刘德洪,曹开文,廖 文,等.矿区酸性矿山废水-沉积物界面铜同位素分馏与转化 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1533-1542.
Liu D H, Cao K W, Liao W, et al. Copper isotope fractionation and transformation at the acid mine drainage-sediment interface in mining areas [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1533-1542.

矿区酸性矿山废水-沉积物界面铜同位素分馏与转化

刘德洪[1],曹开文[1,2],廖 文[3],侯冬梅[2],钟松雄[1*] (1.广东省科学院生态环境与土壤研究所,广东 广州 510650；2.南昌航空大学,持久性污染物防治与资源化江西省重点实验室,江西 南昌 330063；3.南方医科大学公共卫生学院,广东 广州 510515)

摘要：本文研究了华中地区 3 个不同类型矿区的酸性矿山废水(AMD)体系溶液-沉积物界面 Cu 同位素组成及分馏特征,结合理化指标探讨影响 Cu 吸附和迁移的因素及机制.结果发现,丁家山金铜硫矿区、观巢铅锌矿区和桥里冲多金属矿区溶液和沉积物之间 Cu 同位素分馏值分别为(0.3±0.01)‰~(1.5±0.07)‰、(0.61±0.01)‰和(1.03±0.02)‰,表明不同种类矿区及同一矿区不同点位 AMD 体系 Cu 同位素分馏具有差异,且呈现沉积物铁氧化物含量升高,铁锰氧化物结合态比例增大,分馏尺度降低;硫/有机质含量升高,有机-硫化物结合态比例增大,分馏尺度放大的规律,证实矿物吸附与有机硫络合是控制 Cu 在 AMD 体系中迁移转化的关键因子.Cu 稳定同位素分馏特征可为探究制约不同矿区的 AMD 体系中 Cu 迁移的关键因子提供潜在手段.

关键词：酸性矿山废水；沉积物；铜；同位素分馏；迁移转化
中图分类号：X142 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1533-10

Copper isotope fractionation and transformation at the acid mine drainage-sediment interface in mining areas. LIU De-hong[1], CAO Kai-wen[1,2], LIAO Wen[3], HOU Dong-mei[2], ZHONG Song-xiong[1*] (1.Institute of Eco-Environmental and Soil Science, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China；2.Key Laboratory of Jiangxi Province for Persistent Pollutants Prevention Control and Resource Reuse, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China；3.School of Public Health, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1533~1542

Abstract：The heavy metal copper (Cu) in acid mine drainage (AMD) is an essential element for organisms but potentially toxic. To control its environmental impact, it is necessary to investigate the factors that influence Cu migration in AMD-sediment interfaces. This study investigated the isotopic composition and fractionation characteristics of Cu in AMD systems from three different mining areas in central China. By coupling these isotopic signatures with detailed physicochemical analyses, we elucidated the key factors and mechanisms controlling Cu adsorption and migration. The results revealed that the Cu isotope fractionation between solutions and sediments in the Dingjiashan gold-copper-sulfur mining area, the Guanchao lead-zinc mining area, and the Qiaolichong polymetallic mining area ranged from (0.3±0.01)‰ to (1.5±0.07)‰, (0.61±0.01)‰, and (1.03±0.02)‰, respectively. This indicates that Cu isotope fractionation in AMD systems varies across mining areas and at different locations within the same mining area. The trends in the primary Cu species in sediments are consistent with those in AMD systems, and exhibit a clear pattern: as sediment Fe-oxide content and the proportion of Fe-/Mn-oxide-bound Cu increase, the isotopic fractionation magnitude decreases; conversely, elevated sulfur/organic matters and a larger fraction of organic- sulfide-bound Cu amplify the fractionation scale, confirming that mineral adsorption and organic-sulfur complexation are the key factors governing Cu mobility and transformation in AMD systems. These results suggest that the characteristics of Cu stable isotope fractionation may serve as a potential tool to explore the key factors controlling Cu migration in AMD systems across different mining areas.

Key words：acid mine drainage；sediment；copper；isotope fractionation；migration and transformation

金属硫化物矿开采产生的尾矿、废渣、洗矿废水经过大气风化或雨水冲刷会形成大量的酸性矿山废水(AMD),含有大量重金属,易造成严重的土壤与水体重金属污染问题[1-2].其中,Cu 是人类和其他生命机体必需微量元素,然而当环境中 Cu 浓度过高时,会对生命机体造成毒害.一般而言,AMD 体系酸度极高,且富含 Fe 及氧化还原敏感元素 S,通过 S-Fe-Cu“三循环”叠加,使得 AMD 体系水-沉积物界面 Cu 的迁移转化更为复杂[1].AMD 体系中存在多种类型的溶解性和沉淀型有机配体/矿物质,与 Cu

收稿日期：2025-08-16
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFD1700802);国家自然科学基金资助项目(42577035,42207052);广东省自然科学基金面上基金资助项目(2025A1515011000,2023A1515012609)
* 责任作者, 副研究员, sxzhong@soil.gd.cn

结合形式和结合能力差异大.通常来说,环境介质中的有机物对 Cu 具有强的络合能力,而沉积物中存在的铁锰氧化物或粘土矿物等也能够通过吸附作用来影响 Cu 的迁移和转化[3-4].且 AMD 中 Fe、Mn、SO_4^{2-}及 pH 值、氧化还原电位(Eh)的变化不仅改变其结合形式,还可能改变 Cu 氧化还原态[5-7].因此,不同矿山 AMD 体系的 pH、Eh、Fe/Mn 氧化物含量、有机质丰度及 Cu 自身形态等理化指标差异显著,这些差异通过调控 Cu 的赋存状态,直接决定了其在各体系中独特的迁移路径与通量[8-10]. 然而,Cu 在不同种类矿区 AMD 体系中的转化机制差异尚不明晰.

近几十年来,随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的发展,金属稳定同位素的测量渐趋精确[11].目前,利用金属稳定同位素指纹谱定量污染端元的贡献以及基于金属稳定同位素的分馏特征来揭示环境中重金属的迁移转化机制的研究较多[12-14].自然环境中的 Cu 有两种稳定同位素 ^{63}Cu(30.8%)和 ^{65}Cu(69.2%)[15].通常来说,重同位素倾向于与较低配位数的物质结合,并形成更短、更牢固的键[16].Cu-配体复合物的键长如下增加:氧化铁中 Cu-O(1.85~2.4Å)<有机物中 Cu-O/N(1.94~2.29Å)<$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$水溶液中的 Cu-O(1.96~3.44Å)<Cu-S(2.27~2.30Å)[17].因此,水体和土壤溶液中重同位素(^{65}Cu)优先在有机配合物中富集($\delta^{65}Cu_{有机质}$为+0.14‰~+0.84 ‰)[18];水溶液 Cu(II)与 CuS 之间产生明显的正分馏($\Delta^{65}Cu_{Cu(II)aq-CuS}$=(3.06±0.14)‰)[19].尽管目前大量研究报道了 Cu 吸附与共沉淀等过程产生的分馏特征与转化机制[20-22],但很少通过研究 Cu 同位素分馏特征揭示复杂 AMD-沉积物体系中 Cu 的迁移过程及机制.不同类型的矿区 AMD-沉积物体系存在的地球化学性质差异,可能导致 Cu 同位素分馏尺度和方向差异,可通过研究典型矿区 AMD-沉积物体系中 Cu 同位素分馏来探究相应体系的 Cu 地球化学行为.

因此,本研究分析了 3 个不同矿区的 AMD 体系水样与沉积物样品的理化性质以及相应的 Cu 同位素组成,解析不同矿区 AMD 体系 Cu 同位素分馏特征,并基于沉积物的表征结果,探讨 AMD 体系 Cu 的迁移转化行为和机制差异,旨在为不同类型矿区 AMD 体系中 Cu 污染防控提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

AMD 体系的水和沉积物样采自 3 个典型的矿冶区:江西省丁家山金-铜-硫矿,观巢林场铅锌矿以及湖南北湖区桥里冲有色多金属矿区.其中,金铜硫矿以井下开采为主,其 AMD 体系沿矿山向外依次布设 3 个采样点:G1(115.731°E,29.727°N)、G2(115.736°E,29.732°N)和 G3(115.737°E,29.734°N).观巢林场铅锌矿为废弃矿井,湖南北湖区桥里冲有色多金属矿属于新田岭钨矿区的一部分,以铅、锌、钨为主采矿产,并伴生钼、铋、镓等有价金属,属于典型的矽卡岩型多金属矿床,两个矿区 AMD 体系均设一个采样点,分别为尾矿 L1(114.891°E,27.861°N)和矿区处理池 P1(112.939°E,25.680°N).采用便携式 pH 计原位测定 AMD 溶液 pH 值.使用聚乙烯瓶采集 2L 水样,并采集沉积物样品于塑封袋.采集后的样品于 12h 内运回实验室,水样和沉积物样分别保存于 4℃和-80℃的冰箱中供后续测试.

1.2 样品理化性质分析

AMD 液体样品使用 0.22μm 聚醚砜滤膜过滤后,使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, Optima8000,PerkinElmer,美国)测定大量元素(铁(Fe)、铜(Cu)、铝(Al)、锰(Mn)、锌(Zn))的含量.微量元素(镉(Cd)、砷(As)等)含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION300X, PerkinElmer, 美国)测定[23].液体样品经阳离子色谱柱进行过滤后,使用阴离子色谱仪(谱临晟 IC-20 离子色谱仪)测试阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-)含量.每个样品的重复测量(n=3)获得的相对标准偏差(RSD)在 10%以内.沉积物样品冷冻干燥并过 200 目筛后,采用 Axios 波长色散 X 荧光光谱仪(XRF)测定沉积物的元素(常见元素、重金属元素等)和氧化物的组成及含量;并使用 X 射线衍射仪(XRD,D2Phaser, Bruker,德国)定性与定量沉积物样的矿物组成.XRD 仪器的测试参数:扫描角度 8~85°,扫描步长 0.02°,扫描速度 1.2°/min.

采用改进的 Tessier 七步提取法提取土壤中的不同形态 Cu.具体如表 1 所示,称取 1g 干燥过筛后的沉积物样品置于 50mL 离心管中,每一步振荡后使用离心机分离上清液(4000g,10min),收集上清

液并向残渣中加入下一步提取液继续振荡提取.经过七步提取后的残渣消解完全后则将样品转移到离心管中,使用 3% HNO_3 定容以供后续测试残渣态.

表 1　Tessier 七步提取法流程

Table 1　Tessier seven-step extraction process

Cu 形态	提取溶液	提取条件
交换态(F1)	10mL $MgCl_2$(1mol/L)	振荡 1h
吸附态(F2)	15mL NaOAc(1mol/L pH =5.0 用 HOAc 调节)	振荡 5h
富里酸结合态(F3)	20mL $Na_4P_2O_7$(0.1mol/L pH =1.0 用 HCI 调节)	振荡 2h
腐殖酸结合态(F4)	20mL $Na_4P_2O_7$(0.1mol/L pH =10.0 用 NaOH 调节)	振荡 2h
铁猛氧化物结合态(F5)	20mL NH_2OH·HCI (0.04mol/L 25% HOAc(*V/V*))	间歇振荡 6h,96℃
有机或硫化物结合(F6)	12mL 30% H_2O_2(pH =2.0 用 HNO_3 调节) 5mL NH_4OAC(3.2mol/L 20% HNO_3(*V/V*))	间歇振荡 5h,85℃ 振荡 0.5h
残渣态(F7)	19mL HNO_3-$HC1O_4$-HF(15:2:2.*V/V/V*)	加热消解

提取沉积物中 Fe 和 SO_4^{2-}的形态,其中 Fe 形态包括盐酸提取态、草酸提取态以及 Dithionite-Bicarbonate-Citrate(DBC)提取态[24]; SO_4^{2-}提取态分别为水溶态和吸附态 SO_4^{2-} [25].

提取与消解的沉积物样品与水样的重金属含量采用 ICP-OES 或 ICP-MS 测定[23].

1.3　Cu 同位素分析

各样品于超净实验室采用电热板消解,其中液体样品于 90℃下蒸干浓缩,依据浓缩后 Cu 质量需大于 1000ng 确定浓缩的量,浓缩后的样品蒸干后,加入王水(HCl:HNO_3=3mL:1mL)于 130℃加热消解,消解至溶液澄清后,蒸干,接着加入反王水(HNO_3:HCl=3mL:1mL)继续于 130℃下消解至溶液澄清.固体样品则称量 50~100mg 后,加入 3mL HNO_3 和 1mL HF 于 150℃加热消解,消解至溶液澄清后蒸干,加入王水,后续操作与液体消解相同.消解后的样品使用阴离子交换树脂进行样品的纯化,具体纯化操作见表 2.纯化后的样品于电热板蒸干,使用 0.1mL 高纯浓硝酸溶解,再于加热板上 120℃上蒸干,重复该步骤一次以转换介质,最后加入 2~3mL 2% HNO_3 溶解供后续 Cu 同位素的测试.使用 Neptune Plus 多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC–ICP–MS)(Thermo–Fisher Scientific, Bremen, Germany)进行 Cu 同位素的测定,测量精度 2SD 小于 0.07.用于同位素的所有的器皿清洗和消解实验均在超净实验室内完成.消解过程使用的酸均为 BV-Ⅲ纯度(北京化学试剂厂),并采用亚沸腾酸纯化器(DST-1000,Savillex,美国)进行纯化.实验用水为 Milli-Q 超纯水(18.2MΩ•cm)[26].

样品的 Cu 同位素组成表示为:

$$\delta^{65}\mathrm{Cu}(‰)=\left[\frac{\left(\frac{\mathrm{Cu}^{65}}{\mathrm{Cu}^{63}}\right)_{\mathrm{sample}}}{\left(\frac{\mathrm{Cu}^{65}}{\mathrm{Cu}^{63}}\right)_{\mathrm{standard}}}-1\right]\times 1000 \qquad (1)$$

表 2　Cu 样品纯化流程

Table 2　Cu sample purification procedure

项目	纯化流程
装载树脂	1.8mL 阴离子交换树脂 Bio-Rad(100-200 目)
清洗树脂	15mL 6mol/L HCl 15mL 超纯水 10mL 0.5mol/L HNO_3 10mL 超纯水
平衡树脂	2mL 8mol/L HCl + 0.03 % H_2O_2
上样	1mL 8mol/L HC1 + 0.03 % H_2O_2
洗脱杂质	6mL 8mol/L HC1 + 0.03 % H_2O_2
接 Cu	14mL 8mol/L HC1 + 0.03 % H_2O_2

1.4　数据处理

沉积物 XRD 数据矿物的定量使用基于 Rietveld 法全谱拟合的 TOPAS V5 软件(Bruker,德国),拟合背景函数的级数采用 4,并进行零点校正.拟合结果可靠性(Rwp)⩽10[23].

其中本次使用的 Cu 标准物质为 NIST SRM-3114.目前国际上使用的 Cu 同位素测试的标准溶液有 NIST SRM-976 等,本研究通过换算(式(2)),将样品的相对于 NIST SRM-3114 的 Cu 同位素测量值进行换算,使测试结果 δ^{65}Cu 是相对 NIST SRM-976 标准物质[27].

$$\delta^{65}\mathrm{Cu}_{976}(‰)=\left[\delta^{65}\mathrm{Cu}_{3114}-0.06-(0.06\times\delta^{65}\mathrm{Cu}_{3114}\times 0.001)\right] \qquad (2)$$

Cu 同位素分馏 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 通过工式(3)计算:

$$\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}(‰) = \delta^{65}Cu_{AMD} - \delta^{65}Cu_{Sediment} \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 矿区 AMD 理化性质

如表 3 所示,丁家山矿区 AMD 水样(G1~G3)呈强酸性(pH=2.160~2.860);观巢矿区的 AMD 水样(L1)与之相似(pH =3.450);而桥里冲矿区处理池(P1) AMD 水样呈强碱性(pH =11.75).丁家山矿区 G1~G3 点位矿山废水的 Cu 浓度为 9.937~2002mg/L,但桥里冲和观巢林场矿区的矿山废水样的 Cu 含量均偏低,分别为 0.0060mg/L(P1)和 0.3050mg/L(L1).因此,AMD 废水中 Cu 浓度和 pH 值呈现一致的变化趋势,即酸性条件下沉积物中的重金属越容易被释放进入水样中.

丁家山矿区 AMD 的 Fe、Cd、Zn 等阳离子含量及阴离子浓度(如 SO_4^{2-}、Cl^-和 NO_3^-)均远高于观巢矿区与桥里冲矿区点位.同一个矿区(丁家山矿区)中,靠近尾矿库距离越近,相应浓度越高.另外,处理池 P1 的 Cl^-浓度和 NO_3^-浓度相对偏高,而 SO_4^{2-}浓度偏低.

2.2 沉积物理化指标

由表 4 可见,未处理矿山废水中 AMD 体系(G1~G3 和 L1)沉积物 pH 值比相应水样 pH 值高,而处理池(P1)沉积物 pH 值为 8.570,比相应水样 pH 值(11.75)低.与 AMD 体系水样类似,同一个矿区中(G1~G3),靠近尾矿库距离越近(G1),相应浓度越高.未处理矿山 AMD 体系沉积物中,靠近尾矿库的点位中,金铜硫矿 AMD 体系(G1)沉积物中 Cu 含量比铅锌矿(L1)高,但前者沉积物中 Cd、Zn、As、Fe、Al 和 Mn 含量比后者低,其中 G1 中 Cu、Cd、Zn、As、Fe、Al 和 Mn 的含量分别为 1195mg/kg、11.76mg/kg、27792mg/kg、145.6mg/kg、8.296 %、0.3400 %和 99.55mg/kg;L1 沉积物 Cu 含量为 563.7mg/kg,Cd、Zn、As、Fe、Al 和 Mn 含量分别为 31.36mg/kg、57036mg/kg、8413mg/kg、27.06 %、0.4030 %与 2825mg/kg.相对来说,处理池沉淀物(P1)中重金属含量较低,Cu、As、Cd、Zn 和 Fe 含量分别为 79.79mg/kg、1.162mg/kg、2.635mg/kg、2294mg/kg 和 7.806 %.

相比较处理池沉淀物(P1),未处理矿山废水中 AMD 体系(G1~G3 和 L1)沉积物中 TOC、铝与锰含量高,例如丁家山、观巢与桥里冲矿区沉积物有机碳含量分别为 2.820~5.420g/kg、8.300g/kg 与 14.52g/kg.而处理池沉淀物中 S 含量比未处理沉淀池中低.

表 3 AMD 溶液 Cu 含量和其他相关参数

Table 3 Cu content and other related parameters of AMD solution

样品	Cu(mg/L)	As(mg/L)	Fe(mg/L)	Cd(mg/L)	Al (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	NO_3^-(mg/L)	Cl^-(mg/L)	SO_4^{2-}(g/L)	TOC(mg/L)	pH 值
G1	2002	2.775	463.4	10.50	70.53	172.3	34856	68.31	160.7	127.9	137.3	2.160
G2	9.937	0.6720	318.8	1.336	137.1	133.5	533.1	7.648	8.573	3.503	4.720	2.730
G3	44.47	0.6500	95.75	0.7550	119.0	34.21	929.1	8.903	7.916	1.974	5.360	2.860
L1	0.3050	n.d.	8.558	0.0230	0.9920	20.71	648.2	7.215	4.162	1.767	2.480	3.450
P1	0.0060	1.162	0.0430	0.0001	57.94	0.0030	0.0030	13.08	18.21	0.2110	15.60	11.75

注:n.d.表示未检出.

表 4 沉积物 Cu 含量和其他相关参数

Table 4 Cu content in sediments and other related parameters

样品	Cu(mg/kg)	As(mg/kg)	Fe(%)	Cd(mg/kg)	S(%)	Al (%)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	TOC(mg/kg)	pH 值
G1	1195	145.6	8.296	11.76	7.037	0.3400	99.55	27792	2.820	2.380
G2	363.1	144.2	9.154	1.701	1.266	0.3100	62.28	4305	4.680	2.440
G3	939.6	217.1	13.22	0.1890	3.064	0.1950	24.52	1186	5.420	2.820
L1	563.7	8413	27.06	31.36	2.541	0.4030	2825	57036	8.300	5.970
P1	79.79	1.162	7.806	2.635	2.166	0.9500	13760	2294	14.52	8.570

注:%表示wt%及100g占比多少g.

2.3 矿区沉积物 Cu、Fe 和 SO_4^{2-}形态

由图 1(a)、表 5 可知,未处理矿山 AMD 体系中,丁家山金铜硫矿 AMD 体系(G1)沉积物中交换态 Cu 占比高达 55.76%,其次是残渣态(21.31%)和有机或

硫化物结合态 Cu(16.13%),铁锰结合态 Cu 相对较低(0.94%);而铅锌矿(L1)沉积物 Cu 赋存形态则表现出相反的趋势,交换态含量极低占比为 0.35%,其次是铁锰结合态与有机硫形态,分别为占9.20%和5.62%,但吸附态、富里酸结合态、腐殖酸结合态、残渣态相对占比较高分别占 14.42%、17.96%、22.94%和29.5%.上述结果表明铅锌矿(L1)沉积物中 Cu 更多被腐植酸或矿物吸附固定,而金铜硫矿(G1)沉积物中固定 Cu 的主要因素为有机或硫化物的螯合作用.另外,对于同一个矿区(丁家山矿区)中,靠近尾矿库距离越近(G1),交换态 Cu 含量越高,这与 pH 值变化一致;而距离尾矿库越远(G3),有机结合态 Cu 含量越高.矿山 AMD 体系处理池(P1)中得沉积物主要以有机或硫化物结合态 Cu 为主(42.51%),其次为残渣态(31.88%),铁锰结合态(7.13%)与腐殖酸结合态(6.91%),还含有少部分的富里酸结合态(5.89%),吸附态(3.25%)和交换态(2.43%).

提取了沉积物中的 Fe 形态(盐酸提取态,草酸提取态和 DBC 提取态)和 SO_4^{2-}形态(水溶态和吸附态 SO_4^{2-}),结果分别见图 1(b)和图 1(c).金铜硫矿 AMD 体系(G1~G3)沉积物 Fe 形态以 DBC 提取态和草酸提取态为主(DBC:11.01~40.14g/kg,草酸:10.64~26.16g/kg),盐酸提取态含量相对较少(0.99~3.79g/kg);盐酸提取态 Fe 为沉积物中的非晶质或弱结晶的铁氧化物,是沉积物中高活性铁;草酸提取态 Fe 为沉积物中无定形铁氧化物,其与沉积物中有机碳密切相关;DCB 提取态 Fe 则为沉积物中结晶型铁氧化物,其晶体结构稳定.相反,铅锌矿(L1)沉积物中 Fe 形态含量则表现为盐酸提取态和草酸提取态为主,分别为 25.56 和 33.72g/kg,而 DBC 提取态含量相对较低为 7.68g/kg.处理池沉淀物(P1)中 3 个 Fe 形态(盐酸提取态、草酸提取态、DBC 提取态)浓度均较低,分别为 0.81、3.44、1.29g/kg.G1 点位的水溶态 SO_4^{2-}含量最高(74.87g/kg),L1 点位的吸附态 SO_4^{2-}含量最高(46.76g/kg),P1 点位两个形态硫酸盐含量均较低.

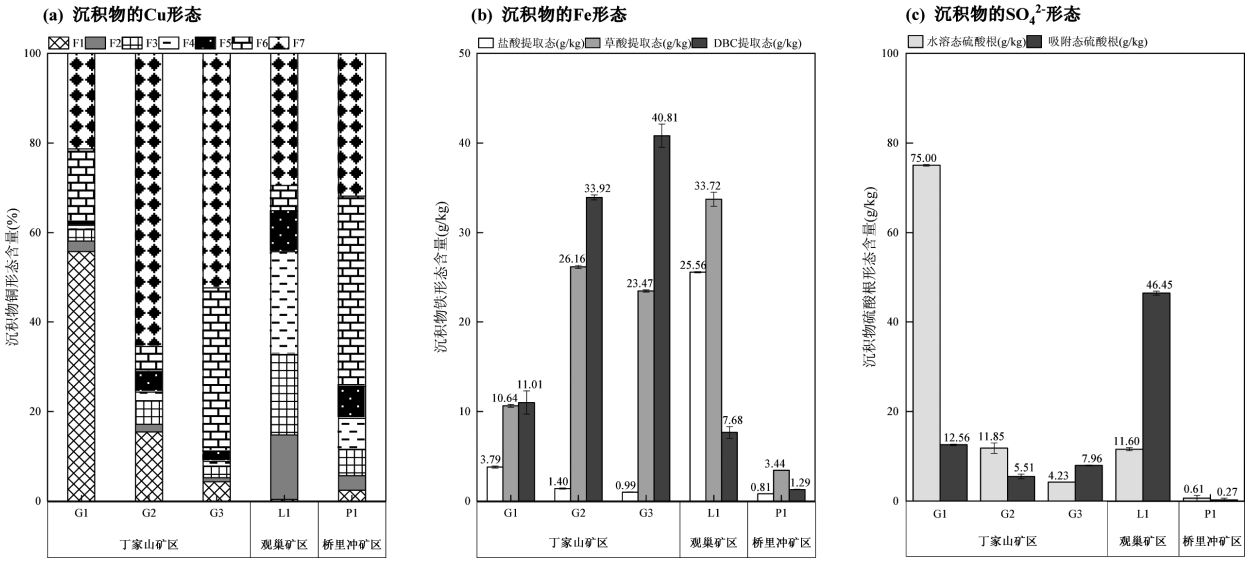


图 1　AMD 沉积物的 Cu、Fe、SO_4^{2-}的赋存形态

Fig.1　Cu , Fe, and SO_4^{2-} occurrence forms in AMD sediments

图(a),F1=交换态;F2=吸附态;F3=富里酸结合态;F4=腐殖酸结合态;F5=铁锰氧化物结合态;F6=有机或硫化物结合态;F7=残渣态

2.4　沉积物表征

XRF 测得的元素含量转换为氧化物含量,结果见表 6,丁家山矿区 AMD 体系(G1~G3)沉积物以 SiO_2 为主,其次为 Fe_2O_3 和 Al_2O_3;观巢矿区则为 Fe_2O_3 为主,Al_2O_3 和 SiO_2 相当;相似地,桥里冲矿区(P1)沉积物则同样以 SiO_2 为主,但 Al_2O_3 为 Fe_2O_3 含量的两倍,且 CaO 与 MgO 含量均相比于其他矿区沉积物高,二者总和约占 10%.所有沉积物中均检测出 CuO 的存在,丁家山矿区沉积物为 0.090%~0.347%,观巢和桥里冲矿区相当,分别为 0.168%和 0.163%.

对沉积物进行 XRD 定量分析,结果见图 2,沉积物中的主要成分是石英、白云母以及伊利石,针铁

矿等,此外部分金铜硫矿 AMD 体系(G1~G3)沉积物中还含有黄钾铁矾等次生铁矿物,其含量与针铁矿相近.

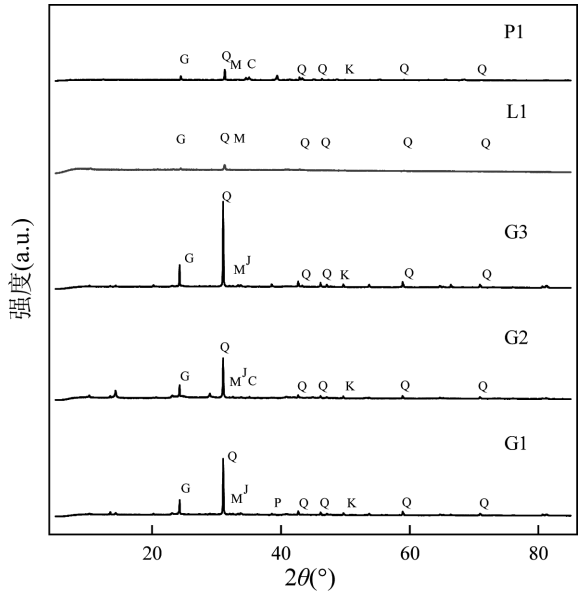


图 2 沉积物 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of sediments

G:针铁矿;Q:石英;M:白云母;J:黄钾铁矾;C:方解石;P:黄铁矿;K:高岭石

表 5 沉积物 XRD 定量 (wt%)

Table 5 Sediment XRD quantitative (wt%)

样品	石英	白云母	多硅白云母	伊利石	针铁矿	黄铁矿	黄钾铁矾	高岭石	方解石
G1	16.37	19.00	20.87	23.07	1.830	1.630	4.070	8.380	4.780
G2	9.400	23.21	19.51	22.25	4.010	0	3.810	13.39	4.420
G3	41.18	18.06	13.90	5.250	4.390	0	0	15.19	0
L1	4.320	29.85	32.42	28.45	4.970	0	0	0	0
P1	4.520	23.95	29.93	15.33	6.110	0	0	20.16	0

表 6 沉积物样品中氧化物含量(wt%)

Table 6 Oxide content in sediment samples (wt%)

样品	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO	Fe_2O_3	CuO	ZnO
G1	0.929	14.6	46.2	2.20	0.0460	16.9	0.347	1.28
G2	0.750	24.3	46.8	0.462	0.0390	20.950	0.090	0.294
G3	0.690	11.4	48.5	0.432	0.0230	28.4	0.256	0.103
L1	1.16	11.5	11.7	0.701	0.577	59.7	0.168	2.08
P1	2.83	15.1	53.1	7.21	0.139	7.74	0.163	0.0240

2.5 AMD-沉积物体系 Cu 同位素组成

3 个矿区的 AMD 体系水样的 $\delta^{65}Cu$ 为 1.13‰~1.67‰(图 3),而沉积物的 $\delta^{65}Cu$ 较低,为 0.12‰~0.84‰.同一个矿区中,距离尾矿库距离不同,Cu 同位素组成有差异,丁家山矿区 AMD 体系 G1 和 G2 与 G3 的 AMD 中 $\delta^{65}Cu$ 依次增大,分别为(1.16±0.01)‰,(1.67±0.05)‰和(1.66±0.01)‰;相反,沉积物的 $\delta^{65}Cu$ 依次降低,分别为(0.84±0.01)‰、(0.50±0.054)‰与(0.12±0.02)‰.相应地,G1、G2 与 G3 的 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 依次增大,分别为(0.32±0.01)‰,(1.17±0.07)‰和(1.53±0.02)‰,这可能与 pH 值提高有关.观潮和桥里冲矿区的 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 分别为(0.61±0.01)‰和(1.03±0.02)‰.

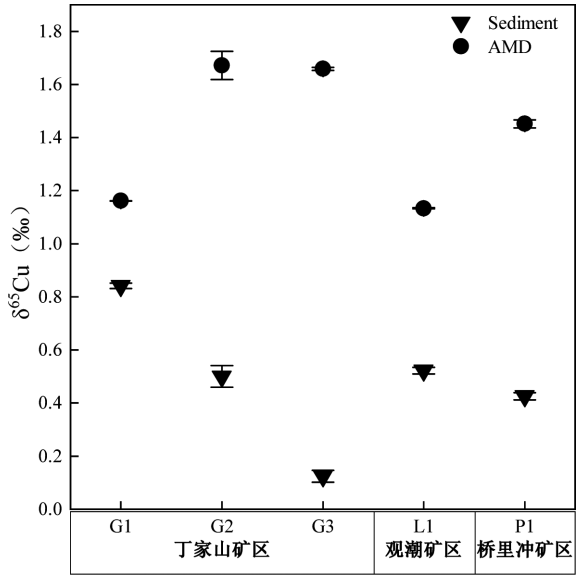


图 3 3 个矿区 AMD 与沉积物的 $\delta^{65}Cu$

Fig.3 $\delta^{65}Cu$ of AMD and sediments in the three mining areas

3 讨论

3.1 Cu 同位素分馏与 AMD 体系 Cu 污染关系解析

观察 AMD 液体和沉积物样品的 pH 值变化可以初步的推断 Cu 等重金属的浓度与 pH 值呈现相反的变化趋势,即 pH 值越低的样品,其 Cu 等污染程度就越高(G1 点位 pH 值最低,污染最高.P1 点位 pH 值最高,而污染最轻).说明重金属在酸性条件下更容易迁移与转化,pH 值越低,被固定的重金属就越容易被释放出来,造成重金属向环境中迁移.pH 值的影响也从 AMD 中 $\delta^{65}Cu$ 可以观察到,从 G1~G3 点位 pH 值升高(pH =2.160~2.860),$\delta^{65}Cu$ 也随着升高(从 1.16‰至 1.67‰),而沉积物的 $\delta^{65}Cu$ 则随 pH 值升高而降低($\delta^{65}Cu$ 从 0.84‰至 0.12‰),这表明低 pH 值有利于沉积物中 Cu 向 AMD 中释放,且以轻 Cu 同位素为主.

AMD 样品中,距未处理矿区最近的 G1(丁家山金-铜-硫矿)以及 L1(观巢林场铅锌矿),AMD 水体 ^{65}Cu 显著偏少($\delta^{65}Cu$=1.13 ‰~1.16 ‰).此“轻同位素富集”现象或是高浓度 Cu(G1 含量高达 2.002g/L,表 3)带来高离子强度压缩双电层,降低矿物表面吸附位点的有效电荷密度,抑制了水-沉积物界面处的吸附-解吸平衡[28].这将导致 AMD 沉积物中粘土矿物吸附的轻 Cu 同位素解吸至 AMD 水体中[4].

此外,由于液体中水溶 Cu^{2+}离子的配位数为 6,其中包括 4 个键长较短的 Cu-O 键(1.97Å)和 2 个键长较长的直立键(2.38Å)[29],而 Cu^{2+}吸附到各种铁氧化物矿物(针铁矿、赤铁矿、纤铁矿)上的 EXAFS 光谱数据表明其配位数为 4,Cu-O 键的键长为 1.85~2.05Å[30].因此当 Cu^{2+}的配位数从水相的 6 变为铁氧化物表面的 4 时,键长通常会缩短[31].导致在高铜浓度的 AMD 沉积物样品 G1 和 L1 中,Cu 浓度高,吸附到铁氧化矿物表面的铜较多,而重同位素倾向于与较低配位数的物质结合,并形成更短、更牢固的键[16].AMD 水体中的重铜同位素会更多的向沉积物铁氧化物中迁移(沉积物中 G1 的 $\delta^{65}Cu$=(0.84±0.01)‰,L1 的 $\delta^{65}Cu$=(0.52±0.01)‰)导致 AMD 水样中“高铜浓度,而轻铜同位素富集”.

随着 AMD 径流向远端扩散,总 Cu 浓度衰减,而 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 从+0.32 ‰逐步升至+1.53 ‰(图 3),指示“高污染-低分馏”的特征.该梯度与沉积物交换态 Cu(F1,1mol/L $MgCl_2$ 提取)的递减(图 1)呈镜像关系,揭示“稀释-分馏耦合”机制:随着污染随径流扩散,$\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 由近矿端的+0.32 ‰逐渐增至远端约 1.53‰左右)(图 3),这与沉积物中交换态 Cu 含量的递减趋势同步(图 1),表明重 Cu 同位素随 AMD 径流由沉积相向水相迁移.除 G1 点位外,其余点位的水-沉积物 Cu 同位素分馏与水中总 Cu 浓度呈显著正相关(R^2=0.7,P<0.05).因此,$\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 可作为快速判别 AMD 污染强度的有效指标—G1 的 Cu 浓度最高(表 3),而分馏值最低,印证了该结论.L1 点位的 AMD 中 Fe、Mn 浓度高于 P1 点位,说明铁锰氧化物优先吸附轻 Cu 同位素.P1 点位 AMD 重金属总体较低、pH 值呈碱性,但 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 仍高达(1.03±0.02)‰,该点位沉积物 Mn 含量(13.76g/kg)远高于其他点位,但 Fe 含量相对较低,意味着过量 Mn 氧化物吸附轻 Cu,且相较于铁氧化物更为明显的放大了同位素的分馏[32].进一步结合形态分析发现,丁家山 G1–G3 的 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 与沉积物交换态 Cu 含量呈负相关,而与 DCB 提取态 Fe 含量呈正相关;水溶态 SO_4^{2-}的变化趋势亦与分馏值相反(图 1).鉴于 Fe 与 S 对 Cu 同位素分馏的影响方向相反,可初步推断沉积物中各形态 Cu、Fe、SO_4^{2-}的耦合作用是驱动分馏差异的关键机制.进一步测定样品的 S、Fe 同位素或许可以更好的揭示其影响的机制[33-37].

3.2　AMD 体系 Cu 同位素分馏机制解析

本研究发现,相比较沉积物,AMD 水溶液中富集重 Cu 同位素,AMD 体系水和沉积物之间的 Cu 同位素分馏值均为正值,但分馏尺度不一($\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 范围从 0.32 ‰到 1.53 ‰).当前已有关于自然环境中多个体系 Cu 同位素分馏的研究,包括多种矿物或有机质对 Cu 的吸附过程的分馏(表 7),结果表明不同的矿物和有机质对 Cu 同位素分馏的影响存在着差异.有机质与 Cu 具有强络合作用,而有机质对 Cu 的络合倾向于富集重 Cu 同位素,例如 Bigalke 等[38]、Ryan 等[18],研究了难溶和可溶的有机物对 Cu 同位素分馏的影响,难溶性有机复合物与 Cu 络合过程中的$\Delta^{65}Cu_{IHA\text{-}solution}$ 为(0.26±0.11)‰,天然可溶性有机配体与 Cu 络合同样产生正分馏($\Delta^{65}Cu_{complex\text{-}free}$ 值为+0.14 ‰ ~ +0.84 ‰).矿物吸附 Cu 过程中,Cu 同位素分馏相对复杂,如 Ijichi 等[32]、Li 等[4]、Ehrlich 等[19]、Sherman 等[39]分别对 δ-MnO_2、高岭石、硫化铜、原生硫化矿物对 Cu 吸附过程进行了研究,结果表明这些矿物优先吸附的是轻同位素(^{63}Cu);但 Balistrieri 等[17]、He 等[40]发现无定形铁矿物、深海铁锰结壳表层优先吸附的是重同位素(^{65}Cu).不同矿区 AMD 体系沉积物中组成复杂(图 2),有机或硫化物结合态 Cu 和铁锰氧化物结合态 Cu 富集不同同位素组成的 Cu,甚至存在着相反的偏向[30,36-37].因此,矿区 AMD 体系沉淀物组成的差异导致水-沉积物中 Cu 同位素分馏及相应的机制存在差异.

丁家山金铜硫矿 AMD 体系的 3 个点位中,G1~G3 点位 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 的值逐渐升高,与之相对应的 AMD 溶液的 $\delta^{65}Cu$ 变化趋势并未存在明显的相关性,但沉积物的 $\delta^{65}Cu$ 的变化存在着负相关,表明沉积物影响 Cu 同位素分馏.沉积物中 Cu 的赋存形态,G1~G3 点位的交换态 Cu 的比例逐渐降低;进一步

分析发现 G1~G3 点位沉积物的 Cu 赋存形态中交换态 Cu 的占比与 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 成反比,这或是影响 Cu 同位素分馏差异的关键因素.沉积物中的可交换态 Cu 一般与沉积物的粘土矿物、有机质等成分结合[6,41],但由于 AMD 体系沉积物的强酸性环境,粘土矿物对 Cu 的固定受到抑制;而腐殖质等有机物对 Cu 存在强络合作用.此外前人研究表明有机物对 Cu 的络合造成重 Cu 同位素在有机质上富集[18,38].另一方面,G1 点位沉积物中的无定形铁矿物含量高(黄钾铁矾占 4.070%),而 G2 和 G3 沉积物中含有较多的粘土矿物如高岭石等(表 5,高岭石含量分别为 13.39%,15.19%).重的 Cu 同位素优先吸附到了沉积物中的无定形铁氧化物中,而前人研究表明高岭石对 Cu 的吸附其表面主要富集的是轻 Cu 同位素($\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}sediment}$ 值为 −1.46‰~−0.29‰)[4];且无定形铁矿物对 Cu 同位素的吸附优先于粘土矿物[17].因此可推断出 G1~G3 点位的 Cu 同位素分馏变化的机制,即 Cu 形态及矿物组成差异造成沉积物的 Cu 同位素差异,交换态 Cu 和铁矿物含量高时更容易导致沉积物富集重同位素 Cu,表现在 G1 点位的 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 值较低((0.32±0.01)‰),而 G2 和 G3 点位 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 值相对偏高(G2:(1.17±0.07)‰, G3:(1.53±0.02)‰).

表 7 不同体系 Cu 同位素分馏的研究

Table 7 Studies on Cu isotope fractionation in different systems

研究体系	Cu 同位素分馏及特征	参考文献
难溶有机复合物	优先络合 ^{65}Cu,$\Delta^{65}Cu_{[HA\text{-}solution}$=(0.26 ± 0.11)‰	[38]
δ−MnO_2	^{63}Cu 优先吸附在 δ−MnO_2 上,$\Delta^{65}Cu$=(0.45 ± 0.18)‰	[32]
无定形铁氧化物	无定形铁氧化物优先吸附 ^{65}Cu,$\Delta_{soln-solid}$=(−0.73 ± 0.08)‰	[17]
高岭石	优先吸附 ^{63}Cu,$\Delta^{65}Cu_{ad-s}$(−1.46 ‰ ~ −0.29 ‰)随 $NaNO_3$ 浓度变化	[4]
硫化铜(CuS)	优先吸附 ^{63}Cu,$\Delta^{65}Cu$ ($_{Cu(II)aq-CuS}$)=(3.06±0.14)‰	[19]
天然可溶性有机配体	^{65}Cu 在配合物中富集,$\Delta^{65}Cu_{complex-free}$ 值为+0.14 ‰~ +0.84 ‰(络合−游离)	[18]
铁锰地壳表层	铁锰结壳表层的 $\delta^{65}Cu$ 平均值为(0.58‰±0.20)‰	[40]
原生硫化矿物	次生矿物、地表水和含氧地下水中的 Cu 的同位素组成比原生硫化物中的 Cu 重 1 ‰~12 ‰	[39]

铅锌矿 AMD 体系(L1)的 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 为(0.61±0.01)‰,该点位沉积物几乎无交换态 Cu,而腐殖酸结合态相对较高;腐殖酸偏向富集重 Cu 同位素,但相较而言,更多重 Cu 同位素偏向于富集至交换态 Cu 中.因而,L1 点虽然表现出了相对较高的 Cu 同位素特征值($\delta^{65}Cu$=(0.52±0.01)‰),但比 G1 点位的同位素特征值($\delta^{65}Cu$=(0.84±0.01)‰)低.桥里冲矿区处理池(P1)点位沉积物 Cu 形态以有机或硫化物结合态为主(42.51%),已知 Cu−S 配合的键长大于 Cu−有机物键长.因此,P1 沉积物的 $\delta^{65}Cu$ 较低,相对较少的富集重 Cu 同位素,导致其 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 值较高((1.03±0.02)‰)[17].

本研究显示 AMD 体系水−沉积物界面 Cu 同位素分馏尺度($\Delta^{65}Cu_{AMD-Sediment}$ = +0.32 ‰ ~ +1.53 ‰)由“沉积物 pH 值−Cu 赋存形态”耦合决定:当沉积物 pH 值低,且富铁氧化物时,分馏减小;当沉积物 pH 值增大,且富硫或有机质时,分馏增大.对于不同矿山,丁家山金铜硫矿 AMD 体系 pH 值最小,沉积物以黄钾铁矾和无定形铁氧化物为主,其表面吸附容量高且优先富集 ^{65}Cu,导致 $\Delta^{65}Cu_{AMD-Sediment}$ 最低((+0.32±0.01)‰);铅锌矿 AMD 体系(pH =3.4)沉积物富腐殖酸但低 Fe,且有机络合与微量铁氧化物竞争,导致 $\Delta^{65}Cu_{AMD-Sediment}$ 居中((+0.61±0.01)‰);而有色多金属矿区处理池经石灰中和,沉积物 Cu 以 Cu−S/有机质结合态为主,Cu−S 键长最长、富集 ^{63}Cu,导致 $\Delta^{65}Cu_{AMD-Sediment}$ 最高((+1.03±0.01)‰).同一矿区不同点位 AMD 体系中 Cu 同位素分馏的差异,同样与“沉积物铁氧化物含量升高抑制分馏、有机质含量升高则放大分馏”的规律吻合.

除此之外,酸性条件下,微生物或驱动 Cu 转化而影响同位素分馏.微生物对废水溶液−底泥界面 Cu 同位素分馏的影响主要包括吸附和介导氧化还原反应过程,产生的分馏可能互相补偿.研究发现,强酸条件下(pH <4)时,嗜酸菌可通过表面吸附而明显富集 ^{63}Cu[10].研究还发现在 pH 值 2~3 时,酸杆菌(Acidithiobacillus ferrooxidans)发生 Cu 氧化反应,使生物膜表面富集 ^{65}Cu[42].有必要进一步定量微生物对酸性废水−底泥界面 Cu 同位素分馏的影响.

以上发现表明,可为探究制约不同矿区的 AMD 体系水−沉积物界面的复杂迁移转化过程及制约 Cu

迁移的关键环境因子提供潜在手段,为矿区 Cu 污染的精准防控提供见解:可通过矿区 Cu 稳定同位素分馏特征,建立不同端元分馏标尺,用 $\Delta^{65}Cu$ 与主控参数(pH 值、铁氧化物及硫化物占比)做逐步回归,判明“吸附/络合固定 vs.再迁移”哪一过程占主导.未来还需结合 Fe、S 同位素的分析及相关微生物检测进一步更深入的揭示微观机理.

4　结论

4.1　通过 $\delta^{65}Cu$ 与 pH 值以揭示 Cu 的迁移特征:低 pH 值利于 Cu 释放至 AMD 水溶液中,pH 值最低点位 G1 其沉积物中 $\delta^{65}Cu$ 最高($\delta^{65}Cu_{Sediment}$=(0.84±0.01)‰)但 AMD 的 $\delta^{65}Cu$ 最低($\delta^{65}Cu_{AMD}$=(1.16±0.01)‰),沉积物轻铜同位素释放至 AMD 溶液中,导致其 AMD 中 Cu 含量最高.而相对的高 pH 值的点位(G3,P1),沉积物中 Cu 不易释放($\delta^{65}Cu$ 值相对低(0.12‰~0.43‰))且与有机或硫化物结合态为主(占比 36.49%~42.51%).

4.2　AMD 体系水和沉积物之间 Cu 同位素正分馏($\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$ 范围从 0.32‰到+1.53‰),同一矿区不同点位及不同矿区分馏尺度均有差异,由“沉积物 pH 值-Cu 赋存形态”耦合决定,低 pH 值、富铁氧化物时分馏小(G1 的最低 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$=(0.32±0.01)‰);高 pH 值、富硫/有机质则导致分馏增大(G3 的最高 $\Delta^{65}Cu_{AMD\text{-}Sediment}$=(1.53±0.02)‰).沉积物中 Cu 的赋存形态是 AMD 体系 Cu 迁移关键影响因素,有机硫化合物络合 Cu 及矿物吸附 Cu 为主要制约因素.

参考文献:

[1] Jones S N, Cetin B. Evaluation of waste materials for acid mine drainage remediation [J]. Fuel, 2017,188:294−309.

[2] Liakopoulos A, Lemiere B, Michael K, et al. Environmental impacts of unmanaged solid waste at a former base metal mining and ore processing site (Kirki, Greece) [J]. Waste Management & Research, 2010,28(11):996−1009.

[3] Frenkel A I, Korshin G V, Ankudinov A L. XANES study of Cu^{2+}-binding sites in aquatic humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 2000,34(11):2138−2142.

[4] Li D, Liu S A, Li S. Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: Experimental approach and applications [J]. Chemical Geology, 2015,396:74−82.

[5] Coutaud M, Méheut M, Glatzel P, et al. Small changes in Cu redox state and speciation generate large isotope fractionation during adsorption and incorporation of Cu by a phototrophic biofilm [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018,220:1−18.

[6] Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, et al. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review [J]. Science of the total environment, 2009,407(13):3972−3985.

[7] Zheng X D, Han G L, Song Z L, et al. Biogeochemical cycle and isotope fractionation of copper in plant–soil systems: a review [J]. Reviews of Environmental Science and Biotechnology, 2024,23:21−41.

[8] Mihaljevic M, Baieta R, Ettler V, et al. Tracing the metal dynamics in semi−arid soils near mine tailings using stable Cu and Pb isotopes [J]. Chemical Geology, 2019,515:61−76.

[9] Navarrete J U, Borrok D M, Viveros M, et al. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011,75:784−799.

[10] Pokrovsky O S, Viers J, Emnova E E, et al. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: possible structural control [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008,72:1742−1757.

[11] Ratnayake D M, Tanaka R, Nakamura E. Novel nickel isolation procedure for a wide range of sample matrices without using dimethylglyoxime for isotope measurements using MC−ICP−MS [J]. Analytica Chimica Acta, 2021,1181:338934.

[12] Viers J, Grande J A, Zouiten C, et al. Are Cu isotopes a useful tool to trace metal sources and processes in acid mine drainage (AMD) context? [J]. Chemosphere, 2018,193:1071−1079.

[13] 肖文丹,叶雪珠,张　棋,等.基于稳定同位素与多元素的土壤铅污染源解析 [J]. 中国环境科学, 2021,41(5):2319−2328.
Xiao W D, Ye X Z, Zhang Q, et al. Source apportionment of lead pollution in soil based on the stable isotope and multi element characteristics [J]. China Environmental Science. 2021,41(5):2319−2328.

[14] 刘　明,杨雅迪,毕乃双,等.2015 年调水调沙期间黄河悬浮颗粒 Pb 及其稳定同位素组成变化 [J]. 中国环境科学, 2019,39(7):3009−3017.
Liu M, Yang Y D, Bi N S, et al. Variations of Pb and its stable isotopic composition of suspended particles in the Yellow River during water−sediment regulation scheme period in 2015 [J]. China Environmental Science, 2019,39(7):3009−3017.

[15] Shields W R, Goldich S S, Garner E L, et al. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper [J]. Journal of Geophysical Research, 1965,70(2):479−491.

[16] Bigeleisen J. Chemistry of Isotopes: Isotope chemistry has opened new areas of chemical physics, geochemistry, and molecular biology [J]. Science, 1965,147(3657):463−471.

[17] Balistrieri L S, Borrok D M, Wanty R B, et al. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008,72:311−328.

[18] Ryan B M, Kirby J K, Degryse F, et al. Copper isotope fractionation during equilibration with natural and synthetic ligands [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48:8620−8626.

[19] Ehrlich S, Butler I, Halicz L, et al. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS [J].

Chemical Geology, 2004,209:259−269.

[20] Jouvin D, Weiss D J, Mason T F M, et al. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46:2652−2660.

[21] Lv Y, Liu S A, Zhu J M, et al. Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China [J]. Chemical Geology, 2016,445:24−35.

[22] Little S H, Munson S, Prytulak J, et al. Cu and Zn isotope fractionation during extreme chemical weathering [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019,263:85−107.

[23] Liu Y, Xia Y, Wang Z, et al. Lithologic controls on the mobility of Cd in mining−impacted watersheds revealed by stable Cd isotopes [J]. Water Research, 2022,220:118619.

[24] Rennert T. Wet−chemical extractions to characterise pedogenic Al and Fe species‐a critical critical review [J]. Soil Research, 2018,57(1): 1−16.

[25] Ren M, Zhuang Q, He X, et al. Speciation and possible origins of organosulfur compounds in rice paddy soils affected by acid mine drainage [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(17): 7357−7366.

[26] Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, et al. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu−Au deposit, SE Australia [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2010,74:4078−4096.

[27] Wang R R, Yu H M, Cheng W H, et al. Copper migration and isotope fractionation in a typical paddy soil profile of the Yangtze Delta [J]. Science of the Total Environment, 2022,821:153201.

[28] 邹献中,陈 勇,谢卓文,等.离子强度对可变电荷表面吸附性铜离子解吸的影响:高岭石 [J]. 土壤学报, 2018,55(3):664−672.
Zou X Z, Chen Y, Xie Z W, et al. Effect of ionic strength on the desorption of copper ions adsorbed on variable−charge surfaces: Kaolinite [J]. Acta Pedologica Sinica, 2018,55(3):664−672.

[29] Fulton J L, Hoffmann M M, Darab J G, et al. Copper(I) and copper(II) coordination structure under hydrothermal conditions at 325°C: an X−ray absorption fine structure and molecular dynamics study [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2000,104(49):11651−11663.

[30] Peacock C L, Sherman D M. Copper (II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004,68(12):2623−2637.

[31] Kimball B E, Mathur R, Dohnalkova A C, et al. Copper isotope fractionation in acid mine rainage [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009,73(2009):1247−1263.

[32] Ijichi Y, Ohno T, Sakata S. Copper isotopic fractionation during adsorption on manganese oxide: effects of pH and desorption [J]. Geochemical Journal, 2018,52:e1−e6.

[33] 刘 健,牛少勋,黄恩惠,等.酸性矿山废水灌溉对稻田土壤铁碳的影响及微生物群落结构响应 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2654−2663.
Liu J, Niu S X, Huang E H, et al, Effects of acid mine drainage irrigation on iron and carbon in paddy soils and the response of microbial community structure [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2654−2663.

[34] Dotor−Almazan A, Armienta−Hernandez M A, Talavera−Mendoza O, et al. Geochemical behavior of Cu and sulfur isotopes in the tropical mining region of Taxco, Guerrero (southern Mexico) [J]. Chemical Geology, 2017,471:1−12.

[35] Liu S A, Teng F Z, Li S G, et al. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: insights from saprolite profiles [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014,146:59−75.

[36] Tang D M, Qin K Z, Su B X, et al. Sulfur and copper isotopic signatures of chalcopyrite at Kalatongke and Baishiquan: Insights into the origin of magmatic Ni−Cu sulfide deposits [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020,275:209−228.

[37] 王小芳,李方晓,黄 涛,等.安徽铜陵铜尾矿硫形态及硫同位素分布特征 [J]. 中国环境科学, 2019,39(4):1664−1671.
Wang X F, Li F X, Huang T, et al. Distribution characteristics of sulfur species and isotopes in a copper tailing at Tongling, Anhui Province [J]. China Environmental Science, 2019,39(4):1664−1671.

[38] Bigalke M, Weyer S, Wilcke W. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44:5496−5502.

[39] Sherman D M, Little S H. Isotopic disequilibrium of Cu in marine ferromanganese crusts: Evidence from ab initio predictions of Cu isotope fractionation on sorption to birnessite [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020,549:116540.

[40] He, L H, Liu, J H, Zhang, H, et al. Copper and zinc isotope variations in ferromanganese crusts and their isotopic fractionation mechanism [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2021,40:43−52.

[41] Fonseca E M D A, Baptista J A, Mcalister J, et al. The role of the humic substances in the fractioning of heavy metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro−Brazil [J]. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2013,85(4):1289−1301.

[42] Mathur R, Godfrey L, Frimmel H E, et al. Copper isotopic evidence of microbial gold fixation in the Mesoarchean Witwatersrand Basin [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2025,388:114−126.

作者简介：刘德洪(1990−),男,广东紫金人,工程师,硕士,主要从事土壤污染控制与修复和农用地安全利用研究.发表论文 9 篇.ldehong138@163.com.