

河北省典型铅锌矿区重金属赋存形态及生物有效性分析

于聪灵^{1,2)}, 金倩^{1,2)}, 孙孟华^{1,2)}, 李晓敬^{1,2)}, 刘安^{1,2)}

1) 河北省地质实验测试中心, 河北保定, 071051;

2) 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北保定, 071051

关键词: 重金属; 形态; 生物有效性; 铅锌矿区

随着工业化的发展, 土壤中重金属污染问题日益严重。重金属具有隐蔽性和滞后性等特点, 通过农作物长期吸收和食物链的累积富集进入人体, 危害人体健康(孙厚云等, 2021)。铅锌矿是国家战略性矿产资源之一, 其在为人类社会提供物质原料的同时, 尾矿中有毒组分随着矿区废水径流、雨水冲刷、矿尘、烟尘等方式分散到附近耕地土壤, 严重危害区域生态系统(陈盟等, 2022)。重金属作为重要的有毒组分, 其赋存形态和生物有效性是准确评估环境健康效应的重要方向。

河北省铅锌矿开采的历史悠久, 以往针对铅锌矿区研究多集中在矿产的地质学分析(马玉波等, 2022), 针对矿区区域重金属形态和生物有效性研究还较缺乏。为保证生态安全, 本研究以河北省典型铅锌矿区为研究对象, 采用七步提取法深入研究了铜、铅、锌、镉、铬、镍、砷和汞等重金属总量及赋存形态, 采用风险评价编码法和潜在生态风险指数法评价该地区生物有效性。结果表明, 不同重金属表现出不同的形态分布特征, Cd 和 Pb 以潜在有效态为主要形态, 其余 6 种重金属的主要形态为非有效态, 但 Cu、Zn 和 Hg 潜在有效态含量较高。

1 重金属的形态分布特征

本次研究所采用的七步提取法, 将土壤中的重金属分为水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰结合态、强有机结合态和残渣态^①。

不同形态的重金属被释放的难易程度不同, 生物利用性和有效性也有所差距, 根据金属形态的移动性和提取的难易程度, 将其分为 3 类: ①有效态, 其中包括水溶态和离子交换态。②潜在有效态, 其中包括碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰结合态及强有机结合态。③非有效态, 包括残渣态。有效态最容易被植物吸收, 具有生物可利用性。碳酸盐与有机结合态具有潜在生物可利用性, 可在一定的条件下经过转化被植物吸收, 而残余态通常对植物或有机体来说不可利用。

为了了解研究区表层土壤重金属元素的形态特征, 本次研究对土壤中 8 种重金属元素的七步形态特征进行分析。各重金属水溶态占总量比例在 7 种形态中最低。离子交换态占比也较低。不同重金属表现出不同的形态分布特征, 除 Cd 和 Pb 以外的 6 种重金属的主要形态为非有效态, 占重金属总量 50% (质量分数, 下同) 以上, 非有效态重金属主要分布在原生和次生硅酸盐矿物晶格中, 性质稳定, 难以迁移和被生物利用, 不易对环境产生危害。虽然 Cu、Zn 和 Hg 主要以非有效态存在, 但是其潜在有效态含量较高, 分别为 $41.58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $45.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $36.26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 也具有一定的环境风险。研究区 Cd 非残渣态的质量分数达到 83.42%, 生物有效性较高的潜在有效态占比最高, 为 65.91%, 生物有效性最高、最易于迁移和转化的有效态占比为 17.51%。Pb 主要的形态为潜在有效态中的铁锰结合态, 其次为非有效态, 含量分别为 52.3% 及 34.5%。

注: 本文为河北省三三三人才资助项目(编号: A201803015)和河北省地矿局地质科研项目(编号: 454-0601-YBN-DONH)的成果。

收稿日期: 2023-04-10; 改回日期: 2023-04-30; 责任编辑: 刘志强。DOI: 10.16509/j.georeview.2023.s1.089

作者简介: 于聪灵, 女, 1993 年生, 硕士, 工程师, 主要从事地球化学测试研究; Email: yucongling@sina.com。通讯作者: 金倩, 女, 1985 年生, 高级工程师, 主要从事地球化学测试研究; Email: 13373121110@163.com。

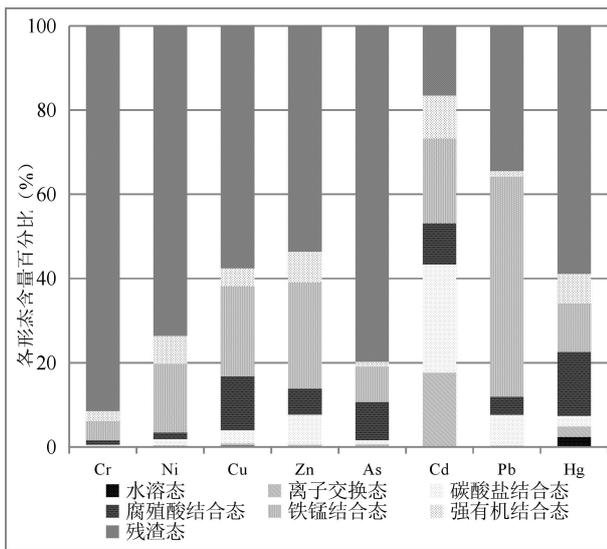


图 1 重金属各形态占全量的百分比

2 生态风险评价

2.1 风险评价编码法评价结果

风险评价编码法(蔡永兵等, 2021)是基于土壤中重金属的不同存在形态对其有不同的结合力而提出的, 重金属的离子交换态和碳酸盐结合态相比水溶态不易被释放, 但当环境中的 pH 或盐度发生改变时, 二者易被再活化, 对土壤环境造成的更大风险。因此, 可通过离子交换态和碳酸盐结合态这两部分占重金属总量的比例来评价其环境风险。

采用 RAC 的评价原则为手段, 根据研究区土壤重金属元素离子交换态和碳酸盐结合态占总量的比例, 探讨研究区重金属对生态环境构成的风险情况。各重金属风险评价等级排序为: Cd>Pb>Zn>Hg>Cu>Ni>As>Cr。其中, Cr 处于无风险至低风险水平, Ni 和 As 处于低风险水平; Cu、Zn 和 Hg 处于低-中风险水平; Cd 大体处于中风险水平, 部分土壤样品风险指数超过 50%, 达到极高风险水平。

2.2 潜在生态风险指数法

生态风险指数法(张丁等, 2022)在考虑重金属含量评价的基础上关注了毒性系数的影响, 评价区域对重金属污染的敏感性。本研究在调查金属元素分布的基础上, 以河北省土壤重金属元素背景值作为参考, 计算了 8 种重金属元素的生态危害指数。结果表明, 河北省铅锌矿中重金属的生态危害指数均值从高到低依次为: Cd>Hg>Pb>Cu>Zn>As>Ni>Cr, 其中 Cd 的潜在生态风险为极高生态风

险, 其次为 Hg 和 Pb, 处于低-中等生态风险, 其余重金属生态风险较低对应中等生态危害水平。该结果与风险评价编码法综合上述潜在风险分析结果, 铅锌矿区及周边土壤中整体生态风险水平较高, 主要是因为 Cd 表现出相对较高生态风险。

3 结论

不同重金属表现出不同的形态分布特征, Hg、Cu、Zn、As、Ni、Cr 等 6 种重金属的主要形态为非有效态, 但 Cu、Zn 和 Hg 潜在有效态含量较高, 也具有一定的环境风险。Cd 和 Pb 的主要形态为潜在有效态, 该结果与风险评价编码法和潜在风险分析结果综合分析认为, 河北省某典型铅锌矿区及周边土壤中整体生态风险水平较高, 主要是因为 Cd 表现出相对较高生态风险。

注 释 / Note

①中国地质调查局. 2005. 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)(DD2005-03).

参 考 文 献 / References

- 蔡永兵, 孙延康, 孟凡德, 索改弟, 李飞跃, 范行军, 张华. 2021. 典型金矿区入湾河流重金属的时空分布特征及风险评价. 环境化学, 40(4): 1167~1178.
- 陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王橛橛, 张睿东. 2022. 阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析. 环境科学, 43(10): 4545~4555.
- 马玉波, 张勇, 李立兴, 邢树文, 张增杰, 张彤, 肖克炎, 王海坡, 范建福. 2022. 大兴安岭北部比利亚谷铅锌矿黄铁矿 Re-Os 同位素年龄及 He-Ar 同位素地球化学特征. 地质学报, 96(4): 1265~1278.
- 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 何泽新, 孙晓明. 2021. 承德伊逊河钼钽磁铁矿小流域土壤重金属地球化学基线及生态风险累积效应. 地质学报, 95(2): 588~604.
- 张丁, 黄容, 高雪松. 2022. 山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析. 环境科学, 43(2): 946~956.

YU Congling, JIN Qian, SUN Menghua, LI Xiaojing, LIU An: Occurrence forms and bioavailability analysis of heavy metals in typical lead-zinc mining areas in Hebei Province

Keywords: heavy metal; metallic form; bioavailability; lead-zinc mining area