

不同地质背景矿区农田土壤重金属迁移的锌稳定同位素示踪研究

夏亚飞 刘宇晖 高庭 刘承帅*

中国科学院地球化学研究所 贵阳 550081

重金属在环境中的迁移和富集受长期人类活动的影响,我国由于大规模的矿山开采而造成的土壤重金属污染问题,是目前生态文明建设必须应对的重要环境问题。土壤重金属迁移转化过程复杂,不仅受重金属自身性质的影响,而且与迁移介质环境条件密切相关。为深入了解具有不同迁移介质环境条件的地质背景下,矿区周边农田土壤重金属的来源及迁移途径。本研究以金属迁移过程活跃、但地表性质差异显著的西南喀斯特和华南红壤典型矿冶区为目标区域,以核心矿区、地表径流、农田土壤等典型环境介质为对象。在系统分析介质性质、结构组成、土壤矿物及污染重金属形态的基础上,进一步以锌(Zn)为目标重金属,以Zn稳定同位素为主要示踪手段,研究不同环境介质Zn的稳定同位素组成,结合源识别模型,定量解析喀斯特和红壤矿区土壤中Zn的污染源及相对贡献,明确了两个矿区Zn的迁移途径。

研究结果显示,西南喀斯特地区土壤中重金属的迁移活性较低,但是选矿活动明显地增加了周围农田土壤中重金属的活性以及生态风险。对比Zn稳定同位素组成发现,相对于其他来自矿区的物质(Zn矿石, $\delta^{66}\text{Zn} = -0.23 \pm 0.03\%$; 尾矿, $\delta^{66}\text{Zn} = -0.42 \pm 0.02\%$), 矿山废水富集重Zn同位素($-0.07 \pm 0.03\%$), 表明重Zn在岩石和矿物溶解过程中优先释放到矿山废水中。农田土壤的Zn同位素组成变化范围较大($-0.19\% \sim -0.33\%$), 且以核心矿区为中心, 随距离增加, 农田土壤中的Zn浓度与Zn同位素比值呈负相关, 表明土壤Zn同位素组成可以较好的指示污染源信息。在矿床开采过程中, 硫化物的氧化转化产生的酸被喀斯特地区大量存在的碳酸盐岩中和, 导致采矿活动影响区环境并未呈现酸性, 而是呈中性或弱碱性, 重金属的迁移转化较不活跃。即矿区废水对周围农田土壤造成的重金属污染有限。进一步通过Zn稳定同位素组成和Zn浓度关系分析(图1), 可以鉴别出该研究区农田土壤的三个污染端元: 尾矿、粉尘、自然土壤。端元混合模型定量计算结果表明, 土壤Zn污染主要来自地质背景, 污染贡献最高达99%。粉尘是人为Zn污染的主要来源, 其平均贡献为19.5%。采矿活动产生的Zn污染主要通过粉尘传播, 来自尾矿中的Zn可通过细粒物质的长期风散进入农田土壤; 碎石及运输过程中产生的大量粉尘颗粒则可直接沉降进入土壤。

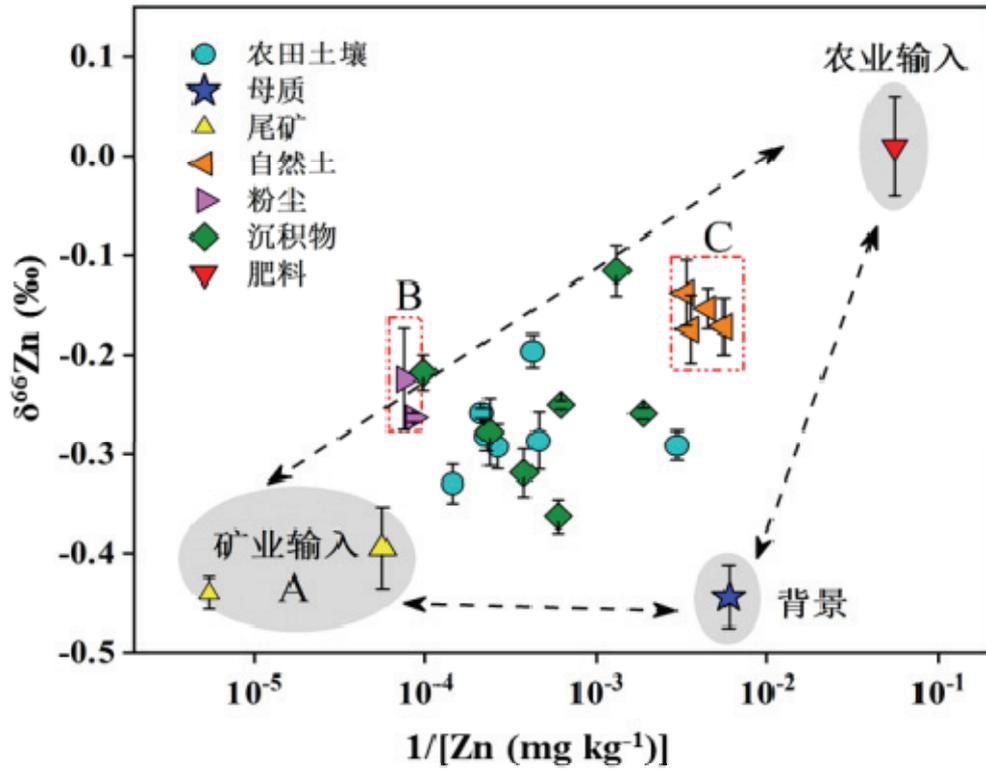


图 1 喀斯特矿区 Zn 同位素组成与 1/Zn 关系图。

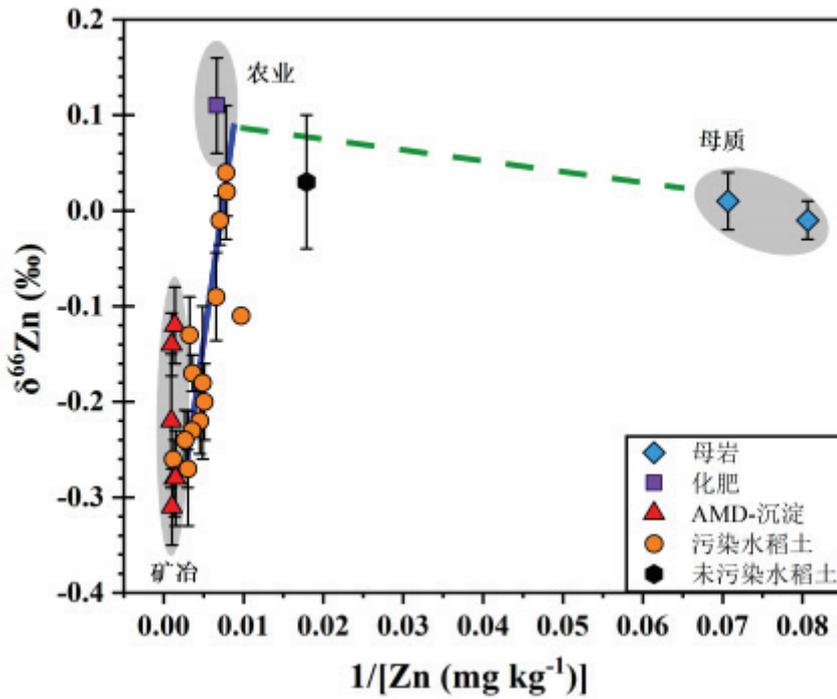


图 2 红壤矿区水稻土 Zn 同位素组成与 1/Zn 关系图。

与喀斯特地区不同，华南红壤矿区酸性矿山废水（AMD）在迁移过程中不易被地表物质中和，矿冶活动导致的 AMD 污灌对矿冶区周围农田土壤造成的污染显著。通过系统分析红壤区土壤的 Zn 同位素组成发现，污染土壤 Zn 富集指数 (EF) 与 Zn 同位素间 ($\delta^{66}\text{Zn}$ 与 $\delta^{67}\text{Zn}$) 存在明显的负相

关,表明土壤中 Zn 同位素组成较好的记录了污染源信息。进一步结合 Zn 稳定同位素和 Zn 浓度的关系(图 2),发现所有污染土壤均落在 AMD-沉淀和化肥的端元混合线上,而未污染土壤则落在化肥及母岩的端元混合线上。这表明矿冶(AMD-沉淀, $\delta^{66}\text{Zn} = -0.35 \sim -0.12 \text{‰}$)、农业(化肥, $\delta^{66}\text{Zn} = 0.11 \text{‰}$)和母质(母岩, $\delta^{66}\text{Zn} = -0.01 \sim 0.01 \text{‰}$)是该区域土壤中 Zn 污染的三个主要端元。且在污染严重的区域,土壤中的 Zn 同位素组成直接指示了矿业和农业活动的影响,相比较来源于母质的 Zn 可忽略不计,这与高地质背景的喀斯特地区存在较大差异。端元混合模型定量计算结果表明,矿冶活动是农田土壤主要 Zn 污染来源,平均贡献率达 66.2%。同时,矿冶活动的贡献还存在由浅至深、由近及远逐渐减少的空间分布特征。与喀斯特地区粉尘传播不同的是,红壤区矿冶活动对污染水稻土的贡献主要通过地表径流输入。AMD 相比矿石富集轻 Zn 同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{AMD-矿石}} = -0.19 \sim 0\text{‰}$),AMD-沉淀相比 AMD 富集轻 Zn 同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{AMD-沉淀-AMD}} = -0.35 \sim -0.08\text{‰}$),表明矿冶活动过程产生的 Zn 主要通过淋滤和共沉淀作用从矿石进入 AMD-沉淀的含铁次生矿物结构中(针铁矿、黄钾铁矾等),并在地表径流的氧化环境中主要以与铁氧化物结合的形式迁移进入土壤。

本研究采用 Zn 稳定同位素示踪方法,定量解析两个地质背景差异较大的矿区土壤 Zn 来源,明确了不同性质地表环境对土壤重金属来源和输入途径的影响。土壤金属元素来源量化及迁移途径解析,可为土壤重金属污染源头及迁移过程控制提供重要理论依据。

关键词:喀斯特土壤;红壤;采矿活动;农田土壤;Zn 稳定同位素

资助项目:中国科学院前沿科学重点项目(QYZDB-SSW-DQC046),国家自然科学基金(U1701241)