

· 环境矿物学 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2025.4123

# 江西德兴铜矿附近流域土壤中重金属化学形态特征及意义

高知睿<sup>1</sup>, 常玉虎<sup>2</sup>, 赵元艺<sup>3</sup>

(1. 中煤地质集团有限公司, 北京 100040; 2. 生态环境部环境规划院, 北京 100041; 3. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 采用 Tessier 修正的七步连续提取法对德兴铜矿区邻近的大坞河、浮溪河和乐安河(德兴段)流域沿岸土壤中重金属 As、Cd、Cr、Cu、Hg 和 Pb 不同化学形态特征进行分析, 研究其含量特征、空间分布特征以及相关性特征, 结果表明, 研究区土壤中重金属不同元素的同种化学形态在平均含量分布上呈现出高度一致性, 各元素化学形态组成特征总体上呈现出多元模式, Cd、Cu 和 Hg 的化学形态组成在空间上表现出显著的差异性。As、Cd 和 Cu 有效态最大百分含量在乐安河(德兴段)流域, Hg 和 Pb 有效态最大百分含量分别在大坞河和浮溪河流域, Cr 有效态含量在 3 个流域基本相同。土壤中不同重金属化学形态间的相关性以 Cu、Hg 和 Pb 较为显著, 化学形态间的相互转化主要受到土壤环境中 pH 值、Eh 值等因素的制约, 同时影响着重金属的可迁移性和生物有效性。德兴地区的矿业活动是该区土壤重金属污染的主要原因, 在该区污染土壤治理与修复的过程中应注意碳酸结合态和有机质结合态的释放与平衡。

**关键词:** 土壤; 重金属; 化学形态; 德兴铜矿; 环境  
**中图分类号:** P595

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2025)01-0167-14

## Chemical speciation characteristics and significance of heavy metals in the soil of the river basin adjacent to the Dexing copper mining area, Jiangxi Province

GAO Zhi-ru<sup>1</sup>, CHANG Yu-hu<sup>2</sup> and ZHAO Yuan-yi<sup>3</sup>

(1. China Coal Geology Group Co., Ltd., Beijing 100040, China; 2. Chinese Academy of Environmental Planning, Beijing 100041, China; 3. MNR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The chemical speciation characteristics of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb) in soils along the banks of the Dawu River, Fuxi River, and Le'an River (Dexing section), adjacent to the Dexing copper mining area, were systematically investigated using the modified seven-step sequential extraction procedure developed by Tessier. The study focused on the concentration profiles, spatial distribution patterns, and inter-element correlations of these metals. The findings demonstrated a high degree of uniformity in the average distribution of specific chemical species across different heavy metal elements within the study area. The chemical speciation profiles generally exhibited a multimodal distribution pattern, with Cd, Cu, and Hg displaying pronounced spatial variability in their respective speciation. The maximum proportion of bioavailable fractions of As, Cd, and Cu was identified in soils from the Le'an River basin (Dexing section), while Hg and Pb reached their highest proportions in the Dawu

收稿日期: 2024-06-12; 接受日期: 2024-12-02; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家科技重大专项(2024ZD1002005)

作者简介: 高知睿(1987-), 女, 高级工程师, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学专业等方面的研究, E-mail: 191432736@qq.com; 通讯作者: 常玉虎(1990-), 男, 工程师, 主要从事矿山环境污染修复方面的研究工作, E-mail: 1204191827@qq.com。

River and Fuxi River basins, respectively. The bioavailable fraction of Cr showed negligible variability across the three basins. Statistically significant correlations were observed among the chemical species of Cu, Hg, and Pb, indicating notable interactions. The interconversion among chemical species was predominantly regulated by soil environmental parameters such as pH and Eh, which also played a critical role in determining the mobility and bioavailability of heavy metals. The study concluded that mining activities in the Dexing region are the principal contributors to heavy metal contamination in local soils. Consequently, remediation strategies for polluted soils in this area should prioritize managing the release and equilibrium of carbonate-bound and organic matter-bound forms to mitigate environmental risks effectively.

**Key words:** soil; heavy metals; chemical speciation; Dexing copper mining area; environment

**Fund support:** National Science and Technology Major Project (2024ZD1002005)

随着国民经济的快速发展,矿产资源的需求量日益增加。金属矿山的开采、冶炼等矿业活动过程中,重金属随尾砂、矿尘、冶金废弃物进入矿山及其邻近土壤,并可由地表径流进入溪水洪流迁移至更远的地区,造成严重的土壤重金属污染(徐友宁, 2005; 李泽琴等, 2008; Acosta *et al.*, 2011; 邢润华等, 2022)。重金属进入土壤环境后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合、吸附等各种反应,形成不同的化学形态并受土壤理化特性及其他环境因素的影响处于一个动态平衡中,随环境条件的变化而互相转化。其中,土壤类型、有机质含量、微生物活动、阳离子交换量、pH值、氧化还原电位等是重金属化学形态类型和生物可利用性的重要影响因素(Chlopecka *et al.*, 1996)。研究表明,重金属的生物可利用性、可迁移性、毒性以及对环境的潜在危害性主要由重金属的化学形态决定,而不是由重金属总量决定(Dumestre *et al.*, 1999; Singh *et al.*, 2005; Panichayapichet *et al.*, 2008; Aydin and Kucuksezgin, 2012)。因此,对重金属不同化学形态的研究,不仅对认识、调控重金属的迁移转化具有重要意义,还有利于进一步加深对土壤重金属污染严重性的认识。

德兴铜矿是我国重要的有色金属生产基地,为亚洲第一大露天铜矿。前人对德兴地区土壤重金属污染做了大量调查和研究(陈翠华等, 2007; 李宏艳等, 2008; 朱志军等, 2008; 王志楼等, 2010),发现该区土壤中重金属含量很高的地点集中在德兴铜矿区周边区域。除土壤介质之外,前人对德兴铜矿不同流域内水系沉积物、微生物、植物等介质做了较为详细的调查研究(柳建平, 2014; 路璐等, 2014; 赵元艺等, 2014),从不同方面反映出德兴铜矿对周围生态环境的影响。关于重金属的化学形

态,前人主要是对大坞河流域沿岸土壤中Cu的化学形态进行了研究(黄长干等, 2004; 初娜等, 2007; 苏静等, 2007; 滕彦国等, 2007; 赵汀等, 2010; 谢学辉等, 2012),缺乏对污染同样严重的浮溪河和乐安河沿岸土壤及Cu之外的其他重金属化学形态的研究。本文以德兴铜矿邻近的大坞河、浮溪河和乐安河(德兴段)流域沿岸土壤中重金属为研究对象,利用连续提取法进行重金属化学形态分析,揭示重金属化学形态组成和分布特征以及对周围生态环境的潜在危害性,为该区土壤重金属污染治理提供科学指导。

## 1 研究区概况

德兴铜矿位于江西省德兴市泗州镇,是我国典型的斑岩型铜矿床,包括铜厂、富家坞和朱砂红3个矿区,该矿可供开采的矿石量约有1 500 Mt,其中铜约达6.45 Mt、钼0.25 Mt、金24 t和银285 t(叶德隆等, 1997),还伴生Re、Co、S等多种有益组分可供综合利用(Zaw *et al.*, 2007; 王永志等, 2008),主要矿石矿物有黄铁矿和黄铜矿。德兴铜矿除3个采场外,还包括4<sup>#</sup>尾砂库、祝家村排石场、泗州选矿厂、低品位矿石堆浸场等矿业工程设施。这些设施中进行的采矿、选矿等矿业活动会产生大量含多种重金属离子的酸性和碱性废水进入矿区邻近的大坞河流域中,造成河水重金属污染。在近河岸处,土壤重金属容易出现明显的累积,用受到矿区排放废水污染的河水灌溉农田作物,农作物中也会产生重金属富集,对居民身体健康产生不利影响。

德兴铜矿周围水系主要有3个流域,分别为大坞河、浮溪河和乐安河。其中乐安河为该区最大的

河流,沿岸生活的居民和农田数量比较多,大坞河和浮溪河是乐安河的支流。大坞河流经德兴铜矿区腹地,受矿业活动影响最为显著,矿山采用低品位矿石堆浸所产生的酸性废水以及浮选过程中产生的碱性废水可经大坞河的沽口流入乐安河。浮溪河紧邻4#尾砂库,为德兴铜矿现今主要使用的尾砂堆积地,堆积有大量细粒尾砂,是亚洲第一大尾砂坝,尾砂中重金属在氧化环境下易发生淋滤迁移,污染周围的水体和土壤。

## 2 样品及测试

### 2.1 样品采集

德兴铜矿土壤样品的采集位置在大坞河、浮溪河和乐安河(德兴段)流域沿岸的周围。沿3个流域上游、中游和下游地区横向和纵向土壤剖面采集河岸周围的土壤样品(图1),同时还采集受矿山开发影响较小的对照区土壤样品,所采集的样品数总计

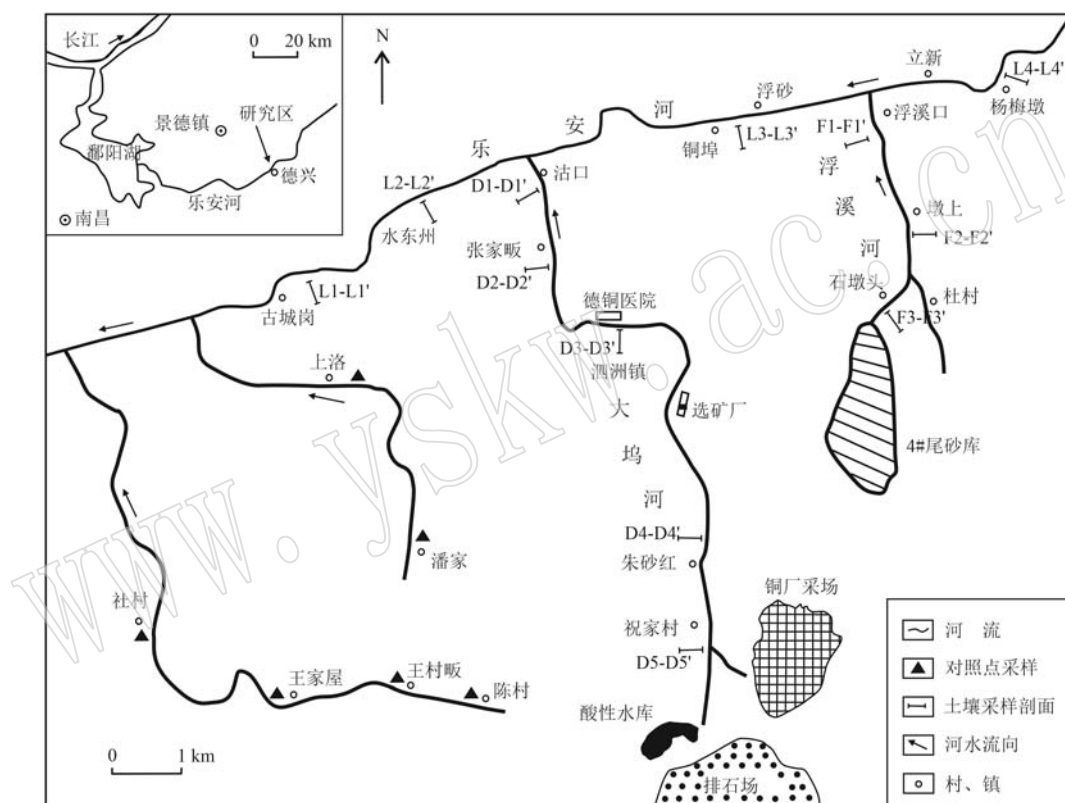


图1 德兴铜矿区土壤样品分布示意图

Fig. 1 Sketch map showing the distribution of soil samples in Dexing copper mining area

66件。土壤样品采集分为两种,①剖面样品:按照河流采样,乐安河是L1-L1'到L4-L4'共计4个剖面,大坞河是D1-D1'到D5-D5'共计5个剖面,浮溪河是F1-F1'到F4-F4'共计3个剖面。每个剖面采样3个,共计36个样品。②对照区样品:重点采集未受矿山开发影响的样品,避开人工施肥区,共计30个样品。所有样品均为将土壤沿不同深度纵向根据土壤的颜色与结构及组成等特征分层,每一层单独取样。

### 2.2 测试方法及数学统计

样品测试由中国地质科学院地球物理地球化学研究所完成,采用 Tessier 修正的七步连续提取法对

土壤样品重金属元素进行形态分析(Tessier *et al.*, 1979)。以水为提取剂提取水溶态(F1),以氯化镁为提取剂提取离子交换态(F2),以醋酸-醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态(F3),以焦磷酸钠为提取剂提取弱有机(腐殖酸)结合态(F4),以盐酸羟胺为提取剂提取铁锰结合态(F5),以过氧化氢为提取剂提取强有机结合态(F6),以氢氟酸提取残渣态(F7)。测试依据 DD2005-03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》、DZ/T0130.2-2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》进行,测试仪器为原子荧光光谱仪、等离子体质谱仪、等离子体光谱仪

等。测试过程中均加入土壤国际样品进行质量控制,其测定均值及偏差均在要求范围内。平行样品测定含量偏差均在10%以内,各元素分析方法的各项技术指标均满足规定的要求。数据统计采用

Excel 2016, 数据分析和图表绘制用 Origin 10.5、IBM SPSS Statistics 24.0、Canoco 5 软件完成,测试数据处理结果见表1。

表1 土壤中重金属元素不同化学形态百分含量统计特征值(样品数  $n=66$ )

%

Table 1 The statistical value of different chemical forms percentage of heavy metals in soil (sample number  $n=66$ )

元素	数值类型	水溶态	离子交换态	碳酸盐结合态	腐殖酸结合态	铁锰氧化物态	强有机结合态	残渣态
As	范围	0.12~3.17	0.06~1.04	0.09~2.16	5.01~23.75	1.79~17.95	0.15~1.95	62.82~89.65
	平均值	0.63	0.35	0.41	10.30	9.09	0.63	78.60
	变异系数	75.0	58.3	80.0	35.5	39.1	58.3	8.8
Cd	范围	0.24~28.05	3.56~63.92	1.71~15.79	5.88~20.77	2.00~29.91	4.02~23.96	0.89~60.39
	平均值	2.78	38.26	8.64	10.82	14.38	7.86	17.26
	变异系数	149.0	36.6	32.8	29.2	43.6	37.8	74.4
Cr	范围	0.03~0.09	0.20~0.55	0.69~3.12	0.68~4.02	1.49~5.47	1.48~8.86	81.25~93.73
	平均值	0.05	0.32	1.75	2.03	2.79	4.17	88.88
	变异系数	22.4	24.9	29.4	36.8	24.2	38.4	3.0
Cu	范围	0.03~5.63	0.08~4.09	2.18~17.99	5.89~32.87	11.35~43.11	2.18~23.02	11.13~73.10
	平均值	0.64	1.12	6.36	19.75	18.58	7.15	46.40
	变异系数	171.4	76.0	54.8	32.0	29.3	40.8	29.4
Hg	范围	0.14~2.28	0.05~8.56	0.06~5.82	0.42~14.80	0.19~6.07	0.19~83.01	9.80~98.58
	平均值	0.73	1.10	0.59	6.68	1.93	49.22	39.76
	变异系数	60.4	119.6	119.0	54.5	71.2	53.4	65.0
Pb	范围	0.06~0.59	0.19~18.0	0.17~26.26	0.59~12.91	3.99~53.19	0.29~4.31	15.94~93.50
	平均值	0.16	5.04	10.20	6.72	36.01	2.24	39.62
	变异系数	46.4	92.0	54.5	44.6	29.8	33.9	40.2

### 3 结果

#### 3.1 重金属总量特征分析

以大坞河、浮溪河、乐安河流域土壤样品各重金

属元素不同化学形态之和作为重金属总量,采用国家标准和德兴地区土壤化学基线(表2)对大坞河、浮溪河、乐安河流域和对照区内土壤样品的质量进行评价。

由大坞河、浮溪河、乐安河土壤重金属元素含量

表2 各元素国家标准和德兴地区土壤地球化学基线

mg/kg

Table 2 National standards of each element and soil geochemical baseline in Dexing area

对应的标准	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Hg	Cr
德兴铜矿土壤地球化学基线	58.90	54.61	138.54	0.37	14.00	0.10	72.87
国家Ⅲ级土壤标准(轻度污染标准)	400	500	500	1.0	30	1.5	400
国家Ⅲ级土壤标准(中度污染标准)	800	1 000	1 000	2.0	60	3.0	800
国家Ⅲ级土壤标准(重度污染标准)	1 200	1 500	1 500	3.0	90	4.5	1 200

注: pH 值>6.5; 德兴铜矿土壤地球化学基线据薛强(2013); 国家Ⅲ级土壤标准参照 GB15618-2018《土壤环境质量农用地污染风险管控标准》。

统计特征表(表3)可以看出,3个流域中Cu元素平均值为211.6 mg/kg,经统计,Cu元素轻度、中度、重度污染样品数分别占42.19%、12.24%、2.95%(4个),德兴地区大部分土壤样品中Cu的含量远超过德兴铜矿土壤中Cu的地球化学基线(表2);Pb元素含量为平均值为50.1 mg/kg,Pb元素仅轻度污染

样品数占28.27%,其他样品土壤中Pb的含量均未超过德兴铜矿土壤中Pb的地球化学基线(表2);Cd元素平均值为0.19 mg/kg,轻度污染样品数有3个,占6.33%,重度污染样品有1个,其他样品土壤中Cd的含量均未超过德兴铜矿土壤中Cd的地球化学基线(表2);As元素含量平均值为25.7 mg/kg,轻



表 3 大坞河、浮溪河、乐安河流域土壤中重金属元素含量特征值 mg/kg

Table 3 Characteristic values of heavy metal content in soils of Dawu River, Fuxi River and Le'an River basins

项目	Cu	Pb	Cd	As	Hg	Cr
均值	211.6	50.1	0.19	25.7	0.86	88.5
中值	76.4	43.8	0.17	18.6	0.25	89.0
最小值	17.4	13.5	0.03	6.9	0.05	38.2
最大值	2 747.0	229.0	1.53	98.3	6.76	229.0

度、中度、重度污染样品数分别占 67.75%、9.28%、1.69% (1 个), 大部分样品土壤中 As 超过了德兴铜矿土壤中 As 的地球化学基线 (表 2); Hg 元素含量平均值为 0.86 mg/kg, 大部分样品中 Hg 的含量在德兴铜矿土壤中 Hg 的地球化学基线之上, Hg 元素轻度污染样品数占比达到 77.42%, 重度污染样品数占到 6.45% (2 个); Cr 元素含量平均值为 88.5 mg/kg, 轻度污染样品数占 74.04%, 大部分样品土壤中 Cr 的含量在德兴铜矿土壤中 Cr 的地球化学基线 (表 2) 之上。

对照区土壤重金属元素含量统计结果 (表 4) 显示, Cu 元素平均值为 40.7 mg/kg, 与研究区相比含量有所降低, 但是部分对照区样品中 Cu 含量依然超过了德兴铜矿土壤中 Cu 的地球化学基线 (表 2), 轻度污染样品数有 3 个, 占 9.68%; Pb 元素含量平均值为 45.1 mg/kg, 绝大部分样品中 Pb 的含量未超过德兴铜矿土壤中 Pb 的地球化学基线, 仅轻度污染样品数占 12.90%; Cd 元素含量平均值为 0.26 mg/kg, 对照区绝大部分样品中 Cd 的含量低于德兴铜矿土壤中 Cd 的地球化学基线, 仅轻度污染样品数有 3 个, 占 9.68%; As 元素含量平均值为 18.1 mg/kg, 大部分样品中 As 含量超过了德兴铜矿土壤中 As 的地球化学基线, As 元素轻度、中度污染样品数分别占 44.31%、2.90%, 污染情况与研究区相比有所降低; Hg 元素含量平均值为 0.14 mg/kg, 大部分样品土壤中 Hg 的含量低于德兴铜矿土壤中 Hg 的地球化学基

表 4 对照区土壤中重金属元素含量特征值 mg/kg

Table 4 Characteristic values of heavy metal elements in soil in the control area

项目	Cu	Pb	Cd	As	Hg	Cr
均值	40.7	45.1	0.26	18.1	0.14	79.8
中值	36.4	44.6	0.26	15.0	0.09	80.4
最小值	28.6	31.9	0.08	2.1	0.01	65.7
最大值	89.3	57.4	0.45	96.6	2.31	102.0

线 (表 2), 仅轻度污染样品数占到 27.42%, 重度污染样品数占到 1.27%; Cr 元素含量为平均值为 79.8 mg/kg, 大部分样品中 Cr 的含量超过德兴铜矿土壤中 Cr 的地球化学基线, 轻度污染样品数占 70.97%。

与对照区土壤相比, 大坞河、浮溪河、乐安河流域土壤中 Cu、As 和 Hg 呈轻-中度污染, 部分样品呈重度污染; Cr 呈轻度污染; Cd、Pb 的污染程度较其他重金属元素轻, 绝大部分样品中重金属元素含量低于该区土壤地球化学基线。

### 3.2 形态含量特征

重金属不同化学形态间的百分含量差异明显。6 种重金属的水溶态含量占总量的比例都非常低, 除 Cd 外, 其他重金属的水溶态平均百分含量均不足 1% (表 1)。不同重金属的残渣态百分含量都比较高, 其中 As 和 Cr 的化学形态中以残渣态为主, 平均百分含量分别高达 78.60% 和 88.88%。除残渣态外, As 的铁锰氧化物态和腐殖酸结合态占比也较高, 平均百分含量均在 10% 左右 (表 1); 而 Cr 其他化学形态百分含量很小, 占比第 2 位的强有机结合态平均百分含量也仅为 4.17%。Cd 以离子交换态最多, 而残渣态的 Cd 是所有重金属中百分含量最少的, 平均百分含量仅为 17.26%。Cu 除残渣态之外, 主要是铁锰氧化物态和腐殖酸结合态, 其次为强有机结合态和碳酸盐结合态, 其中 Cu 的腐殖酸结合态平均百分含量在所有重金属中最高 (19.75%)。Hg 最主要的化学形态为强有机结合态, 远高于其他重金属, 平均百分含量为 49.22%, 其次为残渣态。Pb 主要为残渣态和铁锰氧化物态, 其次为碳酸盐结合态, 其铁锰氧化物态百分含量 (平均值为 36.01%) 远高于其他重金属。综上所述, 研究区土壤中重金属的各元素化学形态组成特征总体上呈现出多元模式, As 和 Cr 的残渣态占据绝对优势, 因此二者的性质相对比较稳定, 而 Cd、Cu、Hg 和 Pb 除残渣态外其他化学形态占比较大, 表明这些重金属容易受到外界环境变化的影响。

### 3.3 空间分布特征

重金属化学形态可分为有效态和非有效态, 其中有效态又可分为直接利用态和间接利用态。水溶态和离子交换态易于被周围环境中生物直接吸收利用, 危害比较大, 称为直接利用态; 而碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物态和强有机结合态相对比较稳定, 但在较强的酸性介质或适当环境条件下重金属可以释放出来而被生物吸收利用, 对周围

生态环境构成潜在威胁(韩春梅等, 2005),称为间接利用态。残渣态为非有效态,其性质稳定,受外界条件变化影响较小。研究区土壤中重金属化学形态在大坞河、浮溪河、乐安河(德兴段)和对照区分布特

征见图2。由于重金属的水溶态百分含量都很小,这与前人的研究成果也是相一致的(Tessier *et al.*, 1979),因此可忽略其在空间上不同地点的变化。重金属不同的化学形态空间变化特征具体如下:

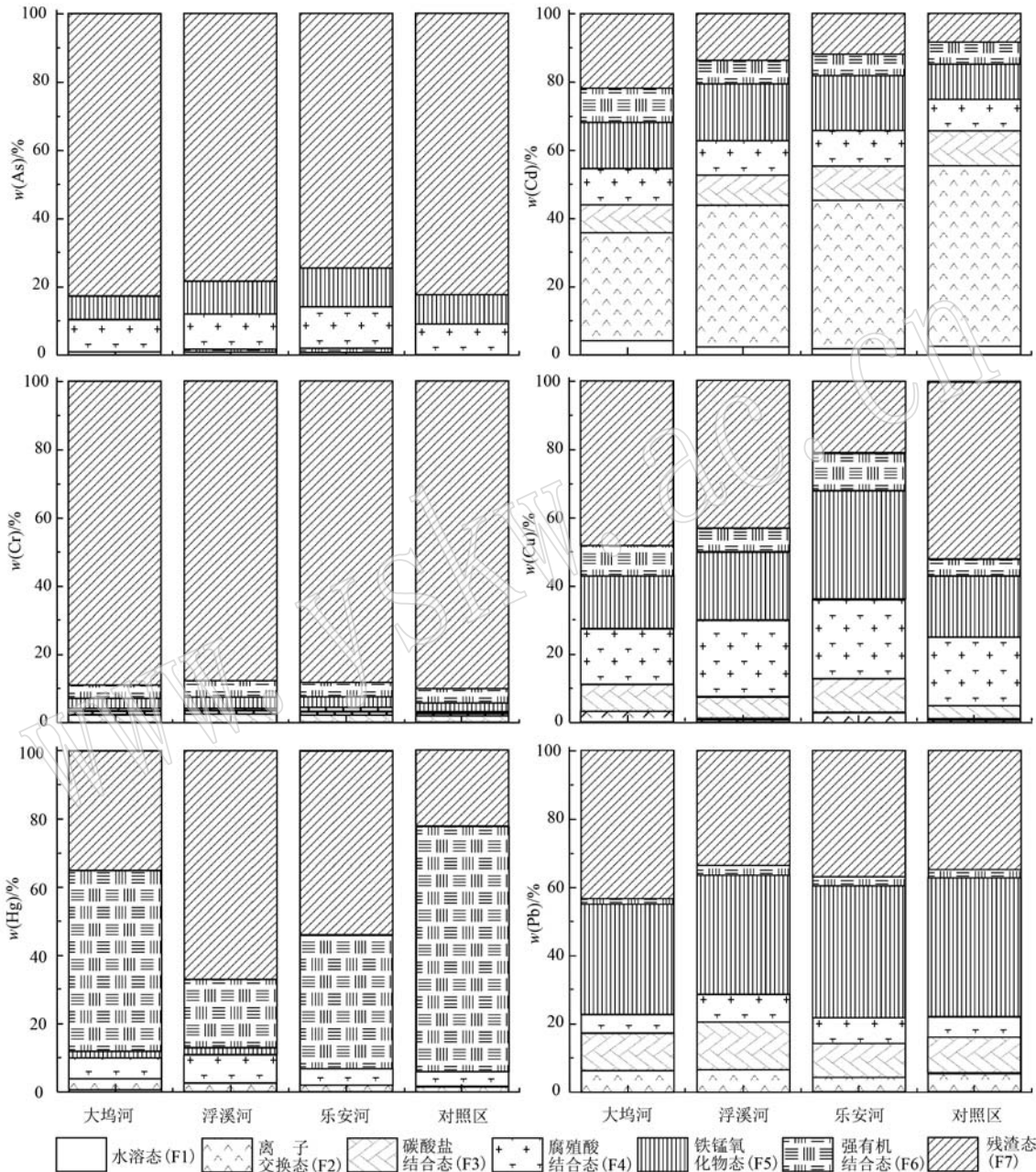


图2 德兴铜矿区不同采样区土壤重金属化学形态平均含量分布图

Fig. 2 Diagram showing the distribution of average percents of heavy metals speciations in different area of Dexing copper mining area

As 的主要化学形态有间接利用态中的腐殖酸结合态和铁锰氧化物态,以及非有效态的残渣态,它们在大坞河、浮溪河、乐安河(德兴段)和对照区百分

含量大小排列顺序均为 F7>F4>F5。上述 4 个地点 As 的化学形态变化很小,但乐安河(德兴段)沿岸土壤中 As 的有效态百分含量最高,其对外界环境的潜



在危害性也最大。

Cd的不同化学形态在空间上变化均比较显著,大坞河土壤中Cd主要的化学形态百分含量大小排列顺序为F2>F7>F5>F4>F6>F3;对照区则为F2>F5>F3>F4>F7>F6;而浮溪河和乐安河为F2>F5>F7>F4>F3>F6。大坞河、浮溪河、乐安河(德兴段)和对照区土壤中Cd的有效态百分含量逐渐升高,残渣态逐渐降低,有效态组成中以直接利用态的离子交换态为主,污染性较大。

Cr的化学形态几乎全部为非有效态的残渣态,平均百分含量在89%左右,其他化学形态的百分含量很小,空间变化上也不明显。因此,研究区内土壤中的Cr性质稳定,对周围生态环境的潜在威胁很小。

Cu的主要化学形态有间接利用态中的腐殖酸结合态、铁锰氧化物态、强有机结合态和碳酸盐结合态,以及非有效态的残渣态。大坞河、浮溪河和对照区土壤中Cu的主要化学形态排列顺序均为F7>F4>F5>F6>F3,而乐安河(德兴段)为F5>F4>F7>F6>F3。上述4个地点中,乐安河沿岸土壤中Cu的有效态最高,与As相同,且有效态组成都以间接利用态的腐殖酸结合态和铁锰氧化物态为主。

Hg的主要化学形态有间接利用态中的强有机结合态和腐殖酸结合态,以及非有效态的残渣态。大坞河和对照区土壤中Hg主要化学形态排列顺序均为F6>F7>F4;而浮溪河和乐安河(德兴段)为F7>F6>F4。上述4个地点土壤中,Hg的有效态均以强有机结合态为主,其在浮溪河沿岸土壤中含量最低。

Pb的主要化学形态有直接利用态的离子交换态,间接利用态的碳酸盐结合态、腐殖酸结合态和铁锰氧化物态,以及非有效态的残渣态。浮溪河、乐安河(德兴段)和对照区土壤中Pb的主要化学形态百分含量大小排列顺序均为F5>F7>F3>F4>F2;而大坞河则为F7>F5>F3>F2>F4。土壤中Pb的有效态在不同地点空间变化不明显,百分含量近似相同。

### 3.4 相关性特征

对研究区土壤中重金属元素不同化学形态进行Spearman相关分析(表5),结果表明,不同重金属各化学形态间的相关性差异很明显。如Cr的离子交换态与其他化学形态的相关性差,相关系数均远小于0.5;Cu的离子交换态与其他化学形态具有较显著的相关性,相关系数在0.516~0.909;Cd的水溶

态与其他化学形态的相关性极不显著,而Hg的水溶态与其他化学形态的相关性较好,相关系数最小的为Hg的水溶态-碳酸盐结合态间(0.510);Cu和Pb的残渣态与其他化学形态的相关系数分别为0.405~0.655和-0.029~0.165,差异性很大。上述不同重金属各化学形态间的相关性差异可能是由于其地球化学性质的差异所引起的。

土壤中重金属的全量与不同化学形态相关性差异比较明显。在所分析的6种重金属中Cu的全量与其他7种化学形态均呈显著的正相关关系,相关系数均在0.5以上,其中强有机结合态的Cu与全量的相关性最为明显,相关系数高达0.897。除Cu之外,化学形态与全量相关性较为显著的有Hg和Pb,其中以Hg的水溶态与全量以及Pb的碳酸盐结合态与全量的相关性最好,相关系数分别为0.808和0.799。相比于其他重金属,Cr的化学形态组成中占据绝对优势的残渣态与全量相关系数高达0.986,这也是6种重金属残渣态与全量相关系数中最大的,Cr的其他化学形态与全量的相关性不是很显著。

相同重金属的不同化学形态间相关性差异很明显。Cd的水溶态与其他化学形态的相关系数均在0.1以下,而Cd的离子交换态-碳酸盐结合态以及腐殖酸结合态-铁锰氧化物态相关系数分别为0.814和0.758,具有显著的相关性。As的离子交换态与其他化学形态的相关系数最大为0.522(离子交换态-残渣态),而As的腐殖酸结合态-铁锰氧化物态以及腐殖酸结合态-残渣态的相关系数分别为0.790和0.734。在Cr、Cu、Hg和Pb的化学形态中也存在这样的差异性,这也说明相同重金属不同化学形态间转化的难易程度是有差异的。研究区土壤中Cu、Hg和Pb不同化学形态间的相关性比较好,其中Cu化学形态间的相关性在所有重金属中是最好的,说明研究区土壤中Cu的平衡比较容易打破,具有较大的可迁移性。

## 4 讨论

### 4.1 重金属的迁移性

德兴铜矿由于多年开采积累了大量的低品位矿石(含铜0.1%~0.25%),这些矿石中金属硫化物主要有黄铁矿、黄铜矿和辉钼矿,此外还含少量斑铜矿、闪锌矿、方铅矿等(赵元艺等,2007)。由于As的地球化学性质与S比较接近,As易取代硫化物中

表5 土壤中重金属化学形态、全量间相关系数

Table 5 The correlation coefficient of chemical forms of heavy metals in soil and full amount

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	Total	
As	F1	1							
	F2	0.446	1						
	F3	0.519	0.238	1					
	F4	0.374	0.431	0.506	1				
	F5	0.242	0.285	0.324	0.790 <sup>*</sup>	1			
	F6	0.055	0.363	0.381	0.576	0.567	1		
	F7	0.463	0.522	0.270	0.734 <sup>*</sup>	0.611	0.470	1	
	Total	0.466	0.526	0.315	0.799 <sup>*</sup>	0.681 <sup>*</sup>	0.512	0.994 <sup>**</sup>	1
Cd	F1	1							
	F2	0.092	1						
	F3	0.065	0.814 <sup>*</sup>	1					
	F4	-0.035	0.481	0.610	1				
	F5	-0.041	0.483	0.618	0.758 <sup>*</sup>	1			
	F6	-0.081	0.296	0.323	0.289	0.330	1		
	F7	0.091	-0.363	-0.259	-0.066	-0.223	0.046	1	
	Total	0.207	0.903 <sup>**</sup>	0.866 <sup>**</sup>	0.675 <sup>*</sup>	0.676 <sup>*</sup>	0.462	-0.09	1
Cr	F1	1							
	F2	0.323	1						
	F3	0.323	-0.062	1					
	F4	0.042	0.129	0.511	1				
	F5	0.423	0.134	0.805 <sup>*</sup>	0.421	1			
	F6	0.254	0.163	0.578	0.496	0.754 <sup>*</sup>	1		
	F7	0.067	-0.056	0.523	0.245	0.623	0.330	1	
	Total	0.121	-0.022	0.620	0.345	0.728 <sup>*</sup>	0.472	0.986 <sup>**</sup>	1
Cu	F1	1							
	F2	0.541	1						
	F3	0.341	0.748 <sup>*</sup>	1					
	F4	0.229	0.778 <sup>*</sup>	0.963 <sup>**</sup>	1				
	F5	0.294	0.909 <sup>**</sup>	0.738 <sup>*</sup>	0.803 <sup>*</sup>	1			
	F6	0.573	0.888 <sup>**</sup>	0.745 <sup>*</sup>	0.767 <sup>*</sup>	0.867 <sup>**</sup>	1		
	F7	0.655	0.516	0.537	0.503	0.405	0.575	1	
	Total	0.561	0.870 <sup>**</sup>	0.864 <sup>**</sup>	0.872 <sup>**</sup>	0.840 <sup>*</sup>	0.893 <sup>**</sup>	0.802 <sup>*</sup>	1
Hg	F1	1							
	F2	0.621	1						
	F3	0.510	0.382	1					
	F4	0.756 <sup>*</sup>	0.452	0.616	1				
	F5	0.733 <sup>*</sup>	0.756 <sup>*</sup>	0.631	0.832 <sup>*</sup>	1			
	F6	0.636	0.681 <sup>*</sup>	0.354	0.454	0.629	1		
	F7	0.550	0.271	0.281	0.716	0.518	0.137	1	
	Total	0.808 <sup>*</sup>	0.688 <sup>*</sup>	0.456	0.786 <sup>*</sup>	0.802 <sup>*</sup>	0.801 <sup>*</sup>	0.698 <sup>*</sup>	1
Pb	F1	1							
	F2	0.188	1						
	F3	0.265	0.774 <sup>*</sup>	1					
	F4	0.263	0.765 <sup>*</sup>	0.674 <sup>*</sup>	1				
	F5	0.112	0.659	0.626	0.812 <sup>*</sup>	1			
	F6	0.046	0.430	0.642	0.534	0.612	1		
	F7	-0.029	0.152	0.165	-0.054	-0.062	-0.061	1	
	Total	0.155	0.784 <sup>*</sup>	0.799 <sup>*</sup>	0.697 <sup>*</sup>	0.721	0.516	0.570	1

注: \*表示  $p < 0.05$  水平的显著相关性, \*\*表示  $p < 0.01$  水平的极显著相关性。



的 S 使得金属硫化物中通常含有一定量的 As (王萍等, 2010), 这也是矿区土壤中 As 的来源。黄铁矿在好氧环境中不稳定, 可被氧化为 Fe 的氧化物, 释放出大量的  $\text{SO}_4^{2-}$  以及与其结合的 As 元素 (Demina *et al.*, 2006)。大量研究 (韩春梅等, 2005; Fan *et al.*, 2008) 表明, 重金属元素的生物可利用性和迁移性与其化学形态有密切关系。研究区土壤中 As 主要以残渣态存在, 而大坞河、浮溪河和乐安河 (德兴段) 土壤中 As 的有效态平均百分含量逐渐升高, 分别为 17.45%、21.86% 和 25.66%, 有效态主要为相对容易迁移的离子交换态和腐殖酸结合态 (图 2), 它们在一定条件下可以释放出重金属, 所以大坞河、浮溪河和乐安河 (德兴段) 土壤中 As 的可迁移能力逐渐增强。残渣态重金属一般存在于原生和次生的硅酸盐等土壤晶格中, 是自然地质风化过程的结果 (李宏艳等, 2008)。在自然界正常条件下不易释放, 能长期稳定在沉积物中, 不易为植物吸收, 可迁移性和生物可利用性均比较低, 故研究区土壤中的 As 大部分以稳定态存在。因此, 研究区土壤中的 As 的可迁移性比较小, 但对周围环境仍有一定的潜在威胁性。

Cd 在地壳中含量低且高度分散, 不易形成独立矿物, 其地球化学性质与锌极其相似, 主要以类质同象赋存在闪锌矿中 (赵元艺等, 2007)。Cd 可通过岩-土界面进入土壤体系 (于扬等, 2024), 德兴铜矿采矿活动加速了 Cd 的迁移。研究区内土壤中 Cd 主要为离子交换态、铁锰氧化物态和残渣态 (图 2)。在表生条件下, 黏土、有机质、底泥和悬浮物对水体中的镉离子有强烈吸附作用 (王晓亮等, 2013)。Cd 在土水系统中的迁移是一个快反应过程, 迁移量和迁移速率随 pH 值升高而增大, 在 pH 值小于 6 时被吸附的 Cd 中有效态 Cd 的含量随 pH 值的升高而增加 (关天霞等, 2011)。德兴铜矿在大坞河上游堆浸所产生的酸性废水使得周围地区土壤偏酸性, 但浮选过程产生的碱性废水会使 pH 值升高, 因此酸碱废水的混合会加速研究区土壤中 Cd 的迁移转化。同时离子交换态的 Cd 在大坞河、浮溪河和乐安河 (德兴段) 的平均百分含量逐渐升高, 最大为 43.38%, 而可交换态形式存在的重金属能专性吸附并且可进行离子交换, 含有过量阳离子的溶液可将这部分重金属置换出来, 进而被生物直接吸收和利用。此外, 德兴铜矿废石随酸淋时间的增长, 浸出液中 Cd 离子浓度不断增加 (朱训等, 1983)。德兴铜矿区酸雨污染

严重, 可能会使岩石中 Cd 向外界的释放量增大。因此, 研究区内土壤中 Cd 易于迁移, 对周围生态环境潜在威胁性很高。

Cr 在土壤中存在三价和六价两种不同的价态, 不同价态 Cr 的毒性、溶解度、可迁移性也不尽相同 (Yang *et al.*, 2010; 张佳文等, 2022)。其中三价 Cr 在土壤中稳定、毒性较小, 而六价 Cr 迁移性大、毒性强。一般外源 Cr 进入土壤后首先在表层富集, 由于表层 Eh 较高, 表层土壤中的铬主要以六价铬存在, 因此对矿业活动中所产生的 Cr 向外部环境输入的情况应加强监控。研究区土壤中 Cr 与 As 化学形态组成相似, 残渣态处于绝对主导地位, 且 Cr 所占的百分比比 As 要大, 大坞河、浮溪河和乐安河 (德兴段) 土壤中残渣态 Cr 的平均百分含量均在 89% 左右 (图 2)。研究表明, Cr 的化学形态变化会影响其迁移能力 (Zhang *et al.*, 2013), 而 pH 值和 Eh 值是调控 Cr 化学形态变化的重要因素, 当土壤 pH 值降低时, 水溶态和交换态铬含量增加, 导致土壤中 Cr 的迁移能力增强; Cr 在氧化条件下比在还原条件下更容易由无效态转化为水溶态和交换态。因此, 研究区土壤中 Cr 的可迁移性和生物可利用性都很低, 但若一直受到酸性废水的影响, 导致土壤 pH 值降低, 会使得 Cr 的可迁移能力变强, 对周围生态环境的潜在威胁性也会变大。

Cu 具有强亲硫性且在外生条件下活动性强, 易于分散 (梁倩等, 2010)。岩石中 Cu 的硫化物在强氧化条件下易形成硫酸盐, 溶解度增大, 在水的溶滤作用下进入地下水中并以离子形式迁移。德兴铜矿矿区土壤中 Cu 的累积也是重金属中最为明显的。其主要化学形态为残渣态和有机质结合态 (腐殖酸结合态和强有机结合态), 其次为铁锰氧化物态和碳酸盐结合态。由于表层土富含有机质和黏土矿物, 故进入土壤中的铜多被吸附累积在表层。大坞河、浮溪河和乐安河 (德兴段) 土壤中 Cu 的有效态百分含量逐渐升高, 分别为 51.84%、57.15% 和 79.12%, 有效态组成中铁锰氧化物结合态的 Cu 也逐渐升高, 成为有效态主要组成部分; 残渣态的 Cu 不断降低 (图 2), Cu 的可迁移能力变强。土壤中 pH 值和氧化还原条件变化对铁锰氧化物结合态有重要影响, 土壤环境中随 pH 降低还原性增加, 使部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 氧化铁含量减少, 氧化物结合态 Cu 也会随之减少。由于大坞河受到大量含重金属离子的酸性废水排放的直接影响, 该流域土壤中铁锰氧化物结合

态的 Cu 百分含量在 3 个流域中最低。腐殖酸结合态重金属是一种稳定性较弱的有机质结合态,强有机结合态的 Cu 稳定性较好,但二者在氧化条件均能释放重金属。此外,碳酸盐结合态与铁锰氧化物结合态的 Cu 在土壤中含量与交换态呈相反趋势,随着 pH 的降低含量也降低,故研究区中碳酸盐结合态的 Cu 在酸性土壤中极易释放出重金属。综上所述,研究区土壤中 Cu 具有较大的可迁移性,其受外界环境变化的影响非常显著,对周围生态环境潜在威胁也比较大。

Hg 是一种毒性很强且唯一能在大气中以气相状态存在的重金属。大气汞可以通过干湿沉降进入土壤,土壤中的汞经复杂的物理、化学反应,大部分以各种形态滞留于土壤中,部分被植物吸收,一小部分在一定条件下以气态汞的形式释放到大气中。因此,在自然界的整个循环系统中,土壤是非常重要的汞循环介质。研究区土壤中 Hg 的化学形态主要为残渣态和强有机结合态,大坞河流域土壤中强有机结合态 Hg 的平均百分含量在 3 个流域中最高,为 53.06%,此外 Hg 还有少量的腐殖酸结合态(图 2)。有机结合态重金属离子在较强的氧化条件下,可随有机物质的降解而释放出来。腐殖酸结合态和强有机结合态都属于有机质结合态,但相比于腐殖酸结合态,强有机结合态中的重金属与有机质结合更加紧密,稳定性更强。研究表明,pH 值是土壤中汞有效性最重要的影响因素,土壤酸化可促进土壤中汞的释放,加剧对环境的危害(冯新斌等,2013),因此,对于德兴铜矿酸性废水的排放应严加控制。虽然研究区土壤中 Hg 的可迁移性比较低,但在氧化条件下 Hg 的迁移性将会明显增强,且酸性环境会使 Hg 更容易释放。

Pb 同时具有亲硫性和亲氧性,主要以硫化物形式存在(如方铅矿, PbS),也能形成氧化物,且富集能力强。德兴铜矿附近有银山铅锌银多金属矿床,对研究区土壤中 Pb 的化学形态组成、元素分布等会产生影响。研究区土壤中 Pb 的化学形态主要是铁锰氧化物态、残渣态、碳酸盐结合态(图 2)。pH 值和氧化还原电位(Eh)较低时,铁锰氧化物态和碳酸盐结合态重金属易释放出来进入周围环境,其中碳酸盐结合态对土壤环境的 pH 值最敏感,而铁锰氧化物态对 Eh 也很敏感。因此,在一定理化条件下,研究区土壤中的 Pb 是易于迁移的。植物栽培实验研究表明,酸性环境会加剧植株的重金属铅污染,尤其是对食用部位的污染(黄华斌等,2009)。这也说明了土壤中 Pb 易受外界环境的影响,其可迁移性会发生改变。除土壤环境的理化性质、化学形态之外,Pb 的迁移转化还受到土壤有机质、微生物、酶等因素的影响,涉及到氧化还原、沉淀溶解、吸附解析、络合解离等物理化学作用,因此 Pb 在土壤中的迁移转化过程十分复杂。

#### 4.2 化学形态的演化

由于目前对于重金属化学形态的分类没有统一的方案,导致不同学者所测试化学形态的流程、实验药剂、名称、数量等会存在差别,但大部分化学形态的性质是可以进行相似类比的。残渣态与硅酸盐态均是化学形态中最为稳定的形态,其性质是相同的。有机态与腐殖酸结合态和强有机结合态相对应,吸附态与离子交换态相对应。硫化物态与铁锰氧化物态性质相差较大,但均是在一定环境条件下易于释放重金属的。基于研究区大坞河沿岸 2004 年土壤中重金属化学形态数据(初娜等,2007)与本文(2021年)数据的对比(表6),2021年土壤中 As 和

表 6 2004 年和 2021 年大坞河流域土壤中重金属化学形态平均含量  
Table 6 Chemical speciation average percentage of heavy metals in the soil along the Dawu River in 2004 and 2021

%

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	
2004 年	水溶态+吸附态	0.2	7.3	6.0	1.2	0.3	1.4
	碳酸盐结合态	0.2	23.4	4.9	17.7	0.1	12.3
	硫化物态	46.9	8.2	6.7	22.0	92.7	18.1
	有机态	19.4	20.9	12.7	31.0	5.5	45.8
	硅酸盐态	33.2	39.8	69.6	27.9	/	22.2
2021 年	水溶态+离子交换态	0.8	42.3	0.3	2.7	2.6	6.3
	碳酸盐结合态	0.3	8.9	1.8	8.5	0.4	11.6
	铁锰氧化物态	7.3	14.2	2.9	15.5	1.9	32.0
	腐殖酸结合态和强有机结合态	10.2	19.8	5.7	25.3	57.2	7.4
	残渣态	81.4	14.9	89.4	48.0	37.8	42.7

注:2004 年数据来源于初娜等(2007);2021 年数据来源于本文;/表示未分析出的相。

Cr 变得更加稳定,其化学形态中残渣态占绝对优势。Cd 化学形态中残渣态含量 2021 年明显降低,有机态含量变化不明显,其他化学形态含量在 2021 年均比 2004 年有所升高,以水溶态和离子交换态升高最为明显,故土壤中的 Cd 潜在危害性增大。Cu 化学形态中 2021 年残渣态百分含量是 2004 年的 1.7 倍,而 2004 年碳酸盐结合态是 2021 年的 2.1 倍。与 2004 年相比,2021 年土壤中的 Cu 稳定性增强,但仍有一定的潜在危害性。2004 年土壤中 Hg 主要以硫化物态为主,而 2021 年则以有机质结合态(腐殖酸结合态和强有机结合态)和残渣态为主,说明土壤中的 Hg 更多地被有机质和黏土矿物所吸附。2021 年土壤中 Pb 的残渣态及水溶态+吸附态分别是 2004 年的 1.9 倍和 4.5 倍,但水溶态+吸附态的百分含量很低,Pb 的稳定性增强,而土壤中有有机质结合态的 Pb 百分含量明显降低,证明有机质对 Pb 的吸附能力降低。根据上述特征,可以看出土壤中不同重金属化学形态演化特征存在显著差异,与 2004 年大坞河沿岸土壤相比,2021 年土壤中 As、Cr 和 Hg 的稳定性显著增强,而 Cu 和 Pb 的稳定性有所增加,但 Cd 的稳定性降低,潜在危害性增大。

### 4.3 修复建议

德兴铜矿区土壤因受到矿山排放的酸性废水和区内酸雨污染的双重影响,土壤环境为酸性条件,而重金属的碳酸盐结合态在酸性条件下容易释放,所以碳酸盐结合态平均百分含量较高的 Cd(8.64%)、Cu(6.36%) 和 Pb(10.20%) 很容易释放在土壤中(表 1),这与大坞河、浮溪河和乐安河(德兴段)流域稻米中 Cu 含量超过国家粮食卫生标准的超标率分别为 38.2%、41.8% 和 20.7%,小白菜 Cd 和 Hg 含量分别是国家蔬菜卫生标准的 9~14 倍和 5~8 倍的结果也一致(黄长干等, 2004; 赵汀等, 2010)。此外,由于德兴地区位于我国南部,气候湿热,其高温期和多雨期一致,表生条件下氧化作用明显,从而有机质结合态(腐殖酸结合态和强有机结合态)比较高的 As(10.93%)、Cd(18.68%)、Cu(26.90%) 和 Hg(55.90%) 在此种环境条件下也易于释放。综上所述,可以看出德兴铜矿区土壤中 Cd、Cu 和 Hg 最易于释放,且大坞河下游下沽口村土壤中 Cd 化学形态数据符合缓变型地球化学灾害特征,具有爆发缓变型地球化学灾害的可能性(王晓亮等, 2013),因此,根据德兴地区特殊的地理环境条件,针对易于释放的碳酸盐结合态和有机质结合态重金属应及时进行

土壤修复。

植物根系对重金属的吸收主要与重金属的化学形态有关,除残渣态外,其他形态的重金属都可被直接或间接吸收。根际土壤环境中的物理、化学和生物作用通过调控 pH 值、Eh 值等,从而影响重金属在不同化学形态中分布的配比,控制土壤中重金属的迁移转化。土壤环境中重金属的不同化学形态存在动态平衡,外源重金属的大量输入会破坏这种平衡。德兴地区土壤重金属中 Cu、Pb 和 Hg 的化学形态相关系数大部分在 0.5 以上,相关性比较显著,而 As、Cr 和 Cd 只有一少部分化学形态与其他形态间的相关性比较好,相关系数在 0.5 以上,如 As 的腐殖酸结合态-铁锰氧化物态(0.790)、Cd 的离子交换态-碳酸盐结合态(0.814)、Cr 的碳酸盐结合态-铁锰氧化物态(0.805)(表 5),但整体而言,As、Cr 和 Cd 化学形态间的相关性较差,大部分均低于 0.5。因此德兴铜矿地区土壤中 Cu、Pb 和 Hg 的化学形态易达到动态平衡,而 As、Cr 和 Cd 则治理应尽量避免元素的累计迁移。

综上所述,在对德兴地区污染土壤进行修复的过程中,对于在酸性土壤环境中易于释放的 Cu、Cd、Pb 碳酸盐结合态可通过化学淋洗法向土壤中注入溶剂增加土壤碱性;对在氧化作用下易于释放的 As、Cd、Cu 和 Hg 的有机质结合态(腐殖酸结合态和强有机结合态),可以通过电化学修复法,向土壤中施加低水平电流来增加土壤的还原性,并将金属的阴阳离子转移到电极的阴阳极来富集污染物质;对 As、Cr 和 Cd 的等化学形态容易打破动态平衡的重金属,应选择固化/稳定化法在土壤中添加钝化剂,将重金属转变为稳定形态进而达到修复污染土壤的目的。同时也可以结合微生物修复方法对土壤中的其他重金属的理化性质进行改变,使重金属元素通过根外菌丝从土壤中转移至作物中,实现重金属元素的迁移和转化过程。

## 5 结论

(1) 德兴铜矿区附近大坞河、浮溪河、乐安河(德兴段)沿岸土壤中重金属化学形态的组成以及空间分布均存在显著差异。As 和 Cr 残渣态平均百分含量均超过 80%。Cu、Pb 残渣态也居多(46.4% 和 39.62%)、Hg 主要为强有机结合态(49.22%)、Cd 以离子交换态为主(39.64%)。Cd 的离子交换态、Cu



的铁锰氧化物态和 Hg 的强有机结合态含量在 3 个流域的土壤有明显变化。

(2) 德兴铜矿矿业活动中所排放的酸性废水对土壤中重金属的可迁移性有重要影响, 是该区土壤重金属污染的主要原因。该区土壤中 As 和 Cr 的可迁移性较弱, 污染性较小; Cu、Hg 和 Pb 可迁移性较强, Cd 的可迁移性最强, 容易在酸性条件下打破动态平衡导致重金属迁移从而造成污染, 在后续治理中应注重重金属化学形态变化监测, 查清重金属的不同形态间动态平衡规律, 避免扩大土壤污染面积。

(3) 德兴铜矿周围地区土壤由于区内酸雨影响及高温高湿气候下表生条件下氧化作用明显, 碳酸盐结合态和有机质结合态(腐殖酸结合态和强有机结合态)的重金属易于释放。在对污染土壤进行修复的过程中, 对易于释放的碳酸盐结合态和有机质结合态较多的 Cd、Cu 和 Hg 等重金属元素应及时修复。

**致谢** 野外样品采集得到了路璐、水新芳、吴德新、薛强、柳建平等的帮助, 样品实验处理分析得到了中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室张勤主任的指导, 在此一并表示感谢。

## References

- Acosta J A, Faz A, Martínez-Martínez S, *et al.* 2011. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 109(1~3): 8~17.
- Aydin S and Kucuksezgin F. 2012. Distribution and chemical speciation of heavy metals in the surficial sediments of the Bakırçay and Gediz Rivers, Eastern Aegean[J]. *Environmental Earth Sciences*, 65(3): 789~803.
- Chen Cuihua, Ni Shijun, He Binbin, *et al.* 2007. Heavy metals contamination of soils of in Dexing mine, Jiangxi Province, China[J]. *Earth and Environment*, 35(2): 134~141 (in Chinese with English abstract).
- Chlopecka A, Bacon J R, Wilson M J, *et al.* 1996. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from Southwest Poland[J]. *Journal of Environmental Quality*, 25: 69~79.
- Chu Na, Zhao Yuanyi, Zhang Guangdi, *et al.* 2007. Environmental trait of speciations of heavy metals in low-grade ore plot and soil of the Dawu River Domain in the Dexing copper Mine, Jiangxi Province [J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(5): 670~683 (in Chinese with English abstract).
- Demina L L, Levitan M A and Politova N V. 2006. Speciation of some heavy metals in bottom sediments of the Ob and Yenisei estuarine zones[J]. *Geochemistry International*, 44(2): 182~195.
- Dumestre A, Sauve S, McBride M, *et al.* 1999. Copper speciation and microbial activity in long-term contaminated soils [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36(2): 124~131.
- Fan Q, He J, Xue H, *et al.* 2008. Competitive adsorption, release and speciation of heavy metals in the Yellow River sediments, China[J]. *Environmental Geology*, 53(2): 239~251.
- Feng Xinbin, Chen Jiubin, Fu Xuewu, *et al.* 2013. Progresses on environmental geochemistry of mercury [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(5): 503~530 (in Chinese with English abstract).
- Guan Tianxia, He Hongbo, Zhang Xudong, *et al.* 2011. The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 42(2): 503~512 (in Chinese with English abstract).
- Han Chunmei, Wang Linshan, Gong Zongqiang, *et al.* 2005. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 24(12): 1 499~1 502 (in Chinese with English abstract).
- Huang Changgan, Zhang Li, Yu Liping, *et al.* 2004. A study on pollution of environment by copper and its phytoremediation in Dexing copper Mine[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 26(4): 629~632 (in Chinese with English abstract).
- Huang Huabin, Zhuang Zhixia, Yang Miaofeng, *et al.* 2009. Investigation of adsorption, distribution and migration of lead between environment and plant by stable lead isotopic tracer [J]. *Environmental Chemistry*, 28(6): 889~892 (in Chinese with English abstract).
- Li Hongyan, Teng Yanguo, Wang Jinsheng, *et al.* 2008. Spatial distribution of concentrations of soil heavy metals in Dexing area, Jiangxi Province[J]. *Journal of Liaoning Technical University: Natural Science*, 27(3): 465~468 (in Chinese with English abstract).
- Li Zeqin, Hou Jiayu and Wang Jiangzhen. 2008. Potential ecological risk assessment model for heavy metal contamination of agricultural soils in mining areas[J]. *Advance in Earth Science*, 23(5): 509~516 (in Chinese with English abstract).
- Liang Qian, Wang Dianwu, Wang Fei, *et al.* 2010. Study on influencing factors of copper fractionation in soil by land use of lake sediments [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 24(1): 95~100 (in



- Chinese with English abstract).
- Liu Jianping, Zhao Yuanyi, Xue Qiang, *et al.* 2014. A genetic analysis of soil heavy metals accumulation characteristics of the Dawu River basin in the Dexing copper Mine, Jiangxi Province [J]. *Geological Bulletin of China*, 33(8): 1 154~1 166 (in Chinese with English abstract).
- Lu Lu, Zhao Yuanyi, Xue Qiang, *et al.* 2014. A tentative study of the applicability of the method for determining soil geo-chemical baseline in the Dexing copper ore concentration area, Jiangxi Province [J]. *Geological Bulletin of China*, 33(8): 1 114~1 119 (in Chinese with English abstract).
- Panichayapichet P, Nitorisavut S, Simachaya W, *et al.* 2008. Source identification and speciation of metals in the topsoil of the Khli Ti watershed, Thailand[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 194(1~4): 259~273.
- Singh K P, Mohan D, Singh V K, *et al.* 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—A tributary of the Ganes, India[J]. *Journal of Hydrology*, 312: 14~27.
- Su Jing, Oujin Ciren, Nixia Ciren, *et al.* 2007. Speciation and Bio-availability of Cu in Soil of a copper mine[J]. *Environmental Science and Technology*, 30(1): 16~18 (in Chinese with English abstract).
- Teng Yanguo, Liu Jing, Cui Yanfang, *et al.* 2007. Geochemical speciation and affecting factors of copper in the soil in Dexing mining area [J]. *Journal Mineralogy and Petrology*, 27(2): 59~63 (in Chinese with English abstract).
- Tessier A, Campbell P G C and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844~851.
- Wang Ping, Wang Shiliang, Liu Shaoqing, *et al.* 2010. Occurrence, speciation, source and geochemical cycle of arsenic [J]. *Environmental Science and Technology*, 33(7): 90~97 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaoliang, Zhao Yuanyi, Liu Jianping, *et al.* 2013. Characteristics and significance of Cadmium environmental geochemistry in soil of Dawu River basin in Dexing copper orefield[J]. *Geological Review*, 59(4): 781~788 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yongzhi, Yang Yiheng, Chu Na, *et al.* 2008. Cluster analysis for speciation of Cu in soil samples of Dawu River in Dexing copper mine [J]. *Progress in Geophysics*, 23(1): 233~236 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhilou, Xie Xuehui, Wang Huiping, *et al.* 2010. Combined pollution character of heavy metals in Soils around a typical copper tailing [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 19(1): 113~117 (in Chinese with English abstract).
- Xie Xuehui, Fan Fengxia, Yuan Xuewu, *et al.* 2012. Impact on microbial diversity of heavy metal pollution in soils near Dexing copper mine tailings[J]. *Microbiology China*, 39(5): 624~637 (in Chinese with English abstract).
- Xing Runhua and Sui Xinxin, 2022. Geochemical characteristics of the heavy metals in soil, the south of Xuancheng, Anhui Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(1): 185~194 (in Chinese with English abstract).
- Xu Youning. 2005. Mine environmental geology and mine geological environment[J]. *Northwestern Geology*, 38(4): 108~112 (in Chinese with English abstract).
- Xue Qiang. 2013. Evolution of the Environmental Quality and the Early Warning Model Research on Heavy Metals in Dexing Copper Mine [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Yang J J, Hu S P, Chen X C, *et al.* 2010. Transformation of lead solid fraction in the Rhizosphere of *Elsholtzia splendens*: The importance of organic matter[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 205: 333~342.
- Ye Delong, Ye Song, Wang Qun, *et al.* 1997. Tectonism-magmatism-mineralization system on Dexing porphyry-type deposit[J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 22(3): 252~256 (in Chinese with English abstract).
- Yu Yang, Wang Denghong, Yu Feng, *et al.* 2024. Current status in the exploration, development, and utilization of cadmium resources in China[J]. *China Mining Magazine*, 33(4): 51~56 (in Chinese with English abstract).
- Zaw K, Peters S G, Cromie P, *et al.* 2007. Nature, diversity of deposit types and metallogenic relations of South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 31(1): 3~47.
- Zhang Jiawen, Liu Guannan, Wang Yuxian, *et al.* 2022. Comprehensive utilization of pyrite solid waste in China and its environmental significance[J]. *China Mining Magazine*, 31(1): 61~67 (in Chinese with English abstract).
- Zhang W, Tsang D C W, Chen H, *et al.* 2013. Remediation of an electroplating contaminated soil by EDTA flushing: Chromium release and soil dissolution[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 13(2): 354~363.
- Zhao Ting, Wang Anjian, Xia Jiangzhou, *et al.* 2010. Study on vegetation identification of heavy metal pollution in Dexing mining area, Jiangxi Province [J]. *Mineral Deposits*, 29(s): 819~820 (in Chinese).

- Zhao Yuanyi, Wang Jinsheng, Li Dexian, *et al.* 2007. Geological Environment Model and Environmental Evaluation of Mineral Deposit [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~327 (in Chinese).
- Zhao Yuanyi, Wang Xiaoliang, Zhao Xitao, *et al.* 2014. Terraces development of the Le'an River in the Dexing copper Mine of Northeast Jiangxi and its environmental significance[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 35(4): 454~462 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xun, Huang Chongke, Rui Zongyao, *et al.* 1983. Dexing Porphyry Copper Mine [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~336 (in Chinese).
- Zhu Zhijun, Nie Fengjun and Hu Qinghua. 2007. Analysis of soil pollution by heavy metal in Dexing mining area, Jiangxi Province [J]. *Journal of East China Institute of Technology*, 30(4): 332~336 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 陈翠华, 倪师军, 何彬彬, 等. 2007. 江西德兴矿集区土壤重金属污染分析[J]. *地球与环境*, 35(2): 134~141.
- 初娜, 赵元艺, 张光弟, 等. 2007. 德兴铜矿低品位矿石堆浸场与大均河流域土壤重金属元素形态的环境特征[J]. *地质学报*, 81(5): 670~683.
- 冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 等. 2013. 汞的环境地球化学研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 32(5): 503~530.
- 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 2011. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. *土壤通报*, 42(2): 503~512.
- 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 2005. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生物学杂志*, 24(12): 1499~1502.
- 黄长干, 张莉, 余丽萍, 等. 2004. 德兴铜矿铜污染状况调查及植物修复研究[J]. *江西农业大学学报*, 26(4): 629~632.
- 黄华斌, 庄峙厦, 杨妙峰, 等. 2009. 铅在植物-环境体系中的吸收、分布和迁移规律的稳定同位素示踪法研究[J]. *环境化学*, 28(6): 889~892.
- 李宏艳, 滕彦国, 王金生, 等. 2008. 德兴地区土壤重金属含量空间分布特征[J]. *辽宁工程技术大学学报: 自然科学版*, 27(3): 465~468.
- 李泽琴, 侯佳渝, 王奖臻. 2008. 矿山环境土壤重金属污染潜在生态风险评价模型探讨[J]. *地球科学进展*, 23(5): 509~516.
- 梁倩, 王殿武, 王飞, 等. 2010. 湖泊底泥土地利用对土壤中铜形态的影响因素研究[J]. *水土保持学报*, 20(1): 95~100.
- 柳建平, 赵元艺, 薛强, 等. 2014. 江西德兴铜矿大均河土壤重金属累积特征与成因[J]. *地质通报*, 33(8): 1154~1166.
- 路璐, 赵元艺, 薛强, 等. 2014. 江西德兴铜矿集区土壤地球化学基准值方法的适用性[J]. *地质通报*, 33(8): 1114~1119.
- 苏静, 欧今次仁, 尼霞次仁, 等. 2007. 德兴铜矿周边土壤中铜的形态分布[J]. *环境科学与技术*, 30(1): 16~18.
- 滕彦国, 刘晶, 崔艳芳, 等. 2007. 德兴矿区土壤中铜的地球化学形态及影响因素[J]. *矿物岩石*, 27(2): 59~63.
- 王萍, 王世亮, 刘少卿, 等. 2010. 种的发生、形态、污染源及地球化学循环[J]. *环境科学与技术*, 33(7): 90~97.
- 王晓亮, 赵元艺, 柳建平, 等. 2013. 德兴铜矿大均河流域土壤中Cd的环境地球化学特征及意义[J]. *地质论评*, 59(4): 781~788.
- 王永志, 杨毅恒, 初娜, 等. 2008. 德兴铜矿大均河流域土壤Cu元素形态的聚类分析[J]. *地球物理学进展*, 23(1): 233~236.
- 王志楼, 谢学辉, 王慧萍, 等. 2010. 典型铜尾矿库周边土壤重金属复合污染特征[J]. *生态环境学报*, 19(1): 113~117.
- 谢学辉, 范凤霞, 袁学武, 等. 2012. 德兴铜矿尾矿重金属污染对土壤中微生物多样性的影响[J]. *微生物学通报*, 39(5): 624~637.
- 邢润华, 隋新新. 2022. 安徽省宣城市南部地区土壤重金属元素地球化学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 41(1): 185~194.
- 徐友宁. 2005. 矿山环境地质与地质环境[J]. *西北地质*, 38(4): 108~112.
- 薛强. 2013. 江西德兴铜矿重金属环境质量演化与预警模型研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 叶德隆, 叶松, 王群, 等. 1997. 德兴式斑岩型矿床的构造-岩浆-成矿体系[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 22(3): 252~256.
- 于扬, 王登红, 于泮, 等. 2024. 中国镉资源现状与勘查、开发、利用前景展望[J]. *中国矿业*, 33(4): 51~56.
- 张佳文, 刘冠男, 王裕先, 等. 2022. 我国硫铁矿固废综合利用及其环境意义[J]. *中国矿业*, 31(1): 61~67.
- 赵汀, 王安建, 夏江周, 等. 2010. 江西德兴矿区重金属污染植被标示性研究[J]. *矿床地质*, 29(增刊): 819~820.
- 赵元艺, 王金生, 李德先. 2007. 矿床地质环境模型与环境评价[M]. 北京: 地质出版社, 1~327.
- 赵元艺, 王晓亮, 赵希涛, 等. 2014. 赣东北乐安江德兴铜矿段河流阶地的发育及环境意义[J]. *地球学报*, 35(4): 454~462.
- 朱训, 黄崇柯, 芮宗瑶, 等. 1983. 德兴斑岩铜矿[M]. 北京: 地质出版社, 1~336.
- 朱志军, 聂逢君, 胡青华. 2007. 江西省德兴矿区土壤重金属污染的综合评价分析[J]. *东华理工学院学报*, 30(4): 332~336.