提高, 这将推动地质学研究的深入。目前铈同位素在国内外的研究仍处于初步探索阶段, 许多应用仍需进一步验证和拓展, 未来应结合铈同位素与其他元素的同位素特征进行多重示踪, 将有助于构建更加全面的环境和地质模型, 为地质学和环境科学提供关键信息, 并对资源勘探和环境保护产生实际指导意义。

关键词: 铈同位素; 铈同位素组成; 地球化学; 分馏机理; 地球科学

第一作者简介: 蓝婉嫣 (2002-), 本科生, 研究方向: 同位素地球化学. Email: 17786525564@163.com

*通信作者简介: 朱光有 (1973-), 教授, 研究方向: 石油天然气地质学, 地球化学, 同位素地球化学, 沉积学等. Email: zhuguangyou@yangtzeu.edu.cn

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

产酸废石堆中闪锌矿氧化机理及其驱动的锌和镉释放迁移规律

鲍忠文^{1*}

1. 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031

Faro 铅锌矿曾是世界上最大的铅锌露天矿山, 自 1998 年以来成为加拿大最为复杂的废弃矿山修复场地之一。该矿区有 3.2 亿吨废石和 7000 万吨尾矿, 自废石堆和尾矿库释放的富含重(类)金属的酸性矿山废水威胁矿区土壤、地表水、地下水和生态系统安全。为科学指导矿区重金属污染控制和生态修复规划, 2017 年我们在矿区最大的废石堆中构建了包含 10 口监测井的水-气-热多参数实时监测系统。本报告以酸性和中性环境中的闪锌矿为研究对象, 采用光学显微镜、扫描电镜、电子探针、透射电镜与同步辐射微区成像和元素 X 射线近边吸收波谱表征闪锌矿晶体表层锌、铜、铁、硫等元素分布特征

和赋存形态, 结合废石堆中固相与液相化学成分、孔隙气体 O_2 和 CO_2 浓度、温度和表面络合数值模拟, 在纳米与微米尺度于闪锌矿表面发现痕量含铜次生矿物, 而闪锌矿晶体表面大面积溶蚀坑以及孔隙水和渗滤液中高浓度的锌和镉, 表明闪锌矿氧化和溶解同步进行, 仅有痕量次生矿物在闪锌矿晶体表层沉积, 释放大量锌、镉、铁和硫到孔隙水中。该研究强调解析矿区硫化物氧化机理以及次生矿物沉积和吸附过程对于优化矿区生态修复方案的重要性。

关键词: 废石堆; 闪锌矿; Zn; Cd

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

机械力化学合成环境矿物材料

黄柱坚^{1*}

1. 华南农业大学 资源环境学院, 广州 510642

机械力化学法合成环境矿物材料的研究为绿色制备高效催化剂提供了创新路径, 其核心优势在于无需有机溶剂、无三废排放且易于工业化推广, 符合环境材料可持续发展的需求。本研究工作系统揭示了机械力化学法通过调控矿物相结构、氧活性物种及催化反应路径, 实现抗生素污染物的高效矿化。研究发现, 球磨作用可定向合成一元 La_2O_3 、二元 CuFe 及三元 LaSrCo 金属氧化物矿物。XRD 分析矿物相演变证实球磨诱导 CuFe 氧化物形成尖晶石结构, 而 LaSrCo 氧化物呈现典型钙钛矿特征, 矿物相转变显著影响表面活性位点分布与反应路径选择性。球磨合成的环境矿物材料可应用于不同的催化体系, 其共性特征为催化反应以单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 为主导活性物质, 兼具高选择性与广谱适用性。(1) 在光催化体系中, La_2O_3 通过 $^1\text{O}_2$ 、直接电子转移 (DET) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 协同作用降解水中抗生素, 其中晶面调控是关键机制: 以 (101) 晶面为主的 La_2O_3 倾向于自由基路径 ($^1\text{O}_2/\cdot\text{OH}$), 而 (102) 晶面主导的 La_2O_3 则转向非自由基路径 ($^1\text{O}_2/\text{DET}$), 该特性源于球磨对金属氧化物晶面特性的重构。非自由基路径因其对竞争性阴离子惰性及宽 pH 适应性, 在复杂水环境治理中更具实际

应用潜力。(2) 在过硫酸盐 (PMS) 活化体系中, CuFe 尖晶石复合材料通过 $^1\text{O}_2$ 、超氧自由基 (O_2^-) 和硫酸根自由基 (SO_3^-) 协同催化抗生素污染物降解。(3) 在暗催化体系中, 而 LaSrCo 钙钛矿则依赖 $^1\text{O}_2/\text{O}_2^-$ 双路径, LSC 凭借 $^1\text{O}_2$ 与 DET 实现高效降解抗生素。深入机理研究表明, 球磨作用通过三重机制提升催化性能: 其一, 降低催化剂-PMS 吸附能, DFT 计算显示 CuFe 尖晶石与 PMS 的吸附能绝对值低于单一金属氧化物 ($\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$), 促进界面电子传递效率; 其二, 增加氧空位 (Ovac) 浓度, ESR 谱图证实 CuFe 尖晶石的 Ovac 信号强度显著高于 $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 高浓度 Ovac 加速金属价态循环 (如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), 提升氧化还原动力学; 其三, 优化晶面暴露比例, 通过调控 La_2O_3 的 (101) 与 (102) 晶面占比实现自由基/非自由基路径切换, 为定向设计抗干扰催化剂提供理论依据。上述发现阐明了机械力化学法“结构-性能-机制”的构效关系, 不仅为环境矿物材料合成开辟了绿色新途径, 更为矿物材料在氧活性物质的精准调控提供新思路。

关键词: 机械力化学; 矿物相; 氧活性物质; 氧空位; 构效关系

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

厦门市公园降尘-土壤-植物系统中重金属迁移特征及其来源解析

胡恭任^{1*}

1. 华侨大学, 泉州 362021

公园是人民重要的休闲娱乐区域和城市环境的重要敏感区, 随着城市化和工业化进程加快, 城市公园重金属污染问题越来越严重。城市公园重金属污染直接或间接影响人体健康和生态环境。论文以厦门市 32 个公园降尘-土壤-植物系统中的重金属为研究对象, 阐明重金属时空分布特征及其影响因素, 运用迁移因子、多元统计等方法揭示降尘-土壤-植物系统中的重金属迁移规律, 结合相关性分析、PCA-MLR 等多元统计方法及 Pb 同位素示踪技术定量解析重金属来源, 建立重金属在公园降尘-土壤-植物系统迁移的定量模型, 以期深入了解公园重金属污染来源及污染迁移机制, 为现代化城市规划及公园环境重金属污染防治提供科学依据。本文通过对厦门市公园降尘-土壤-植物系统中重金属污染迁移特征及其来源解析的分析, 得出主要研究结论如下:

(1) 厦门市公园夏、冬季降尘中重金属总量从大到小为 $Zn > Ba > Cu > Pb > Cr > Ni > V > Co > As > Cd$, 受到人类活动不同程度的影响, 主要来源于交通排放、建设施工、燃煤和工业排放、地面扬尘。厦门市公园夏季和冬季降尘中重金属主要受到局地源的影响, 冬季另外还受长距离运输气团的影响, 土壤扬尘贡献率升高。来源于交通排放、建设施工的 Cr、Co、As 是对人类健康产生致癌风险的主要贡献元素。

(2) 厦门市公园土壤中重金属受到人类活动不同程度的影响。V、Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Pb 的胃相生物可利用态含量与生物有效态含量显著相关, Co 的胃相生物可利用态与 F4 和 F1+F2+F3+F4 显著相关, 表明土壤中重金属胃相生物可利用态的来源因重金属种类而异。除 Cr 和 Ni 外, 人类活动源是重金属生物有效态的主要来源, 但是人类活动源对重

金属残渣态 (Cd、Ba、Pb、As、Mn) 仍有 55.1%~100% 的贡献率, 表明人类活动源对重金属生物有效态和残渣态均有影响, 但人类活动源对重金属生物有效态的影响更大。

(3) 厦门市公园夏、冬季榕树叶片中重金属总量从大到小为 $Ba > Mn > Zn > Cu > Pb > Ni > Co \approx V \approx As > Cd$; 夏、冬季鹅掌木叶片中重金属总量从大到小为 $Mn > Zn > Ba > Cu > Pb > Cd \approx Co \approx Ni > As > V$, 鹅掌木叶片中 Mn、Zn、Ba、Pb、Cd、Co 总量均值均高于榕树叶片中相应的重金属总量均值。Pb 同位素、相关性分析、扫描电镜及 PCA-MLR 源解析表明, 榕树叶片中 Mn、Pb、Ba、As 主要来自燃煤和建设施工 (57%~78%), Co、Ni、Zn、Cu 主要来自交通排放 (58%~97%), V 主要来自土壤母质层 (73%)。鹅掌木叶片中 Pb、Cd、Mn、Zn 主要来自燃煤和化肥 (39%~93%), V、Co、As、Ba 主要来自土壤母质层和建设施工 (39%~83%), Ni、Cu 主要来自交通排放 (68%~85%)。

(4) 厦门市公园土壤的 pH、TC、EC 以及土壤中重金属赋存形态是影响土壤-榕树中 Cu、Ba、Pb 和土壤-鹅掌木中 Cu、As、Cd 迁移富集的主要影响因素。降尘的重金属赋存形态是影响降尘-榕树中 Ni、Cu、Pb 和降尘-鹅掌木中 Co、Cu、Zn、Cd 迁移富集的主要影响因素。利用多元线性回归构建厦门市公园降尘-榕树、降尘-鹅掌木、土壤-榕树、土壤-鹅掌木中重金属迁移定量模型, Cu 的预测效果优于其他重金属, 在每种系统中 Cu 的迁移定量模型均达到显著水平 ($p < 0.01$), 模型决定系数 $R^2 = 0.55 \sim 0.84$, 说明榕树叶片和鹅掌木叶片中 Cu 的迁移富集主要受到土壤理化性质及土壤、降尘中 Cu 的赋存形态的影响。

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

我国红壤区富铁土壤中铁氧化物特征及 Cr (VI) 固定和还原机制

殷辉^{1*}, 王文涛¹, 冯雄汉¹, 谭文峰¹

1. 华中农业大学 资源与环境学院, 武汉 430070

铬(Cr)在土壤中的转化过程受铁氧化物、Fe(II)、有机质(OM)和微生物的共同调控,但这些机制尚未得到深入研究。本研究对来自中国热带和亚热带地区的四种土壤样本进行了铁氧化物的综合表征,探讨了其在Cr(VI)固定与还原过程中的作用。土壤样品中含有不同数量的赤铁矿、水铁矿和针铁矿,且其铝取代程度和晶体表面暴露情况各异。吸附实验表明,土壤胶体中铁氧化物含量与Cr(VI)的固定呈正相关。此外,铁氧化物的类型、铝取代程度以及晶面暴露情况均影响Cr(VI)的固定能力。在缺氧条件下的培养实验发现,易氧化有机碳(55%~84%)和微生物(16%~48%)主导了富含针铁矿或赤铁矿土壤中的Cr(VI)还原。在旱地土壤中,微生物硫酸盐还原也可能参与这一过程。而在富含水铁矿的稻田土壤中,易氧化有机碳(38%±1%)、微生物(33%±1%)

以及与交换态和弱结晶铁氧化物相关的Fe(II)(29%±3%)共同促进了Cr(VI)的还原。此外,外源Fe(II)和微生物显著增强了富含水铁矿和针铁矿土壤中的Cr(VI)还原。值得注意的是,Fe(II)大幅促进了Cr的钝化,而微生物对此有轻微抑制作用。研究还表明,Fe(II)和微生物,尤其后者加速了OM的矿化;且水铁矿丰富的稻田土壤中的OM损失最为显著。在淹水过程中,部分水铁矿逐渐转化为针铁矿,但微生物可能会抑制这一转化过程。这些结果揭示了铁氧化物、OM和微生物之间的复杂相互作用对氧化还原敏感重金属的地球化学行为的深远影响,为自然和工程环境中铬污染的调控提供了重要参考。

关键词: Cr(VI); 铁氧化物; 有机碳; 氧化还原; 微生物

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

小分子有机酸共存条件下 Fe (II) -层状硅酸盐矿物对 Cr (VI) 的还原

吴非^{1,2}, 孙静², 孟方圆², 齐猛², 卢晓丽², 刘承帅^{2,3*}

1. 武汉纺织大学, 武汉 430200;

2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081;

3. 华南农业大学, 广州 510642

层状硅酸盐矿物中结构态 Fe (III) 通过微生物或非生物作用还原产生的原位 Fe (II), 能作为电子供体, 还原多种污染物, 包括 Cr (VI)、U (VI)、硝基苯和四环素等。之前关于含铁层状硅酸盐矿物对污染物还原的研究, 通常使用化学或生物作用预还原的矿物样品。在自然环境中, 层状硅酸盐、微生物和/或有机物的共存可能导致原位生成结构态和非结构态 Fe (II)。这种原位生成的 Fe (II) 能够有效促进污染物的还原。此外, 许多天然存在的有机酸, 如半胱氨酸 (Cys) 和去铁胺 B (DFOB), 也能还原 Cr (VI)。然而, 这些有机酸是否以及如何影响含 Fe (II/III) 的层状硅酸盐对 Cr (VI) 还原的动力学和机制仍不完全明确。在这样的反应体系中, 结构 Fe (III) 的还原可能与 Cr (VI) 的还原竞争可用的电子供体 (即拮抗作用), 或生成原位 Fe (II) 作为 Cr (VI) 的额外还原剂 (即协同作用)。因此, 本研究探讨了 Cys 共存条件下, Fe (II/III) 层状硅酸盐矿物 (黑云母和绿泥石) 对 Cr (VI) 界面还原过程机制。研究结果表明, 近中性条件下, Cys 的存在显著增强了黑云母和绿泥石对 Cr (VI) 的还原能力。Cys 在 Cr (VI) 还原过程中既作为有机配体

也作为电子供体。它能够直接还原 Cr (VI), 同时诱导层状硅酸盐矿物还原和溶解原位产生 Fe (II), 进而参与 Cr (VI) 的还原。此外, Cys 还可以与 Cr (VI) 的还原产物形成复合物。黑云母和绿泥石中不同结构位的 Fe (II) 在电子供给和 Cr (VI) 还原方面表现出不同的活性, 相较于反式配位 Fe (II), 黑云母中顺式配位 Fe (II) 在电子供给和参与 Cr (VI) 还原方面表现出更高的活性。Cr (VI) 的还原产物主要以不溶性 Cr (III) -有机复合物和亚纳米级 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式存在, 与反应后的矿物形成复合体。这种结构将降低 Cr (III) 在暴露于氧化剂时再氧化的可能性。研究表明, 像 Cys 这样的电子穿梭体能够诱导含铁层状硅酸盐矿物的结构演变, 这可能显著影响或控制可污染物在水生和陆地生态系统中的长期迁移和转化。本研究为氧化还原活性污染物在含铁层状硅酸盐矿物界面上的电子转移过程提供了新的见解, 并对发展长期、原位污染物修复技术具有一定的指导意义。

关键词: 含铁硅酸盐矿物; 电子穿梭体; 界面电子传递; 原位 Fe (II); Cr (VI)

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42025705、42207314)、博士后科学基金 (2022M713125)

第一作者简介: 吴非 (1990-), 讲师, 研究方向: 环境地球化学. Email: 1097260459@qq.com

*通信作者简介: 刘承帅 (1978-), 教授, 研究方向: 环境地球化学. Email: liuchengshuai@vip.gyig.ac.cn

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

豫北某地重金属在土壤-小麦体系富集特征 及健康风险评价

刘淑亮^{1*}

1. 中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心 分析测试实验室, 山东 烟台 264000

本文以豫北某地为研究区,对该区土壤-小麦协同采样分析,开展基于重金属总量、农作物重金属含量的综合评价,利用人体健康风险评价模型评价了作物重金属对人体存在的致癌风险和非致癌风险,并对作物重金属超标及其食用进行安全性评价。主要得出以下结论:(1)小麦 Cd、Ni、Pb、As、Cu 含量表现为:根>茎>籽实,Zn 含量为籽实>根>茎。小麦籽实中 Zn、Cu、Cd 富集系数较高,根、茎、籽实 Cd 富集系数均较大,Cd 在小麦各部位具有高迁移能力。(2)研究区小麦籽实中 As、Hg、Pb 含量整体表现为南部高、北部低的分布特征;Cd、Ni 含量整体表现

为工业企业集中区具有明显高值分布特征;Zn、Cu 含量整体表现东半部分高。(3)基于研究区小麦籽粒重金属含量与限值对每一个研究站点作物样品进行食用安全性评估,Cd、As、Pb 超标率分别为 20.4%、0.67%、12.9%。(4)研究区重金属对成人没有明显的健康风险,儿童 As 的 HQ>1,食用当地小麦对儿童有一定的健康风险。同一作物对儿童的非致癌风险高于成人。

关键词: 农田土壤; 小麦; 重金属; 富集因子; 健康风险评价

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20242769、DD20243133、DD20220885)、自然资源部生态地球化学重点实验室开放课题基金“豫北典型区耕地土壤重金属迁移富集及生物有效性研究 (ZSDHJJ202303)”联合资助。

第一作者简介: 刘淑亮 (1986-), 高级工程师, 研究方向: 生物地球化学。Email: liushuliang1234163.com

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

豫北区土壤-植物中 8 种重金属形态分析 及其生物有效性研究

万惠芸^{1*}

1. 中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心, 山东 烟台 264000

重金属的生物有效性是评价重金属环境风险和危害程度的重要依据。本文以豫北地区土壤-小麦籽实为研究对象, 采用“BCR 连续提取法”、“DTPA 一步提取法”两种分析方法分别获得研究区土壤重金属生物有效态含量, 并相互验证; 进一步采用“次生相与原生相分布比值法 (RSP)”、“风险评价编码法 (RAC)”两种评价方法对重金属生物有效性和环境风险进行了评价, 并相互验证。结果显示: (1) 研究区土壤中 Cr、Ni、Cu、Co、Zn、Pb、Mn 主要赋存形态为残渣态, 表明以上 7 种重金属元素在土壤中以“稳态”形式赋存, 生物毒害风险较小; 而 Cd 主要赋存形态为弱酸提取态 (39%) 和可还原态 (50%), 具有较强的迁移能力与较高的生态风险。(2) 土壤 pH、有机质与几种重金属各形态间相关性不显著,

As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的多数形态与其对应的重金属总量均呈显著正相关关系, 表明研究区土壤中 78 种重金属的赋存形态主要受其总量的影响。

(3) 采用次生相与原生相比值法 (RSP) 评价结果表明: Cd 处于高度污染水平, Mn、Pb 处于轻度污染水平, 其他元素处于无污染水平; 采用风险编码法风险评价 (RAC) 评价结果表明: Cd 处于高风险水平, Mn 处于中风险水平, Zn、Co、Ni 处于低风险水平, Cr、Cu、Pb 处于无风险水平。Cd 有效态组分、潜在有效态组分远高于其他重金属, 两种评价方法均表明 Cd 元素的生态风险最大, 应引起高度关注。

关键词: 农田土壤; 农作物; 重金属; 风险评价; 赋存形态

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20242769、DD20243133、DD20220885)、自然资源部生态地球化学重点实验室开放课题基金“豫北典型区耕地土壤重金属迁移富集及生物有效性研究 (ZSDHJJ202303)”联合资助。

第一作者: 万惠芸, 硕士, 助理工程师, 主要从事岩矿测试和生物地球化学研究。E-mail: 1239943760@163.com。

通信作者:

刘玖芬, 硕士, 正高级工程师, 主要从事岩矿测试与地球化学。E-mail: 13863858360@163.com。

刘淑亮, 高级工程师, 主要从事岩矿测试和生物地球化学研究。E-mail: 13863858360@163.com。

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

岷江水体重金属离子地球化学行为及环境效应研究

刘润鑫^{1*}, 杨斌²

1. 成都理工大学(宜宾校区)新能源科学与工程系, 四川 宜宾 644000;

2. 成都理工大学 地球化学系, 成都 610059

1 研究背景

岷江作为长江上游重要支流, 流域面积达 13.5 万平方公里, 流经四川盆地核心经济区, 承载着成都平原 80% 以上的工农业用水需求。近年来, 流域内工业化进程加快(如德阳重装基地、眉山化工园区), 农业化肥年施用量达 280 万吨(折纯量), 导致 Cd、Pb、Cr、As 等重金属通过地表径流(年均输入量约 1200 吨)和大气沉降(年沉降通量 15~20 $\mu\text{g}/\text{m}^2$)持续进入水体。2022 年环境监测数据显示, 干流成都段 Cd 浓度超标率达 35%, 彭山江口断面 As 浓度峰值达 0.12 mg/L , 远超 III 类水质标准(0.05 mg/L)。本研究通过碳硫同位素示踪($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$)与多元素联合分析(ICP-MS 检测 65 种元素), 旨在揭示重金属污染的时空演变规律, 为流域生态安全屏障建设提供理论支撑。

2 研究方法

2.1 样品采集

采用网格化布点法, 在干流(宜宾至都江堰段)设置 28 个监测断面, 支流(青衣江、大渡河等)设置 16 个汇入口监测点。针对重点污染源(如攀钢集团、长虹电子)设置 5 个加密采样区, 每个采样点同步记录水温(18.5~24.3 $^{\circ}\text{C}$)、pH(6.8~8.2)、电导率(200~450 $\mu\text{S}/\text{cm}$)等水文参数。沉积物样品使用重力柱状采样器获取 0~50 cm 分层样品, 通过 X 射线荧光光谱(XRF)预筛选高污染层位。土壤样品采用 5 点混合法, 在距河岸 50 m 范围内按 0~20、20~40 cm 分层采集, 共获取有效样品 432 组。

2.2 分析技术

水体样品经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后, 采用三重四极杆 ICP-MS (Agilent8800) 进行检测。通过动态反应池技术(DRC)消除 ArCl^+ 对 Cr 的干扰, 采用 Sc、Ge、In 内标法校正基体效应。仪器检出限

(3σ) 分别为: Cd 0.001 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Pb 0.005 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cr 0.003 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、As 0.002 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。质量控制显示, 国家标准物质(GBW08607)测定值与标准值偏差 $<2\%$, 方法精密度 RSD 为 0.8%~1.2%, 加标回收率 92.5%~108.3%, 完全符合 HJ 700-2014 标准要求。

3 研究结果

岷江干流重金属污染呈现显著空间异质性, 成都段受汽车制造(Cd 排放系数 0.35 $\text{g}/\text{辆}$)和电子废弃物拆解(Pb 浸出率 1.2%)影响, Cd ($0.018 \pm 0.005 \text{ mg}/\text{L}$)、Pb ($0.032 \pm 0.008 \text{ mg}/\text{L}$) 浓度显著高于其他河段; 乐山段因不锈钢加工产业集群导致 Cr ($0.125 \pm 0.021 \text{ mg}/\text{L}$) 超标严重; 支流青衣江 As 污染突出($0.075 \pm 0.015 \text{ mg}/\text{L}$), $\delta^{34}\text{S}$ 值(+8.2‰~+12.5‰)显示与磷矿浮选废水特征吻合。水-沉积物界面研究表明, Cd 的分配系数(K_d)在 3000~5000 L/kg 之间, 受有机质含量($r=0.78$, $p<0.01$)和氧化还原电位(ORP)控制($r=-0.65$, $p<0.05$), 主要以 CdS (62%) 和 CdCO_3 (28%) 形式存在, pH >7.5 时易解吸; 水文模拟显示高流量($>2000 \text{ m}^3/\text{s}$)促进迁移, 枯水期($<500 \text{ m}^3/\text{s}$)则沉积富集。生态风险评估显示, 基于 Hakanson 指数法, Cd 的单项污染指数($E_i^i=85$)达中等风险, 综合污染指数($\text{RI}=125$)整体低风险但 Cd 贡献率 68%, 其可交换态占比 18.5%对底栖生物构成直接威胁。

4 结论与建议

本研究基于岷江流域重金属污染的时空演化模型, 提出四大治理策略: 工业源方面建立重点企业(如攀钢西昌钢钒)在线监测系统, 推广离子交换树脂法(Cd 去除率 $>95\%$)和电絮凝技术(Cr 去除率 $>90\%$), 并对电子废弃物拆解行业实施“一企一策”管理; 农业面源治理推广“有机肥替代+生物炭改良”技术(Cd 钝化率 45%), 建设 20 万亩示范基地并研发物联网施

第一作者简介: 刘润鑫, 本科在读, 专业: 新能源科学与工程.Email: 2847185494@qq.com

第二作者简介: 杨斌, 理学博士, 讲师, 研究方向: 环境地球化学.Email: wo.aitangke@163.com

肥系统提升化肥利用率至 42%;生态修复采用沉水植物(黑藻富集系数 850~1200)与“人工湿地+生态浮岛”组合工艺(处理规模 5 万 m³/d);监测预警体系升级在线监测站并构建天地空一体化网络,开发机器

学习模型实现 72 小时污染预警(准确率>90%)。

关键词: 岷江;重金属污染;地球化学行为;环境效应

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

“惰性矿物”在砷形态转化中的关键作用

王鑫^{1,2*}, 蒲生彦¹, 王琳玲²

1. 成都理工大学 生态环境学院, 成都 610059;

2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 武汉 430074

砷的形态转化过程影响着环境中砷的生物可利用性、可迁移性以及潜在环境风险。砷的形态主要取决于(共)沉淀-溶解和吸附-脱附等反应过程, 其中沉淀过程可形成与 Fe、Ca、S 等元素结合的含砷矿物, 吸附过程则由 Fe、Mn、Al 等金属氧化物主导, 这些矿物很大程度上控制着砷的环境行为。其他与砷直接相互作用能力较弱的矿物常被看作是对砷形态转化影响很小的“惰性矿物”, 如黏土矿物、碳酸盐岩矿物等。这些“惰性矿物”通常具有较强的表面负电性, 导致其对砷氧阴离子具有天然的排斥作用, 从

而不具备显著的直接砷吸附固定能力。然而, 这些“惰性矿物”的负电表面可与 Fe、Ca 等金属阳离子强烈作用, 则可能通过改变 Fe、Ca 等与 As 密切相关元素的形态来间接影响砷的形态。本研究报道了高岭石强化亚铁氧化固砷和方解石诱导亚砷酸钙外延结晶成矿的相关进展, 为深入理解“惰性矿物”在砷形态转化中的关键作用提供参考。

关键词: 砷形态转化; 黏土矿物; 碳酸盐岩矿物; 界面反应

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

Ba 同位素指示氧化还原电位对重晶石污染土壤中 Ba 元素地球化学行为的影响

宫迎增^{1*}, 徐树铭¹, 熊朝¹

1. 贵州民族大学 生态环境工程学院, 贵阳 550025

重晶石是重要的矿产资源。中国是重晶石产量最高的国家。重晶石矿开采过程会使大量重晶石进入土壤中。由于重晶石在水体中的溶解度非常低, 其环境危害长期被人忽视。土壤的还原环境是可以极大促进重晶石的溶解, 导致大量的 Ba 被释放进入土壤溶液, 从而导致环境危害。定量制约土壤氧化还原电位 (Eh) 对重晶石溶解的影响, 是防治土壤重晶石环境危害的前提。大河边重晶石矿是世界上最大的重晶石矿床, 我们选取大河边重晶石矿区严重受重晶石污染

的水稻土, 进行栽培实验, 控制淹水和落干时间, 连续测试土壤氧化还原电位和 pH, 并分析孔隙水和土壤不同存在形式 Ba 含量和同位素组成。研究表明长期淹水土壤氧化还原电位一直维持在较低水平 (-200 mV 以下) 可以显著促进重晶石中 Ba 的释放, 而周期性淹水-落干土壤氧化还原电位变化明显, 孔隙水 Ba 含量更有可能受到土壤中其他组分的控制。

关键词: Ba 同位素; Ba 污染; 氧化还原电位

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

酸性条件下砷的赋存形态与稳定性

王少锋^{1*}

1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024

本研究聚焦于酸性条件下砷的赋存形态与稳定性, 深入探讨其在环境地质过程中的行为及其效应。我国水土环境中砷污染问题严峻, 与有色矿冶活动紧密相关。研究发现, 砷酸铁是酸性条件下重要的砷赋存形态, 其形态转化及稳定性对砷污染控制具有重要意义。通过实验与分析, 揭示了硫酸根、Fe(III) 和 Fe(II) 对砷酸铁的影响机制。硫酸根可加速砷酸铁

沉降并促进其分解, Fe(III) 增加溶解态和胶体态砷的比例, 提升砷的迁移性, 而 Fe(II) 则促进砷酸亚铁的形成, 提升砷的稳定性。这些发现为酸性环境下的砷污染治理提供了科学依据。

关键词: 酸性条件; 砷; 砷酸铁; 硫酸根; Fe(III) / Fe(II)

基金项目: 国家重点研发计划 (2024YFC3712602)

第一作者简介: 王少锋 (1970-), 教授, 研究方向: 环境地球化学. Email: swang@dlut.edu.cn

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

水生生态系统汞同位素分馏、来源和迁移转化过程示踪

付学吾^{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

汞同位素同时具有质量分馏、奇数和偶数汞同位素非质量分馏, 是迄今唯一具有“多维”同位素示踪体系的重金属, 不仅能定量解析环境中汞的来源, 还能示踪汞的迁移和转化过程, 为汞的环境地球化学循环研究提供了更准确、更可靠甚至是排他性研究手段。然而, 天然环境中汞同位素的分馏规律和机制认识不清, 制约了汞同位素在源解析和迁移转化过程示踪方面的应用潜力。该工作系统研究了水生生态系统不同形态汞的同位素组成, 并以此为基础, 获得了以下几个方面的主要认识: (1) 水体溶解态汞、颗粒汞、溶解性气态汞和活性汞同位素组成存在明显差异, 表明汞进入水体后并不像此前猜测的出现了快速的均质化; (2) 沉积物汞主要来自于水体颗粒汞的沉积作用, 占比可达 95% 以上;

(3) 水体二价汞还原主要受光化学还原影响, 光化学还原主要发生在溶解态汞, 而颗粒汞贡献很小; (4) 大气零价汞向水体的扩散是水体溶解性气态汞的重要来源, 占比可达 40%~54%, 而并非如传统认识的主要来自于水体溶解态汞的还原过程; (5) 水/气界面零价汞交换是一个双向过程, 首次定量了水/气界面大气零价汞沉降通量和水体零价汞的排放通量, 发现大气零价汞沉降对水体汞的贡献高于大气汞湿沉降; (6) 建立了湖泊汞同位素质量平衡模型, 实现了全部汞输入源相对贡献的定量解析, 揭示地表径流是湖泊生态系统汞的最重要来源。

关键词: 汞同位素; 水生生态系统; 分馏规律; 源解析; 迁移转化过程

基金项目: 中国科学院基础前沿科学研究计划从 0 到 1 原始创新项目

第一作者简介: 付学吾 (1981-), 研究员, 研究方向: 环境和同位素地球化学. Email: fuxuewu@mail.gyig.ac.cn

*通讯作者简介: 付学吾 (1981-), 研究员, 研究方向: 环境和同位素地球化学. Email: fuxuewu@mail.gyig.ac.cn

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

汞矿区汞污染稻田风险管控技术研究

王建旭^{1*}, 潘昭阳¹, 吴才鑫¹, 冯新斌¹

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550082

水稻甲基汞污染是我国西南汞矿区面临的突出生态环境问题, 矿区居民因食用汞污染稻米导致不同程度的甲基汞暴露健康风险。因此, 建立绿色和低成本汞污染稻田风险管控技术对保护人体健康和区域生态安全具有十分重要的意义。系统研究了稻田土壤中的汞随氧化还原电位波动的转化规律, 并探究了基于氧调控的汞污染稻田风险管控技术。主要研究结果如下, (1) 土壤中溶解态汞和甲基汞的含量随氧化还原电位升高而呈降低, 且这一过程受微生物、土壤胶体和铁矿物转化的偶联调控。基于此发现, 进一步探究了不同增氧措施(垄作和基于太阳能的自动增氧装置)对土壤汞转化及水稻富集汞的影响。(2) 汞污染稻田实施垄作后, 土壤溶液中铁锰含量分别降低 82%~88%和 40%~80%, 溶解态总汞和甲基汞含量分别降低 36%~74%和 62%~

76%。此外, 水稻籽粒中总汞和甲基汞的含量分别降低 3%~27%和 22%~47%。同时, 垄作可增加水稻稻穗生物量 10%~50%, 表明垄作不仅能降低水稻汞污染风险, 还有具有促进水稻生长的作用。(3) 基于太阳能的自动增氧装置处理稻田后, 土壤溶液中总汞含量平均降低 24%~36%, 土壤中甲基汞含量平均降低 18%~28%, 而水稻籽粒中总汞和甲基汞含量分别平均降低 30%和 37%。此外, 基于太阳能的自动增氧装置处理后水稻籽粒生物量平均增加了 28%, 表明水稻根际增氧不仅能降低稻米汞含量, 同时还有助于水稻增产。研究结果对汞污染稻田风险管控具有一定的指导意义。

关键词: 稻田汞污染; 风险防控; 安全生产; 汞矿区

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

稀土污染土壤减量化修复研究

李鸿博¹, 陈情泽¹, 梁晓亮¹, 朱建喜¹, 朱润良^{1*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

稀土元素 (REEs) 因其广泛的工业应用及在风化壳中的普遍赋存而广泛存在于环境中, 并作为新兴污染物引发显著关注。土壤淋洗技术被认为是修复 REEs 污染土壤的有效手段, 但传统淋洗剂常导致土壤酸化和盐渍化, 对微生物群落与植物生长产生负面效应。本研究探讨了可生物降解螯合剂 (BCs): 谷氨酸-N, N-二乙酸 (GLDA)、亚氨基二琥珀酸 (ISA) 与聚天冬氨酸 (PASP), 在污染农田土壤 REEs 去除中的应用潜力。结果表明, REEs 去除效率与 BCs 浓度、液固比和淋洗时间呈正相关, 而与溶液 pH 呈负相关。通过响应曲面分析确定最优淋洗参数, GLDA、ISA 与 PASP 对 REEs 的总去除率分别达 50.8%、

40.5%和 23.2%。统计分析表明, BCs 浓度是影响淋洗效果的主导因素。此外, BCs 淋洗显著去除可还原态 REEs (即铁锰氧化物结合态), 从而降低土壤中 REEs 的迁移性与生物有效性。生物有效态 REEs 的减少显著降低了污染土壤的环境风险。值得注意的是, BCs 淋洗后土壤酶活性显著提升, 表明其对土壤健康具有积极调控作用。本研究为 BCs 修复 REEs 污染土壤提供了科学依据, 其中 GLDA 展现出优异的工程应用潜力。

关键词: 土壤淋洗; 稀土元素; 生物可降解螯合剂; 环境风险; 土壤健康

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (42225203); 国家自然科学基金 (42272045, 42302033); 广东省基础与应用基础研究重大项目 (2019B030302013); 广东省基础与应用基础研究基金 (2023A1515110854, 2022A1515010606); 广东省科技计划 (2023B1212060048)

第一作者简介: 李鸿博 (1993-), 助理研究员, 研究方向: 土壤污染成因与修复技术. E-mail: lihongbo@gig.ac.cn

*通信作者简介: 朱润良 (1979-), 研究员, 研究方向: 矿物表界面反应及资源利用. E-mail: zhurl@gig.ac.cn

• 专题 11: 金属元素环境地质过程及效应 •

施氏矿物与 Mn (II) 界面反应驱动的重金属迁移转化

陈梅青¹, 吴平霄^{2*}

1. 广东工业大学, 广州 510006;

2. 华南理工大学, 广州 510006

施氏矿物作为一种富含硫酸根的水合羟基铁氧化物, 在受酸性矿山废水 (AMD) 污染的河流沉积物以及土壤中广泛存在。它与金属阳离子之间存在着强烈的相互作用, 这种相互作用不仅对矿物的物相演化进程产生影响, 而且对重金属的形态、迁移以及归趋起着关键的控制作用。本研究以 Mn (II) 为可变价金属阳离子的典型代表, 深入探究了含铬施氏矿物 (Cr-Sch) 与 Mn (II) 之间在界面相互作用过程中矿物的演化, 以及重金属 (Mn 和 Cr) 的再分配行为。研究结果表明, 当 pH 值为 3.0 和 7.0 时, Mn (II) 的存在会对施氏矿物的转化过程产生抑制作用。这是因为被吸附的 Mn (II) 限制了铁氧化物表面位点的活性, 进而减缓了施氏矿物界面的溶解-重结晶过程。当 pH 值为 7.0 时, Mn 会部分取代矿物结构中 Fe (III) 的位点, 导致 Fe-SO₄ 结构破坏, 同时更多的 SO₄²⁻ 被释放出来。当 pH 值

为 10.0 时, Mn (II) 会取代矿物结构中的 Fe (III), 或者与矿物表面的 -OH 发生络合反应, 形成 Mn-O 复合物, 使得转化产物由赤铁矿转变为针铁矿。与此同时, Mn (II) 的吸附作用会使矿物表面携带更多的正电荷, 从而显著增强了矿物对 Cr 的固定能力。此外, 施氏矿物为 Mn (II) 和 Cr (VI) 之间的电子转移提供了有效的通道, 进而促进了 Cr (VI) 的还原反应。在施氏矿物的转化过程中, Mn (II) 能够将部分 Cr (VI) 还原为 Cr (III), 并将其固定在矿物内部, 从而降低了 Cr (VI) 的迁移性和生物有效性。本研究对于深入理解共存金属阳离子与施氏矿物之间的界面相互作用及其对重金属迁移转化的影响机制, 为矿区重金属污染的修复工作提供了理论基础和支撑。

关键词: 施氏矿物; 重金属; 迁移转化

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42207254)

第一作者简介: 陈梅青 (1991-), 副教授, 研究方向: 环境矿物学. Email: cmq@gdut.edu.cn

*通信作者简介: 吴平霄 (1968-), 教授, 研究方向: 地质矿物学. Email: pppxwu@scut.edu.cn