

李英钧,宋泽峰,杨悦锁,等.石棉尾矿场地土壤污染地球化学特征及其对微生物多样性的影响.吉林大学学报(地球科学版),2024,54(3):980-992. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220312.

Li Yingjun, Song Zefeng, Yang Yuesuo, et al. Effects of Asbestos Tailings Pond on Geochemistry and Microbial Diversity of Contaminated Soils. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(3):980-992. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220312.

石棉尾矿场地土壤污染地球化学特征 及其对微生物多样性的影响

李英钧¹, 宋泽峰², 杨悦锁³, 邓亚男¹, 任弘宇¹, 蔡奎^{4,5}, 胡紫如⁶

1.青海省环境地质勘查局青海九零六工程勘察设计院有限责任公司, 西宁 810007

2.河北地质大学资源与环境工程研究所, 石家庄 050031

3.吉林大学新能源与环境学院, 长春 130021

4.河北地质大学地质调查研究院, 石家庄 050031

5.河北地质大学河北省战略性关键矿产资源重点实验室, 石家庄 050031

6.河北地质大学水资源与环境学院, 石家庄 050031

摘要:为了厘清石棉对土壤环境的污染风险,为进一步治理及减缓石棉污染危害提供技术支撑,本文针对青海省祁连县小八宝石棉尾矿库矿区场地土壤环境中石棉组分和相关重金属元素的分布、空间迁移转化规律及其对土壤微生物群落结构和多样性的影响开展研究。结果表明:场地土壤中的主要矿物组成包括石英、斜绿泥石、蛇纹石、铁韭闪石、钠长石等,其中蛇纹石被确定为石棉的特征矿物;在典型垂向和横向剖面土壤中,不同来源的重金属元素质量分数呈现不同的空间分布特点,其中CaO分布趋势与蛇纹石矿物相关,土壤中重金属Cr表现出与石棉矿物相似分布特征;在垂向和横向剖面的样品中Cr质量分数均超过建设用地风险管制值(二类用地78 mg/kg),特别是在石棉尾矿渣堆处Cr质量分数远超出建设用地风险管制值。石棉的环境胁迫降低了土壤微生物多样性,对土壤微生物群落结构造成较大影响。

关键词:土壤;石棉;矿物;重金属;迁移转化;分布特征

doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220312

中图分类号:P59;X142

文献标志码:A

Effects of Asbestos Tailings Pond on Geochemistry and Microbial Diversity of Contaminated Soils

Li Yingjun¹, Song Zefeng², Yang Yuesuo³, Deng Yanan¹, Ren Hongyu¹, Cai Kui^{4,5}, Hu Ziru⁶

收稿日期:2022-11-12

作者简介:李英钧(1980-),男,高级工程师,主要从事生态修复方面的研究,E-mail:158616816@qq.com

通信作者:蔡奎(1985-),男,副研究员,博士,主要从事土壤环境治理和生态修复方面的研究,E-mail:kcai@hgu.edu.cn

基金项目:青海省环境地质勘查局科学研究项目(KJ-01-20190626);国家重点研发计划项目(2019YFC1804800)

Supported by the Scientific Research Project of Qinghai Environmental Geological Exploration Bureau (KJ-01-20190626) and the National Key Research and Development Program of China (2019YFC1804800)

1. Qinghai 906 Engineering Survey and Design Institute, Qinghai Bureau of Environmental Geology Exploration, Xining 810007, China

2. Institute of Resources and Environmental Engineering, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

3. College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun, 130021, China

4. Institute of Geological Survey, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

5. Hebei Key Laboratory of Strategic Critical Mineral Resources, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

6. School of Water Resources and Environment, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

Abstract: The asbestos composition and distribution, spatial migration and transformation of involved heavy metals, and their effects on microbial community structure and bio-diversity in the soil surroundings in the Xiaobabao asbestos tailings ponds in Qilian County, Qinghai Province were investigated in this study, aiming at understanding the risk of asbestos pollution to soil environment and providing technical support for further treatment and mitigation of asbestos pollution. The results of investigations showed that the major mineral components in the field soil include quartz, clinochlore, serpentine, ferropargasite and albite and so on. Serpentine was identified as the representative mineral of asbestos. The results indicated that different spatial distribution of variously-sourced heavy metals along both vertical and longitudinal profiles across the site; The distribution trend of CaO was closely related to the serpentine minerals along these typical profiles. The spatial distribution of Cr showed a similar pattern with asbestos; The mass fraction of Cr exceeded the risk control value for soil contamination of construction land (78 mg/kg), especially in the asbestos tailings slag where the mass fraction of Cr greatly exceeded the risk control level. The asbestos stress reduced bio-diversity of the local soil, leading to a great impact on soil microbial community structure.

Key words: soil;asbestos;mineral;heavy metals;migration and transformation;distribution

0 引言

石棉(asbestos)是纤维状天然硅酸盐类矿物质的总称,主要类型包括 1 种蛇纹石类石棉(温石棉 chrysotile)和 5 种角闪石类石棉(透闪石石棉 tremolite、直闪石石棉 anthophyllite、阳起石石棉 actinolite、青石棉 crocidolite、铁石棉 amosite)^[1]。石棉以其独特的物理化学性质在工业上得到了广泛使用,据统计,近 3 000 种不同类型的工业制品中都含有石棉^[1]。但在为工业和经济上做出贡献的同时,石棉的环境副作用也越来越多地被人们所了解^[2-3]。由于选矿技术的限制,目前只能回收石棉矿中长度在 0.5 mm 以上的长纤维,而小于 0.5 mm 的短纤维则混入尾矿被遗弃,并导致环境污染^[4]。表 1 总结了石棉工业产品所带来的潜在环境污染物。石棉是不可溶的、生物不可降解的,石棉短小纤维具有环境持久性和易扩散性,严重威胁人畜健康^[5-10]。据世界卫生组织估计,全球约有 1.25 亿人在工作环境中接触石棉,每年至少有 9 万人死于吸入石棉所引起的疾病^[11]。目前已经得到证实,石棉

纤维被吸入人体时,会导致石棉肺、肺癌和间皮瘤等疾病^[11-17]。国际癌症研究机构(IARC)已将所有 6 种石棉矿物归类为 A 类致癌物质^[18],美国国家环境保护局(EPA)也将石棉列为优先控制污染物。为了减少对人类的风险,世界卫生组织(WHO)在《欧洲空气质量准则》^[19]中规定了室外城市环境中每升空气中石棉纤维数为 1 根的阈值限制。

在我国,依据《国家危险废物名录》^[10],石棉废物被列为第 36 类危险废物。我国每年产生近 1 000 万 t 石棉尾矿,历年堆存达数亿 t^[11],一方面占用了大量的土地资源,另一方面也给环境造成了巨大的污染风险。据报道,工业上每消耗 1 t 石棉约有 10 g 石棉纤维释放到环境中,释放出的石棉短纤维能在大气和水中悬浮数月^[20]。石棉纤维可以通过水体淋滤或其他途径进入土壤,再扩散到场地及其周围的土壤或地下水环境中^[19-21]。其中滞留在土壤表面的细小石棉纤维可以随风迁移,漂浮至数 km 之外,造成矿山周边环境的进一步污染^[11-13]。在干旱的高原矿山地区,例如我国的西北地区,石棉矿开采也对本来有限而珍贵的土地资源造成严重影响,

石棉污染的生态负效应使得植被很难生长;同时,石棉中常伴生的镍、镉、铬等重金属元素^[21-23]也会对人类健康带来危害,对生态环境造成严重污染。石棉矿山的潜在污染必须通过适当的环境污染风险评估或强制性环境管控等生态环境治理手段进行有效治理,从而降低和消除这些石棉矿山造成的环境风险。

近年来,对矿区周边土壤中石棉的研究越来越受到公共卫生机构和研究人员的关注^[24-26]。土壤是大气和水的中间介质,也是地球关键带和生态环境的核心部分,必然会受到石棉矿活动的直接或间接影响。在石棉污染扩散过程中,土壤和可能的地下水介质既是汇,又是源^[26-28]。然而,目前国内外对于土壤中石棉的赋存规律、迁移转化,以及衍生危害等相关研究甚少。本文首先分析石棉尾矿库场地尺度下土壤中石棉的浓度分布,解析石棉的影响范围;然后通过分析土壤中相关特征重金属浓度,确定重金属污染程度和可能的生态风险;最后,考虑到矿山生态修复和土壤功能生态重建的实际需求,对石棉矿污染胁迫情况下土壤的微生物多样性响应特征进行刻画,利用分子生物学技术,了解和掌握土壤微

生物群落结构特征和组成,明晰石棉对土壤微生物多样性影响机理和程度。拟通过解析干旱高原地区石棉尾矿库周边土壤的石棉纤维及其相关重金属含量的空间分布规律,研究高浓度石棉纤维在土壤中的空间变化和可能的迁移距离,进而分析石棉矿场地污染的环境风险级别和范围,以期为石棉矿山环境生态恢复的修复治理提供一定的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 石棉矿场地背景

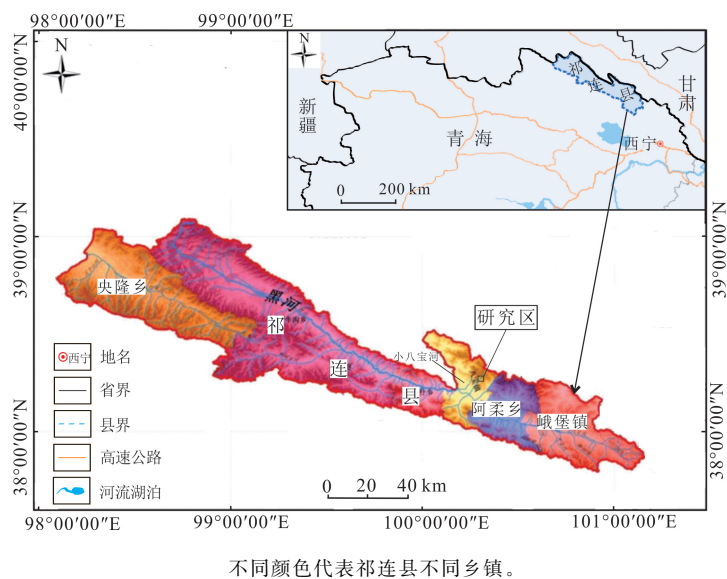
小八宝石棉矿主要产生的石棉污染物类型为温石棉(蛇纹石类石棉),其尾矿库位于青海省祁连县阿柔乡小八宝河河谷中(图 1)。矿区地处青藏高原东北部祁连山中段,海拔 2 950~3 000 m,属高原大陆性气候,地形地貌属于河谷冲积平原。河谷较开阔,分布 I、II 级阶地,阶地具明显的二元结构,上部为含砂卵石及黄土状土层,下部为砂砾卵石层,矿区地形宽阔平缓,相对高差不足 100 m,总地势南高北低。土壤类型主要为栗钙土,pH 值区间为 7.5~8.5,碳酸钙质量分数为 10%~15%,母质层为黄土物质,土壤有机质质量分数为 38.92 g/kg。植物类别以金露梅、鬼剑锦鸡儿等高寒灌丛草甸为主,灌丛下兼生矮嵩草、早熟禾等优势种,植物群落结构简单,生长周期短,植被覆盖率为 70%~90%。矿区内部仅有一些斜坡草地,在河滩处由于分布有大量的砾石,仅能自然生长一些稀疏草丛。

目前当地最为严重的问题是,由于石棉尾矿的压覆矿渣与土壤混杂,表层土壤受到矿渣污染,完全破坏了植被生长条件,导致场地土壤生态环境恶化(图 2a)。场地的主要地表水为八宝河流域的支流小八宝河(图 2b)。小八宝河属于常年流水,是八宝河下游一条常年有水的山区支流。地下水分布于小八宝河河谷中,与地表水转化关系密切,按地貌部位含水层岩性、结构和补给条件可分为河(沟)谷砂砾卵石层潜水和山前平原冰碛冰水泥质砂砾卵石层潜水。前者富水性较好,单孔涌水量大于 1 000 m³/d;后者富水性中等,单孔涌水量 100~1 000 m³/d。局部地段因基地隆起、第四系缺失而不存在含水层。本矿区场地的石棉尾矿库是场地污染源,通过各种途径对场地范围的土壤造成污染风险,构成了比较完整的场地污染“源-径-汇”体系。目前主要关注土壤受污染和扰动问题,因此本项目的研究主要针对研

表 1 国际上石棉产品以及涉及的潜在污染物
Table 1 Asbestos products and potential contaminants involved in the worldwide

石棉产品	潜在污染物
石棉水泥板	铁石棉,温石棉,青石棉,油漆颜料(Cr、Cd、Pb),铁氧化物,炭黑,化学溶剂
石棉绝缘板和瓦	铁石棉,温石棉(石灰硅板),青石棉,油漆颜料(Cr、Cd、Pb),化学溶剂(甲基化酒精、甲苯、三氯乙烯、二甲苯)
石棉绝热制品、隔热材料	碳酸镁和硫酸镁
石棉喷涂涂料	铁石棉,温石棉,青石棉
石棉纺织品	丙烯腈,塑料,铝,酚醛树脂
书法纸板,纸质品	温石棉,青石棉
沥青毡和金属涂层	温石棉,沥青
地板材料	温石棉
纹理涂料和油漆	温石棉
强化塑胶	温石棉
乳胶剂,密封剂,腻子 and 黏合剂	各种石棉

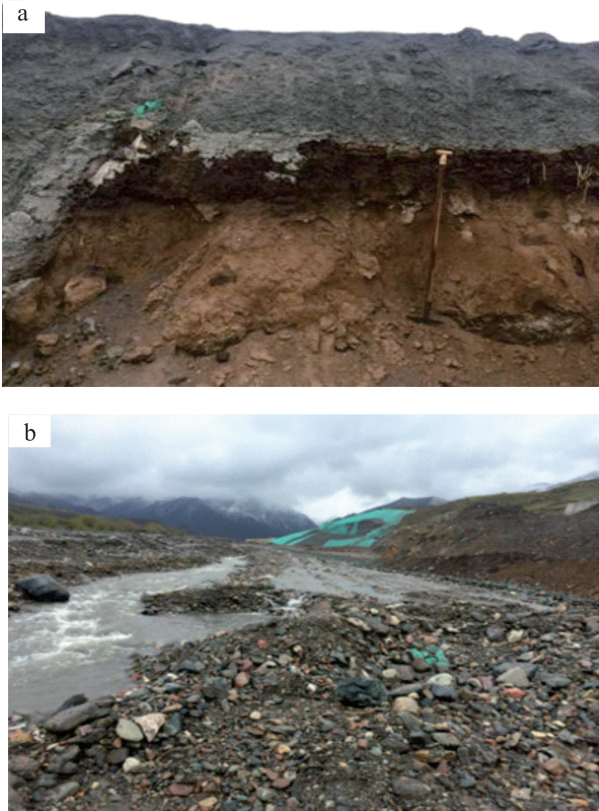
注:数据来自文献[5]。



不同颜色代表祁连县不同乡镇。

图 1 研究区位置图

Fig.1 Location diagram of the study area



a. 土壤层;b. 尾矿库右侧小八宝河。

图 2 研究区土壤破坏现状

Fig.2 Soil damage status in the study area

究区土壤体系,水体不作为研究重点。

1.2 样品采集与物-化-生检测

为了达到对石棉分布规律研究的目的,以石棉

尾矿库为中心,分别采集垂向剖面 and 横向剖面土壤样品。垂向剖面样品共 6 件,在距尾矿边缘 150 m 处分别采集距地表 0、25、50、100、150、200 cm 深度的土壤样品;横向剖面样品共 8 件,以尾矿堆为中心,分别采集距离尾矿堆 0、60、120、200、300、500、750、1 000 m 地表 0~20 cm 的土壤样品(图 3)。图 4 为离矿区 60 和 300 m 土壤样品中的石棉纤维微形貌特征。另外,在矿区内采集石棉尾矿渣样品 1 件;并在石棉尾矿区域外 20 km 处采集土壤样品 1 件,作为地表土壤样品环境本底值的对照。每件样品采集 1 kg 左右,装于干净布袋中并贴好标签,进行自然风干。样品过筛前用木槌轻轻敲打,以便使土壤样品保持自然粒级状态。样品用尼龙筛选取小于 0.8 mm(20 目)的粒级组分,每 500 g 装 1 袋。

土壤中石棉质量分数利用 X 射线衍射分析方法(XRD)^[18]进行检测。该方法检测原理为,依据石棉矿物特定 X 射线衍射峰的强度与其质量分数成正比关系,判断试样中是否含有石棉矿物并测定其质量分数。该方法适用于含有较高浓度石棉的土壤中石棉的定量检测^[27]。

本次土壤样品矿物成分组成由北京荣德科创科技有限公司进行 XRD 分析测试(D8 Advanced,德国布鲁克公司)。土壤样品的 CaO、MgO 以及 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 等元素质量分数由河北地质大学测试中心分别进行测试,其中 CaO、MgO 利用 X 荧光光谱(riguku II,日本理光公司)测试,Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 利用 ICP-MS(美国热电公司)完成测试。

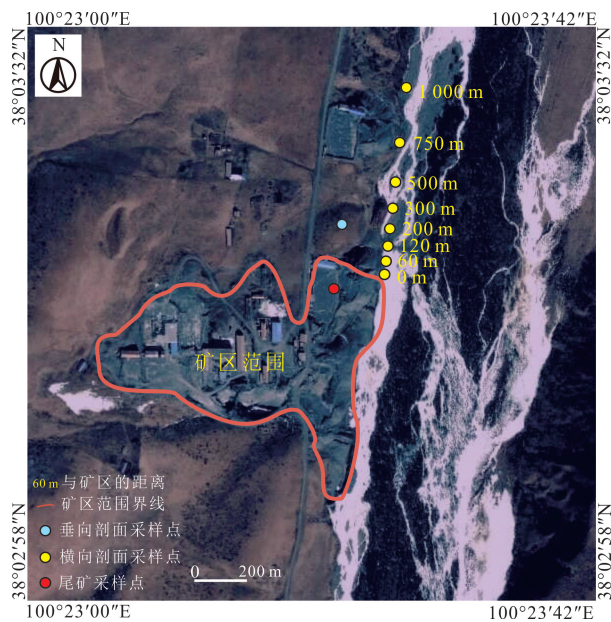


图 3 研究区采样点空间分布图

Fig.3 Spatial location map of sampling sits in the study area

为了解石棉矿对土壤微生物群落的胁迫影响,对所采集的土壤样品进行微生物测试。首先通过分子生物学技术,利用 16s Ribose Nucleic Acid 通用引物提取土壤样品的 DNA (deoxyribonucleic acid),进一步扩增确定微生物特征,微生物检测工作在上海美吉生物有限公司微生物实验室进行(PCR ABI GeneAmp® 9700,美国赛默飞公司);然后基于获取的数据进行了微生物群落结构组分、微生物与环境因子相关性等环境微生物信息分析;最后利用 Venn 图分析微生物群落结构,通过冗余分析得出环境因子与微生物种群间的相关性。

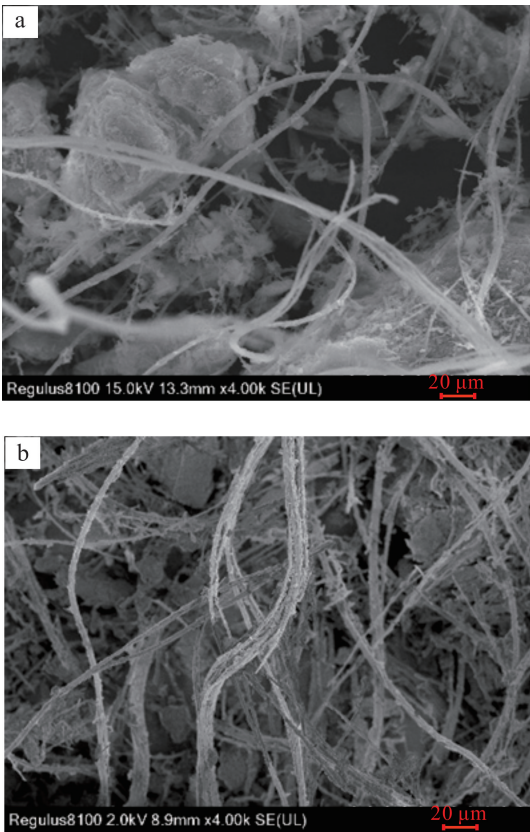
1.3 石棉及重金属元素空间分布数据处理

本研究利用 Microsoft Excel 软件完成基本数据处理,制作剖面元素质量分数变化曲线。首先通过与青海区域土壤元素背景值进行对比,评估各种元素的富集程度;再利用角闪石、蛇纹石的重要组成元素 CaO、MgO 和矿物成分评估土壤中石棉的质量分数;然后利用 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 等重金属元素质量分数与《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)^[29]对比,评价土壤环境质量和污染状况;接着通过元素质量分数和矿物组成,分别评价以尾矿堆为中心的垂向和横向剖面的石棉迁移扩散能力及其造成的环境污染程度;最后通过韦恩图与饼图统计不同样本间共有和独有的物种数目评价石棉尾矿胁迫对周边土壤微生物多样性,以及其对土壤生态环境的影响。

1.4 土壤微生物多样性研究方案

土壤微生物总 DNA 的提取和测序在上海美吉生物医药科技有限公司完成。DNA 提取统一采用 Fast DNA spin kit for soil 试剂盒(美国 MP 生物医疗公司)分别从 0.5 g 干土壤中提取,提取过程按照文献[30]进行。提取得到的 DNA 样品先利用 NanoDrop 2000 分光光度计(Nano-100,杭州奥盛仪器有限公司)检测的 260/280(吸光度 1.8~2.0)和 260/230(吸光度>1.7)的吸光度比评估 DNA 质量和浓度,判断所提取 DNA 是否符合要求;再利用 1%琼脂糖凝胶电泳(BIOWEST,上海徕创公司)进一步检测抽提结果。

使用通用引物 515F/806RPCR 扩增 16S rRNA 基因的 V4 区(PCR ABI GeneAmp® 9700,美国赛默飞公司)。PCR 产物用 1%的琼脂糖凝胶可视化,将目标片段进行切胶纯化,操作过程按照 E. Z. N. A.™ Gel Extraction Kit (Omega Bio-Tek, 美国 Omega 生物技术公司)^[30]进行。纯化后将具有不



a 和 b 分别为离矿区 60 和 300 m 样品。

图 4 研究区石棉纤维微形貌图

Fig. 4 Microtopography of asbestos fiber under electron microscope in the study area

同 barcode 和等摩尔质量(150 ng/mol)的样品汇集在一起,由美吉生物进行高通量测序。

利用 R 语言(version 3.3.1)和 Circos - 0.67 - 7 可分别对物种多样性、群落组成和样本与物种关系进行系统分析,得到环境微生物信息。在样本测序信息处理时,先通过美吉生信云平台(<http://www.i-sanger.com/>)对测序有效序列进行分析,用 Chao 指数估计样本中所含 OTU(operational taxonomic units,操作分类单元)数目的指数,用 Ace 指数来估计群落中 OTU 数目的指数,用 Simpson 指数来估算样本中微生物多样性的指数,用 Coverage 指数估算各样本文库的覆盖率,再用单因素方差分析法(one-way ANOVA)分析多组间 α 多样性的差异。基于 Bray-Curtis 距离算法的非度量多维尺度(NMDS)可分析多个处理之间的群落 β 多样性变化。选用 RDP Classifier (ribosomal database project classifier)分析工具对所有样本中的细菌组成进行物种注释,在门、属两个分类单元上计算不同样品中细菌所占的丰度^[29-31]。

2 结果与讨论

2.1 土壤石棉矿物分布特征

2.1.1 矿物组成

由 14 个土壤样品 X 荧光衍射的分析结果可知,小八宝石棉尾矿库土壤的主要矿物组成包括石英(quartz)、库水硼镁石(kurnakovite)、斜绿泥石(clinocllore)、钠长石(albite)、微斜长石(microcline)、镁质白云母(muscovite magnesian)、蛇纹石(lizardite)、白云母(muscovite)、铁韭闪石(ferropargasite)和方解石(calcite)等 10 类矿物。其中,在 8 个表层土壤样品中,质量分数最高的矿物是石英,平均值达到 25.48%,质量分数最低的矿物是方解石,为 2.93%(图 5)。

这套以轻矿物为主的矿物组合与前人^[32]研究结论相吻合。本研究区表层土壤样品主要采集 0~1 m 的现代土壤层,为黄土母质,整体土质较轻。相比胡双熙等^[32]的样品以伊利石为主的矿物组成,本研究的样品中缺少伊利石,但白云母、镁质白云母质量分数较高。由于伊利石是白云母类矿物的风化分解产物,可以合理推测本研究区的风化程度低于胡双熙等^[32]研究的祁连山北麓区域,但在矿物的化学成分上仍具有一致性。蒋梅茵等^[33]在对内蒙古暗栗钙土的研究中指出黄土母质的暗栗钙土中 CaCO₃ 质量分数较低,最高不过 7%,也与本研究中

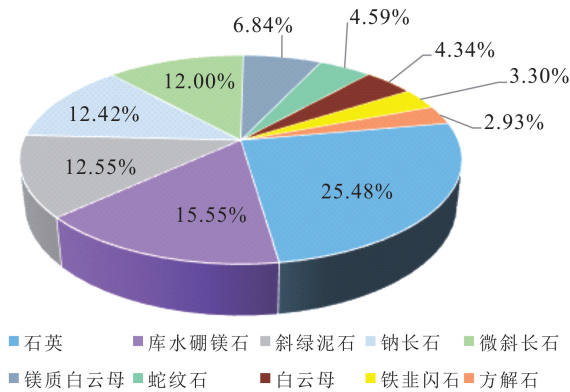


图 5 研究区表层土壤样品的矿物组成
Fig.5 Mineral compositions of topsoil in the study area

方解石质量分数低的情况相吻合。

2.1.2 空间分布

温石棉的空间分布主要看蛇纹石的剖面趋势,其质量分数的变化特征能准确反映出石棉的迁移扩散路径。自尾矿堆向下(即垂向剖面),作为石棉类代表性矿物的蛇纹石显示出自表层向下迁移的趋势,但仅影响到 40 cm 深度,并且相对于表层土壤,40 cm 深度的蛇纹石质量分数大大降低,40 cm 以下更深土层中未检测出蛇纹石(图 6);说明表层堆积的石棉尚未影响到更深层位的土壤及下伏地下水系统。小八宝石棉尾矿库堆积尾矿的土地利用历史从 20 世纪 90 年代至今已有 30 余 a,显示出石棉纤维在土壤中向下迁移的能力比较有限。其他成土矿物的质量分数则在较深层土壤中保持相对稳定,如库

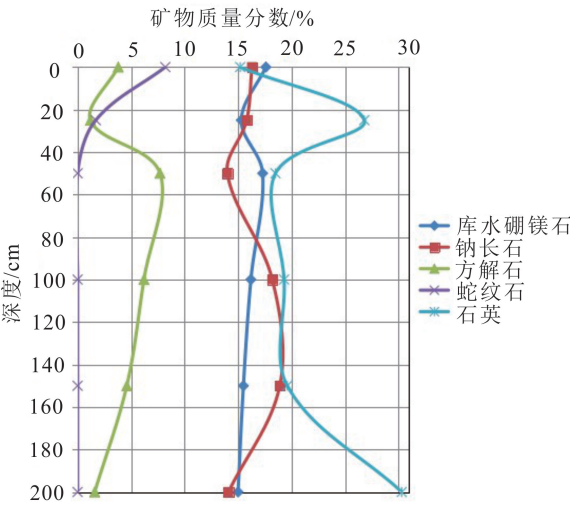


图 6 研究区主要矿物成分的垂向剖面分布
Fig.6 Vertical profiles of the main mineral compositions in the study area

水硼镁石质量分数基本稳定保持在 15.2%~17.6% 之间,钠长石在 14.0%~18.9% 之间(图 6)。

横向上,蛇纹石质量分数在表层土壤内随着与尾矿堆距离变远而逐渐降低,特别是近距离内(0~120 m)质量分数下降较快,从 24.0% 降至 2.9%;至 120 m 以外,其降速平稳,并略有波动,质量分数维持在 2.5%~5.1% 之间,但整体质量分数呈现下降趋势,至 1 000 m 达到 2.5%,为采样范围内的最低值(图 7)。除蛇纹石外,其他矿物在横向剖面上未显示出明显的差异化分布,仅石英质量分数随距离增加而增长(图 7),这可能与采样剖面所在的小八宝河岸存在大量砂质成分有关。

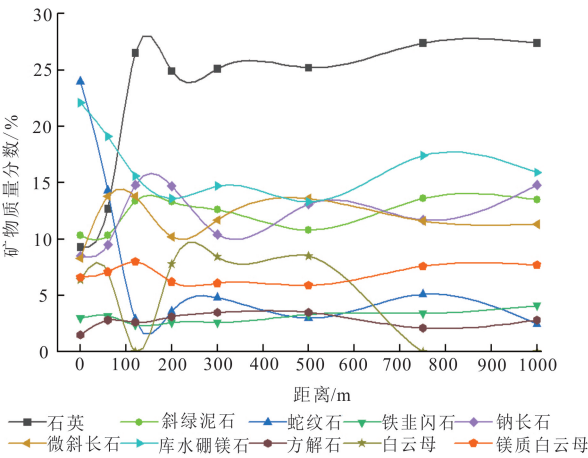


图 7 研究区矿物的横向空间分布图
Fig.7 Transverse spatial distribution of mineral compositions in the study area

横向的空间变化规律主要体现在:一方面,表层土壤石棉的迁移扩散与距离有相关性,但在较远距离上,这种相关性较弱,这也正好符合污染物扩散的浓度梯度控制的 Fick 定律;另一方面,石棉随地表径流、风力等变化可以形成较大范围的迁移距离,至少在 1 km 范围内,在急速的质量分数衰减范围之外,形成了一个较为稳定的质量分数区间。

综上所述,我们利用蛇纹石作为石棉矿物的特征组分,来定性和定量地分析石棉在矿区土壤垂向剖面和周边表层(横向)上的扩散范围。由蛇纹石的空间分布情况可以看出,石棉在土壤中的迁移能力较弱,表现在:30 余 a 的尾矿堆积历史,仅影响到表层 40 cm 范围的土壤,更深部土壤没有受到表面石棉尾矿堆积的影响;在表面土壤的横向尺度上,虽然在 0~120 m 范围内的石棉质量分数迅速降低,

但在 1 km 的采样范围内仍然形成了一个矿物质量分数在 2.5% 以上的集中区,显示出石棉纤维通过各种途径在表层土壤中的强大迁移能力。

这样的空间分布特征可以为该类地区环境污染风险评估提供科学依据:一方面,与人类农业和生态活动最为密切相关的表层土壤的污染风险比较高;另一方面,在“源-径-汇”概念模型刻画中,石棉污染的横向扩散能力勿容小觑。

2.2 土壤重金属分布与成因

研究区重金属元素相关关系见表 2。土壤样品中的典型元素质量分数在垂向和横向剖面上的分布结果见图 8 和表 3。土壤中不同来源的元素显示出不同质量分数的分布特点,并与矿物成分相关。

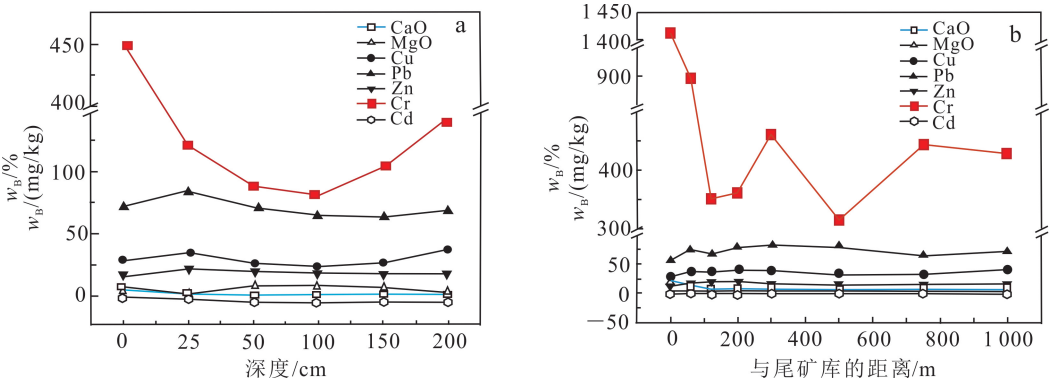
CaO 是石棉的重要化学组成成分,CaO 质量分数的高低显示出与蛇纹石相类似的与尾矿堆中心距离相关的变化。从图 8a 结合表 3 可知:由表层向下 CaO 质量分数逐渐降低,从表层质量分数的 8.91% 至 25 cm 处的 3.55%;25 cm 以下保持在较低值(3.00% 左右),较低的 CaO 质量分数体现在方解石、蛇纹石等含钙较低的矿物不再检出。同时由于方解石是质量分数最低的矿物,因此在垂向剖面 25 cm 以上受蛇纹石影响 CaO 质量分数较高,25 cm 以下 CaO 质量分数较低且较为稳定。由图 8b 可见,随着迁移距离增大,CaO 质量分数先降低后趋于稳定,即从起点的 23.9% 迅速下降至 60 m 处的 15.8%(表 3),至 120 m 外质量分数逐渐稳定在 5.00% 左右,这也符合蛇纹石的空间分布特点。

需要说明的是,MgO 也是石棉的重要组分(图 6),但由于 MgO 同时也是库水硼镁石、斜绿泥石等质量分数较高矿物的主要成分,因而 MgO 不能完全代表石棉质量分数的变化特点,更多地表现出当地成岩矿物白云石的分布特征。

值得注意的是,土壤中检测得到的 5 种重金属元素(Cu, Pb, Zn, Cr, Cd)在垂向、横向剖面上的分布,均显示特征污染物 Cr 和其余元素不同的分布特点。在垂向剖面(图 8a)上:Cr 质量分数最大值在表层,向下逐渐降低,在 100 cm 后又呈现增高趋势;其他 4 种重金属元素质量分数整体波动不大,在 25 cm 层位质量分数较低。在横向剖面(图 8b)上:Cr 质量分数先是随着与尾矿库距离渐远迅速降低,但仍远高于对照样品 Cr 质量分数(25 mg/kg),随着距离增加,又呈现增加—降低—增加—平缓的波动性趋势;其他元素整体稳定,无明显变化规律。形成这种空间分布特征的主要原因分析如下。

表 2 研究区尾矿库土壤重金属元素相关关系							
Table 2 Correlation of heavy metal elements for tailings pond soil in the study area							
元素	CaO	MgO	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd
CaO	1.000	-0.479	-0.182	-0.438	-0.680 **	0.986 **	-0.607 *
MgO	-0.479	1.000	-0.582 *	-0.097	0.439	-0.552 *	-0.020
Cu	-0.182	-0.582 *	1.000	0.559 *	0.083	-0.071	0.535 *
Pb	-0.438	-0.097	0.559 *	1.000	0.501	-0.418	0.513
Zn	-0.680 **	0.439	0.083	0.501	1.000	-0.751 **	0.161
Cr	0.986 **	-0.552 *	-0.071	-0.418	-0.751 **	1.000	-0.490
Cd	-0.607 *	-0.020	0.535 *	0.513	0.161	-0.490	1.000

注:上标 ** 表示具有显著相关性, $p<0.01$; 上标 * 表示具有显著相关性, $p<0.05$ 。



CaO, MgO 质量分数单位为%,其余质量分数单位为 mg/kg。

图 8 研究区尾矿库土壤重金属元素在垂向(a)和横向(b)的变化

Fig.8 Vertical (a) and longitudinal (b) changes of heavy metal elements for tailings pond soil in the study area

表 3 研究区尾矿库土壤重金属元素在垂向和横向的质量分数									
Table 3 Vertical and longitudinal content of heavy metal elements for tailings pond soil in the study area									
剖面	位置		$w_B/\%$		$w_B/(mg/kg)$				
	深度/cm	距离/m	CaO	MgO	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd
垂向剖面	0		8.91	7.27	31.40	75.60	18.30	449.20	0.060
	25		3.55	3.52	37.40	88.20	24.10	124.50	0.087
	50		2.86	10.5	29.30	74.30	22.30	90.80	0.079
	100		3.02	11.00	26.10	67.10	21.00	83.50	0.083
	150		3.31	9.04	28.70	66.60	20.20	106.30	0.078
	200		3.25	4.81	39.10	70.40	20.00	146.70	0.072
横向剖面		0	23.9	2.77	27.90	56.50	10.50	1 417.50	0.034
		60	15.8	5.23	36.30	74.80	17.60	899.10	0.076
		120	5.63	4.94	36.60	67.90	19.90	351.30	0.099
		200	5.67	5.08	39.50	80.20	21.80	362.60	0.110
		300	6.81	5.12	40.00	83.30	16.30	457.80	0.101
		500	4.97	5.42	33.10	78.50	14.90	313.40	0.121
		750	6.99	4.70	33.20	65.30	14.30	445.70	0.096
		1 000	5.56	5.29	41.00	72.40	15.20	430.20	0.112

1) 温石棉矿物中,Cr、Cu、Co、Mn、Ni 等元素会类质同象替代 Mg 元素^[34-35],Cr 因此表现出与石棉矿物相似的分布特征,即:垂向剖面 25 cm 以上土层中 Cr 的质量分数高,其中表层达到 449.20 mg/kg,约为 25 cm 位置质量分数 124.50 mg/kg 的 3.6 倍,体现其尾矿库污染“源”的特征;横向剖面中显示出随着距离增加 Cr 质量分数波动降低的趋势,尤其是从 0 m 处的 1 417.50 mg/kg 到 60 m 降至 899.10 mg/kg 再到 120 m 处下降为 351.30 mg/kg(表 3),波动较大,这也符合污染物空间扩散的普遍规律。重金属 Cr 与石棉质量分数呈现正相关分布(表 2),这与石棉矿成因有关。前人^[36]研究甚至发现在石棉中检测出高质量分数的 Cr,其质量分数高于石棉人类致癌(肺癌)的病理学临界值。而且,石棉的重要组成成分 CaO 与 Cr 元素存在极显著正相关关系(0.986**),也进一步证实了石棉矿与 Cr 的伴生关系,以及石棉对重金属 Cr 元素的显著吸附能力。

2) 由于石棉纤维具有极好的重金属吸附性能,在石棉尾矿堆处检测到的垂向与横向剖面土壤样品中,除 Cr 外,均与质量分数较低的石棉分布规律一致(图 8)。在垂向剖面上,Cr 元素质量分数在各层位一直具有最高值,Cd 和 Zn 质量分数波动低于 Pb 和 Cu,其中 Pb 元素质量分数在 25 cm 最高,而 Cu 元素质量分数在 200 cm 最高;由于 30 多 a 的淋滤驱动,Cu、Pb、Zn、Cd 等 4 种重金属元素质量分数在不同层位上有差异,其中 Pb、Zn、Cd 质量分数在深部土壤高于 0 cm 表层(图 8a)。横向剖面上,在 60 m 以外各元素表层土壤中的质量分数值波动均较小,未显示出明显的变化趋势(图 8b)。

2.3 石棉污染的生态环境负效应

2.3.1 对生态和土地利用的影响

将垂向与横向剖面重金属元素质量分数与《土壤环境质量建设用 地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)^[29]对比发现,Cu、Pb、Zn、Cd 等元素质量分数并未超标,但 Cr 元素质量分数在垂向剖面地表处以及横向剖面的全部样点均远超建设用地 Cr 污染风险管制值(第一类用地 30 mg/kg,第二类用地 78 mg/kg),特别是在石棉尾矿渣堆处 Cr 质量分数(1 226 mg/kg)远超出风险管制值。这个结果显示石棉尾矿对周边至少 1 km 范围造成污染风险,该范围内不适宜开展放牧等人为活动。超过风险管制值表明对人体健康存在不可接受风险,应当采取风险管控或修复措施。

2.3.2 对微生物多样性的影响

微生物作为土壤中最活跃的生物组分和污染环

境生态修复的重要营力,对重金属污染物胁迫的响应十分敏感^[37-38]。当土壤中存在较高浓度重金属时,不适宜该环境胁迫的微生物数量会减少或绝灭,能够适应胁迫环境的微生物数量会逐渐繁殖而增加。因此,土壤环境长期遭受重金属污染后,土壤微生物的群落组成、结构和数量可能发生显著的变化^[39-40],有可能严重影响土壤健康水平。

将石棉尾矿土壤、石棉尾矿渣和对照土壤样品中提取的微生物样本与数据库进行比对,可以分析在门水平和属水平上的菌群结构。利用微生物群落维恩图(图 9)统计多个样本中所共有和独有的物种数目,可以直观地表现环境样本在不同分类水平上(多为 OTU 水平上的)组成的相似性及重叠情况。图 9 表明:石棉尾矿渣样品微生物有 5 662 个 OTU,石棉尾矿库土壤有 5 864 个,均低于对照土壤的 5 891 个,特别是尾矿渣比尾矿库土壤少 202 个;显示出石棉降低了土壤微生物多样性。三者共有的 OTU 有 3 855 个,对照土壤样品独有 461 个 OTU,石棉尾矿渣独有 502 个 OTU,尾矿库土壤独有 873 个 OTU;显示出石棉对于微生物群落结构造成较大影响,形成了具有独特性的微生物结构。

由图 10 可知,变形菌门(*Proteobacteria*)和放线菌门(*Actinobacteria*)在尾矿库土壤和石棉尾矿渣中的丰度高于其他菌门。厚壁菌门(*Firmicutes*) 在尾矿库土壤中的丰度为 8.82%,在石棉尾矿渣中丰度为 5.60%;而绿弯菌门(*Chloroflexi*) 在尾矿库土壤中的丰度为 14.71%,在石棉尾矿渣中丰度为 16.64%(图 10),

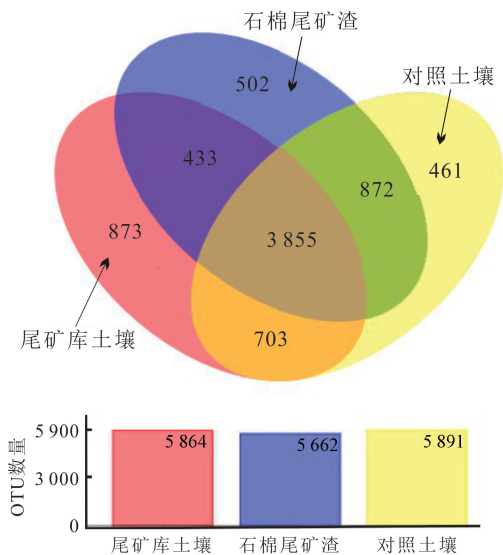


图 9 研究区土壤微生物群落 OTU 水平维恩图
Fig.9 Venn diagram of microbial community structure OTU in the study area

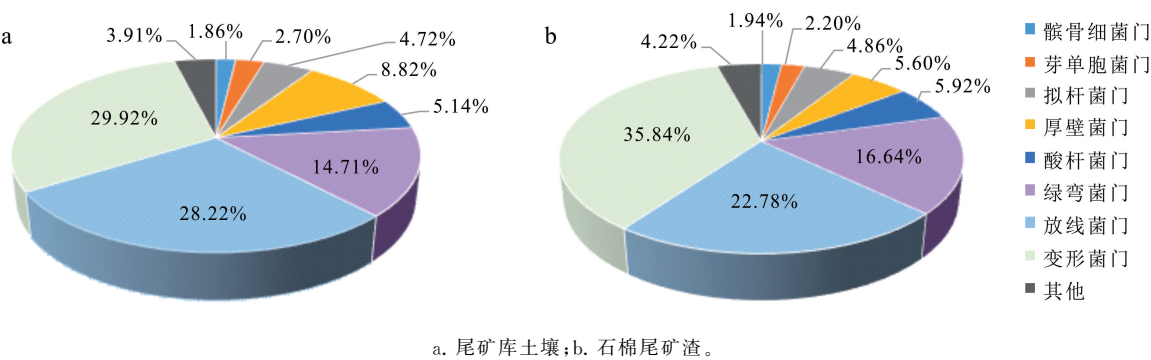


图 10 研究区在门类水平下土壤群落饼状分布图

Fig.10 Pie chart of soil microbial community at the level of species in the study area

仅次于变形菌门和放线菌门。本次研究还发现,绿弯菌门中的许多物种生长缓慢,功能多样化,且是兼性需氧异养生物。有研究发现,绿弯菌门具有较高的代谢可塑性,在重金属污染严重的矿区土壤中有较高的相对丰度^[41],在土壤和活性污泥中绿弯菌门多是耐重金属的微生物^[42-47],以上与本次研究结果相似。郭建华等^[42]研究表明,重金属污染矿区土壤中的重金属直接导致了微生物群落多样性的减少,使得优势种群数量增多。这可能是由于重金属污染改变了原有种群群落内部之间的竞争关系,这方面的研究超出本次研究范围,有待进一步专门性研究。

3 结论与建议

1)以蛇纹石作为石棉类特征矿物,垂向迁移趋势表明其垂向穿透影响深度可以达到地表以下 40 cm。蛇纹石在土壤中的垂向迁移能力较弱,在表层土壤横向剖面上具有较大迁移能力。本案例在 1 km 的采样范围内形成了一个矿物质量分数在 2.5% 以上的分布区。

2)石棉矿物结合石棉主要化学成分 CaO 分布特征也显示,小八宝石棉尾矿库的石棉纤维会在土壤中进行垂向与横向迁移。30 余 a 的堆积和风化历史,使石棉纤维在垂向上穿透 25 cm,横向土壤表层至少迁移 1 km,特别是 120 m 范围以内尾矿影响强烈。

3)通过对比 3 种类型土壤样品微生物特征,石棉尾矿渣样品和石棉尾矿库土壤均低于对照土壤的 5 891 个 OTU,特别是尾矿渣比尾矿库土壤少 202 个 OTU;表明石棉胁迫显著降低了土壤微生物多样性,影响土壤微生物群落结构。

4)建议进一步验证石棉中特征矿物蛇纹石与重

金属 Cr 的成因关系和环境归宿原理,以便厘清石棉和重金属 Cr 的协同风险机制。石棉影响下的微生物响应机理也是类似场地生态修复的重要内容,需要深入研究。

参考文献(References):

[1] Mazzeo A. The Temporalities of Asbestos Mining and Community Activism[J]. Extr Ind Soc, 2018, 5(2): 223 - 229.

[2] Cornelissen H, Watson I, Adam E, et al. Challenges and Strategies of Abandoned Mine Rehabilitation in South Africa: The Case of Asbestos Mine Rehabilitation [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 205: 106354.

[3] Obmiński A. Asbestos Cement Products and Their Impact on Soil Contamination in Relation to Various Sources of Anthropogenic and Natural Asbestos Pollution[J]. Science of the Total Environment, 2022, 848: 157275.

[4] Frank A L, Joshi T K. The Global Spread of Asbestos [J]. Annals of Global Health, 2014, 80(4): 257 - 262.

[5] Asbestos Manufacturing Works. Department of the Environment Industry Profile [M]. Belmopan; Industry Profile Sponsored by Contaminated Land and Liabilities Division, 1995.

[6] Turcia F, Favero-Longoa S E, Gazzano C, et al. Assessment of Asbestos Exposure During a Simulated Agricultural Activity in the Proximity of the Former Asbestos Mine of Balangero, Italy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,308: 321 - 327.

[7] Kumar A, Kumar M S. Assessment of Potentially Toxic Heavy Metal Contamination in Agricultural Fields, Sediment, and Water from an Abandoned

- Chromite-Asbestos Mine Waste of Roro Hill, Chaibasa, India [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74: 2617–2633.
- [8] IARC-International Agency for Research on Cancer. Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts [EB/OL]. (2021–07–06) [2022–09–22]. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>.
- [9] OMS. Air Quality Guidelines for Europe 2000 [M]. 2nd ed. Copenhagen: OMS Regional Publications European, 2000.
- [10] 孙绍峰, 郝永利, 许涓, 等. 解析《国家危险废物名录》[J]. *中国环境管理*, 2013(2): 46–48.
Sun Shaofeng, Hao Yongli, Xu Juan, et al. The National Hazardous Waste List Analysis [J]. *Chinese Journal of Environmental Management*, 2013(2): 46–48.
- [11] Mohanty S K, Gonneau C, Salamatipour A, et al. Siderophore-Mediated Iron Removal from Chrysotile: Implications for Asbestos Toxicity Reduction and Bioremediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 290–296.
- [12] Paglietti F, Malinconico S, Staffa B C, et al. Classification and Management of Asbestos-Containing Waste: European Legislation and the Italian Experience [J]. *Waste Management*, 2016, 50: 130–150.
- [13] Wei B, Ye B, Yu J, et al. Concentrations of Asbestos Fibers and Metals in Drinking Water Caused by Natural Crocidolite Asbestos in the Soil from a Rural Area [J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2013, 185: 3013–3022.
- [14] Bhattacharjee P, Paul S, Bhattacharjee P. Risk of Occupational Exposure to Asbestos, Silicon and Arsenic on Pulmonary Disorders: Understanding the Genetic-Epigenetic Interplay and Future Prospects [J]. *Environmental Research*, 2016, 147: 425–434.
- [15] Kumar A, Kumar M S. Translocation and Bioaccumulation of Metals in *Oryza Sativa* and *Zea Mays* Growing in Chromite-Asbestos Contaminated Agricultural Fields, Jharkhand, India [J]. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 93: 434–441.
- [16] Lee R J, Strohmeier B R, Bunker K, et al. Naturally Occurring asbestos: A Recurring Public Policy Challenge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153: 1–21.
- [17] Thompson B D, Gunter M E, Wilson M A. Amphibole Asbestos Soil Contamination in the USA: A Matter of Definition [J]. *American Mineralogist*, 2011, 96: 690–693.
- [18] Davis J M, McDonald J C. Low Level Exposure to Asbestos: Is There a Cancer Risk? [J]. *British Journal of Industrial Medicine*, 1988, 45(8): 505–508.
- [19] 周炳炎, 刘湘. 我国石棉废物处理处置和综合利用对策研究 [J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(1): 89–91, 119.
Zhou Bingyan, Liu Xiang. Research on Treatment Disposal and Comprehensive Utilization of Asbestos Waste in Our Country [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 28(1): 89–91, 119.
- [20] Avataneo C, Petriglieri J R, Capella S, et al. Chrysotile Asbestos Migration in Air from Contaminated Water: An Experimental Simulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127528.
- [21] Koumantakis E, Kalliopi A, Dimitrios K, et al. Asbestos Pollution in an Inactive Mine: Determination of Asbestos Fibers in the Deposit Tailings and Water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 1080–1088.
- [22] Morgan A, Lally A E, Holmes A. Some Observations on the Distribution of Trace Metals in Chrysotile Asbestos [J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 1973, 16(3): 231–240.
- [23] Schreier H. Asbestos Fibres Introduce Trace Metals into Streamwater and Sediments [J]. *Environmental Pollution*, 1987, 43(3): 229–242.
- [24] 余楚, 李剑锋, 张翼龙. 河流表层沉积物重金属赋存形态及生态风险评价: 以内蒙古白音诺尔矿区为例 [J]. *东北师大学报(自然科学版)*, 2022, 54(3): 131–137.
Yu Chu, Li Jianfeng, Zhang Yilong. Morphological Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in River Surface Sediments in Baiyinnuoer Mine, Inner Mongolia [J]. *Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition)*, 2022, 54(3): 131–137.
- [25] 李洋, 欧丽, 黄琨, 等. 基于同步辐射技术研究锌在废弃稀土矿区土壤中的吸附及垂向迁移特征 [J/OL]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2023: 1–12 [2024–04–05]. <https://doi.org/10.13278/j.cnki.jjuese.20230110>.
- Li Yang, Ou Li, Huang Kun, et al. Adsorption

Characteristics and Vertical Migration of Zinc in Soil from an Abandoned Rare Earth Mine Using Synchrotron Radiation-Based Technique [J/OL]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023;1-12 [2024-04-05]. <https://doi.org/10.13278/j.cnki.jjuese.20230110>.

[26] 江晟,叶新,刘妍秀,等.基于改进 RBF 神经网络模型的土壤背景估计算法[J].吉林大学学报(理学版), 2023,61(3):577-582.

Jiang Sheng, Ye Xin, Liu Yanxiu, et al. Soil Background Estimation Algorithm Based on Improved RBF Neural Network Model[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2023,61(3):577-582.

[27] Determination of Asbestos in Building Material Products: JIS A1481—2008 [S]. Tokyo: Japan Industrial Standards Board, 2008.

[28] 李冉,罗泽娇.土壤中石棉风险评估研究现状与展望[J].安全与环境学报, 2016, 23(2): 23-28, 38.

Li Ran, Luo Zejiao. Research Status and Prospect of Risk Assessment of Asbestos in Soil [J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 23(2): 23-28, 38.

[29] 土壤环境建设用土地土壤污染风险管控标准(试行): GB 36600—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

Ministry of Ecological Environment, Soil Environmental Quality: Standard for Soil Pollution Risk Control of Construction Land (Trial): GB 36600—2018[S]. Beijing: China Environment Press, 2018.

[30] Guseva K, Darcy S, Simon E, et al. From Diversity to Complexity: Microbial Networks in Soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2022, 169: 108604.

[31] 王丽艳,周晨,刘光正.基于高通量测序的闽楠幼林根际土壤丛枝菌根真菌群落变化[J].微生物学通报. 2021, 48(5): 1461-1472.

Wang Liyan, Zhou Chen, Liu Guangzheng. Variation of Arbuscular Mycorrhiza Fungal Communities in the Rhizosphere Soil of Phoebe Bournei (Hemsl) Yang Plantations Based on High-Throughput Sequencing Analysis [J]. Microbiology China, 2021, 48(5): 1461-1472.

[32] 胡双熙,徐齐治,张维祥,等.青藏高原东北部边缘区栗钙土的历史演变[J].土壤学报, 1991, 28(2): 202-210.

Hu Shuangxi, Xu Qizhi, Zhang Weixiang, et al. Historical Evolution of Chestnut Soils in the Northeastern Margin of the Tibetan Plateau [J]. Acta Pedologica Sinica, 1991, 28(2):202-210.

[33] 蒋梅茵,许冀泉.中国土壤胶体研究:Ⅷ:内蒙暗栗钙土的粘土矿物[J].土壤学报, 1966, 14(1): 73-78.

Jiang Meiyin, Xu Jiquan. Soil Colloid Research in China:Ⅷ: Clay Minerals of Dark Chestnut Soil in Inner Mongolia [J]. Acta Pedologica Sinica, 1966, 14(1): 73-78.

[34] Bloise A, Belluso E, Fornero E, et al. Influence of Synthesis Conditions on Growth of Ni-Doped Chrysotile [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2010, 132: 239-245.

[35] Bloise A, Belluso E, Catalano M, et al. Hydrothermal Alteration of Glass to Chrysotile[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(10): 3050-3055.

[36] Bloise A, Barca D, Gualtieri A F, et al. Trace Elements in Hazardous Mineral Fibres [J]. Environmental Pollution, 2016, 216: 314-323.

[37] Dixon J R, Lowe D B, Richards D E, et al. The Role of Trace Metals in Chemical Carcinogenesis: Asbestos Cancers[J]. Cancer Research, 1970, 30: 1068-1074.

[38] Li S, Zhao B, Jin M, et al. A Comprehensive Survey on the Horizontal and Vertical Distribution of Heavy Metals and Microorganisms in Soils of a Pb/Zn Smelter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123255.

[39] Zykova I, Maksimuk N, Rebezov M, et al. Interaction Between Heavy Metals and Microorganisms During Wastewater Treatment by Activated Sludge [J]. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, 14(11): 2139-45.

[40] Xie Y, Bu H, Feng Q, et al. Identification of Cd-Resistant Microorganisms from Heavy Metal-Contaminated Soil and Its Potential in Promoting the Growth and Cd Accumulation of Bermudagrass[J]. Environmental Research, 2021, 200: 111730.

[41] 滕应,黄昌勇.重金属污染土壤的微生物生态效应及其修复研究进展[J].土壤与环境, 2002, 11(1): 85-89.

Teng Ying, Huang Changyong. Ecological Effects and Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Microorganisms[J]. Soil and Environment, 2002, 11(1): 85-89.

[42] 郭建华,李华平,朱红惠.大宝山重金属污染土壤微生物群落优势种群分析[J].华南农业大学学报, 2010, 31(3):56-60.

Guo Jianhua, Li Huaping, Zhu Honghui. Analysis of Dominant Population of Heavy Metal Contaminated Soil Microbial Community in Dabaoshan[J]. Journal of South China Agricultural University, 2010, 31(3): 56-60.

[43] 丁苏丽, 张祁灵, 董俊, 等. 深港红树林沉积物微生物群落多样性及其与重金属的关系[J]. 生态学杂志, 2018, 37(10): 3018-3030.

Ding Suli, Zhang Qijiong, Dong Jun, et al. Microbial Community Diversity and Its Relationship with Heavy Metals in Mangrove Sediments in Shenzhen and Hong Kong [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(10): 3018-3030.

[44] 申丽, 李振桦, 曾伟民, 等. 株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 5151-5162.

Shen Li, Li Zhenhua, Zeng Weimin, et al. Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou [J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 5151-5162.

[45] 鲜文东, 张潇橦, 李文均. 绿弯菌的研究现状及展望[J]. 微生物学报, 2020, 60(9): 1801-1820.

Xian Wendong, Zhang Xiaotong, Li Wenjun. Research Status and Prospect of Green Curved Fungus[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2020, 60(9): 1801-1820.

[46] 赵文晋, 高淼, 鹿豪杰, 等. 改性 $Mg(OH)_2$ 对多种重金属污染土壤的修复效果[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(1): 240-246.

Zhao Wenjin, Gao Miao, Lu Haojie, et al. Remediation Effect of Modified $Mg(OH)_2$ on Soil Contaminated by Multiple Heavy Metals[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2021, 51(1): 240-246.

[47] 李晓艳, 张青伟, 洪松涛, 等. 不同氧化还原条件下铅锌矿尾砂中重金属元素活化迁移规律[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022, 52(2): 434-441.

Li Xiaoyan, Zhang Qingwei, Hong Songtao, et al. Activation and Migration of Heavy Metal Elements in Lead Zinc Ore Tailings Under Different Redox Conditions[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(2): 434-441.