

## BCR改进法分析某铜矿生态修复示范地土壤基质中重金属形态

钟萍丽<sup>1,2</sup>

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室; 2. 厦门紫金矿冶技术有限公司)

**摘要:**重金属的赋存形态对其生物有效性、环境危害性等具有重要影响。采用BCR改进法对某铜矿生态修复示范地土壤基质中和渣和黄土中重金属元素的赋存形态进行分析。结果表明:该铜矿生态修复示范地土壤基质中和渣和黄土样品中的Cu、Zn、As、Pb、Cr、Ni、Cd等重金属总量均符合GB 36600—2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》第二类用地管制值;中和渣和黄土中重金属元素的赋存形态以残渣态为主,稳定性强,迁移活性弱,对环境潜在危害性小。中和渣中重金属元素的稳定性表明其作为土壤基质具有较可靠的环境安全性,利用中和渣复配自然土壤进行生态修复和植物复垦是可行的。

**关键词:**BCR改进法;生态修复;重金属形态;中和渣;黄土

中图分类号:TD926.3

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)05-0096-04

doi:10.11792/hj20250518

## 引言

矿山生态修复传统方法一般采用表面覆土和植被恢复相结合的方式。目前,大部分矿山企业在矿山生态修复过程中面临着表土资源短缺,外购表土费用高等难题。因此,将矿山产生的固体废物通过土壤化改良代替表土作为土壤基质进行无土、少土生态修复,不但可以实现矿山固体废物再利用,减少大量固体废物堆存对矿山周边生态环境的影响,而且可以解决大部分矿山企业面临的表土资源紧缺问题<sup>[1-4]</sup>。但是,在采用固体废物代替表土作为土壤基质时,需了解固体废物中重金属的存在形态,评估其潜在风险。

通常,仅对固体样品中总污染物含量进行测定,不足以对样品的潜在风险进行评估,因为在正常生态环境条件下,仅有一部分污染物是可移动或可被生物利用的。研究表明,金属元素在土壤和矿物中的存在形态会极大决定其化学活性和可迁移性,能更精确提供潜在污染可能的信息及对污染来源的解析<sup>[5-6]</sup>。

土壤中重金属元素的化学形态及与土壤物质的结合形式是影响其迁移活性和生物可利用性的主要因素<sup>[7-8]</sup>。研究土壤中重金属元素形态的方法主要为分级提取形态分析法。1979年,TESSIER提出五步连续提取法,该方法在研究土壤中重金属污染及迁移等方面得到广泛应用<sup>[9]</sup>。随后,欧共体标准物质局在Tessier法的基础上,进一步建立了BCR三步连续提取法,后续许多专家学者采用该方法<sup>[10]</sup>。目前,研究金属化学形态的分级提取方法较多,使用较广泛的方法包括:

Tessier法、Tessier修正法、BCR法、BCR改进法<sup>[11-12]</sup>。其中,BCR改进法具备简单易行、重现性强、易标准化、适合电感耦合等离子体光谱仪分析等特点<sup>[13-14]</sup>,已被广泛应用于环境样品中重金属形态测试与分析。

本研究通过BCR改进法分析某铜矿生态修复示范地土壤基质中和渣和黄土样品中重金属组分的赋存形态,阐明所用土壤基质中和渣和黄土中重金属在环境体系中的环境化学活性、迁移能力等过程特征,为中和渣作为土壤基质大规模资源化用于矿山生态修复和植物复垦提供科学依据。

## 1 试验材料与方法

## 1.1 仪器与试剂

BSA24S电子天平(Sartorius);YKZ-08全自动翻转式振荡器(长沙永乐康仪器设备有限公司);LM11-OPW1土壤样品干燥箱(河北双鑫试验仪器制造有限公司);L-55低速大容量离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);HH-4恒温水浴锅(常州润华电器有限公司)。

试验所用冰乙酸(CH<sub>3</sub>COOH)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、盐酸(HCl)、盐酸羟胺(NH<sub>2</sub>OH·HCl)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、氢氟酸(HF)、乙酸铵(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)等试剂均为优级纯,试验用水为去离子水。

## 1.2 土壤样品

试验所用土壤样品来自福建省某铜矿堆浸场生态修复示范地,主要采用中和渣和黄土作为土壤基质,分层覆盖,铺设厚度分别为中和渣30 cm、黄土

10 cm。中和渣是指采用中和法对酸性矿山废水进行无害化处理时所产生的泥浆脱水,即形成通常意义上的中和渣;黄土为外购当地自然土壤。

该铜矿生态修复示范地植物自然生长1年后,在其植物生长状况好和差的采样区分别布设采样点,使用不锈钢锹采集中和渣和黄土样品。每个采样区设置3个采样点,将3个采样点的土壤样品混合均匀,通过四分法,获得中和渣和黄土样品各1 kg,装入密封袋中保存。

将该铜矿生态修复示范地采集的中和渣和黄土

样品于实验室自然风干一段时间后,置于土壤干燥箱中,40℃下干燥至恒质量,再经过人工挑选,将土壤样品中砂砾、植物根系等去除,并对样品进行研磨,研磨后的样品过100目筛,最后将过筛后的样品装入玻璃瓶中,常温下留存备用。

### 1.3 试验步骤

试验采用BCR改进法进行金属元素形态提取分析,主要试验步骤如表1所示。重金属采用电感耦合等离子体光谱仪测定。

表1 BCR改进法试验步骤

Table 1 Test procedure of improved BCR method

步骤	形态	提取方法
①	弱酸提取态	准确称取1.000 0~1.001 0 g过100目筛的风干土壤样品,放入泡酸清洗过的50 mL离心管中,加入40 mL 0.11 mol/L CH <sub>3</sub> COOH溶液,室温下于翻转式振荡器连续振荡16 h;以4 000 r/min速度离心10 min,离心结束后上清液利用0.45 μm滤膜过滤,置于50 mL聚乙烯塑料瓶中,于4℃条件下保存、待测。残余物中加入15 mL去离子水进行洗涤,振荡20 min,以4 000 r/min速度离心10 min,弃去上清液,残渣进一步提取
②	可还原态	残渣中加入40 mL 0.5 mol/L NH <sub>2</sub> OH·HCl溶液,室温下于翻转式振荡器连续振荡16 h;以4 000 r/min速度离心10 min,离心结束后上清液利用0.45 μm滤膜过滤,置于50 mL聚乙烯塑料瓶中,于4℃条件下保存、待测。其余操作同步骤①
③	可氧化态	残渣中加入10 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液,摇匀,盖上表面皿,室温消解1 h,然后将其移至水浴锅中,于(85±2)℃下消解1 h,取下表面皿,继续在(85±2)℃下加热至管内溶液低于3 mL。再加入10 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,在(85±2)℃下继续加热至溶液近干(1 mL以下)。待离心管冷却后,加入40 mL 1 mol/L pH值为2.0的CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 溶液(浓HNO <sub>3</sub> 酸化pH值为2.0),室温下于翻转式振荡器连续振荡16 h;以4 000 r/min速度离心10 min,离心结束后上清液利用0.45 μm滤膜过滤,置于50 mL聚乙烯塑料瓶中,于4℃条件下保存、待测。其余操作同步骤①
④	残渣态	残渣中加入22 mL混酸溶液(15 mL HNO <sub>3</sub> +5 mL HCl+2 mL HF),于85℃水浴锅中加热1.5 h,冷却后,上清液用0.45 μm滤膜过滤,滤液定容至100 mL,转移到100 mL聚乙烯塑料瓶中,于4℃条件下保存、待测
⑤	总量	准确称取1.000 0~1.001 0 g过100目筛的风干土壤样品,放入泡酸清洗过的50 mL离心管中,加入22 mL混酸溶液(15 mL HNO <sub>3</sub> +5 mL HCl+2 mL HF),于85℃水浴锅中加热1.5 h,冷却后,上清液用0.45 μm滤膜过滤,滤液定容至100 mL,转移到100 mL聚乙烯塑料瓶中,于4℃条件下保存、待测

## 2 结果与讨论

BCR改进法将重金属分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态,不同形态具有不同活性:①弱酸提取态,指与碳酸盐结合的元素,交换吸附在土壤黏性矿物或其他成分如腐殖酸的元素;具有活性高、易被植物吸收利用等特点。②可还原态,指与Fe/Mn水合氧化物结合的元素;活性较高,在pH值小于7条件下易水解,具有一定的生物有效性。③可氧化态,指与有机物或硫化物结合的元素;活性一般,在强氧化性条件下释放。④残渣态,指硅酸盐、原生矿物、次生矿物等晶格中的元素;活性低,是最稳定的形态,难以进入环境。

因此,弱酸提取态、可还原态和可氧化态因易被淋滤溶出和动植物吸收,有较高迁移能力,具有潜在危害而被统称为生物有效态,生物有效性较高。残渣态因其被包裹在矿物晶格中,具有活性弱、不易释放和能长期稳定存在等特征,被称为不可利用态,生物

有效性低。

### 2.1 重金属提取率

BCR改进法对土壤样品中重金属提取率的定义参考陆敏兴<sup>[15]</sup>的相关研究,具体计算方法如式(1)所示。

$$\eta = \frac{w}{w_{\text{总}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$ 为土壤样品重金属提取率(%); $w$ 为重金属形态合计量(mg/kg); $w_{\text{总}}$ 为重金属总量(mg/kg)。

不同土壤样品重金属提取率如表2所示。由表2可知:该铜矿生态修复示范地土壤样品中的Cu、Zn、As、Pb、Cr、Ni、Cd等重金属总量均符合GB 36600—2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》第二类用地管制值。此外,采用BCR改进法对4种土壤样品中重金属进行提取,4种形态合计量与样品消解测定的总量差别不大,提取率为90.1%~107.0%,说明试验所采用方法具有良好的准确度和重现性。但是,不同样品的提取效果有一定

表2 不同土壤样品重金属提取率

Table 2 Extraction rate of heavy metals from different soil samples

元素	标准 <sup>1)</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> )	中和渣-植物生长好			中和渣-植物生长差			黄土-植物生长好			黄土-植物生长差		
		w/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w <sub>总</sub> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	η/%	w/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w <sub>总</sub> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	η/%	w/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w <sub>总</sub> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	η/%	w/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w <sub>总</sub> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	η/%
Cu	36 000	64.2	64.3	99.8	379.5	392.0	96.8	133.5	137.9	96.8	44.6	49.0	91.0
Zn		91.5	92.1	99.3	354.5	362.0	98.0	58.1	59.7	97.3	55.2	58.6	94.2
As	140	21.0	21.1	99.5	26.4	26.9	98.1	10.4	10.8	96.3	13.8	14.6	94.5
Mn		527.3	498.5	105.8	355.4	344.0	103.3	434.2	459.2	94.6	412.1	385.0	107.0
Cd	172	6.2	6.6	93.9	10.3	11.4	90.4	—	—	—	—	—	—
Ni	2 000	35.0	35.6	98.3	28.6	29.7	96.3	33.1	35.5	93.2	44.7	48.4	92.4
Pb	2 500	19.6	18.6	105.4	10.0	11.1	90.1	—	—	—	—	—	—
Cr	78	69.1	74.3	93.0	33.5	35.1	95.4	68.8	73.7	93.4	67.7	70.6	95.9

注:1)GB 36600—2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》第二类用地管制值。

差异。其中,植物生长状况好的黄土样品提取效果最好,重金属提取率为93.2%~97.3%;植物生长状况好的中和渣样品提取效果次之,重金属提取率为93.0%~105.8%,存在个别形态前后叠加的情况,使得提取率偏高;而植物生长状况差的中和渣样品和黄土

样品提取效果稍差,重金属提取率为90.1%~107.0%。

### 2.2 重金属赋存形态

对4种土壤样品中重金属赋存形态进行分析,结果如图1所示。

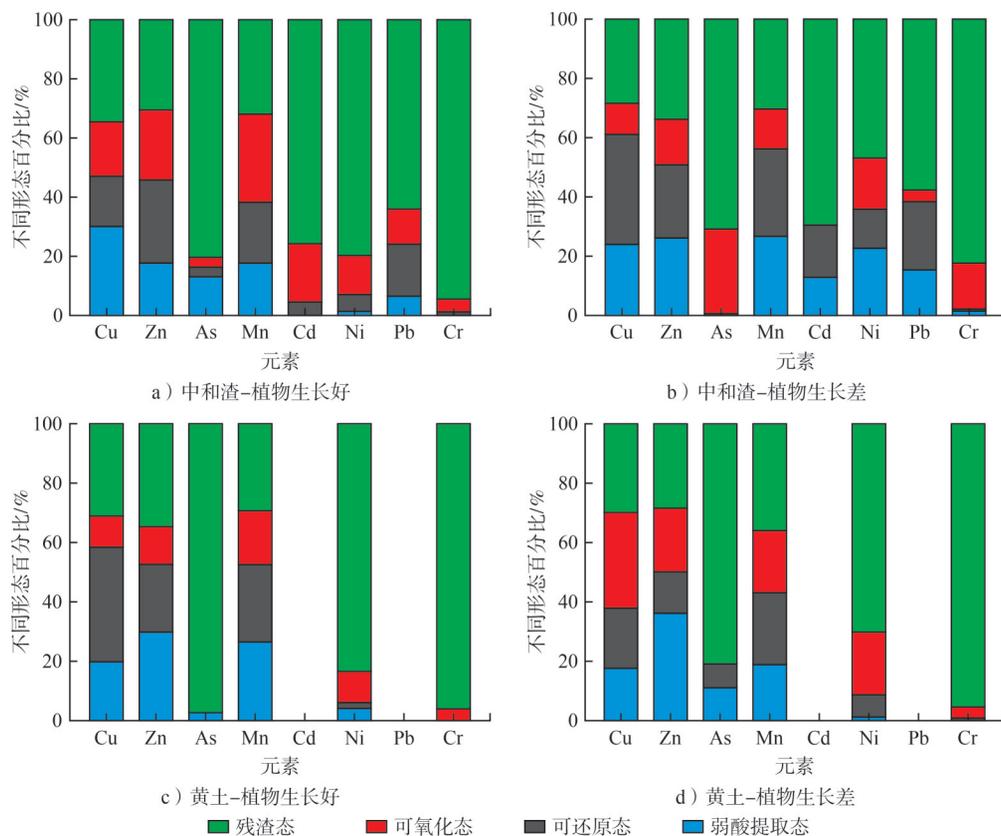


图1 重金属元素不同形态百分比

Fig. 1 Percentage of different speciations of heavy metal elements

由图1-a)和图1-b)可知:该铜矿生态修复示范地土壤基质中和渣样品中,Cu、Mn和Zn等3种对植物生长相对有利的重金属元素,弱酸提取态(占比17.8%~30.1%)和可还原态(占比17.3%~37%),具有较强的迁移活性;可氧化态(占比10.8%~

29.8%),在强氧化或强还原条件下易释出,迁移活性一般;Cu、Mn和Zn等重金属的生物有效态占比较高,具有较高的生物有效性。As、Ni、Cd、Pb和Cr等危害性较高的重金属元素几乎都是残渣态,占比47%~94.4%,说明这些重金属元素稳定性强,迁移活性弱,

对环境潜在危害性较低。

由图1-c)和图1-d)可知:该铜矿生态修复示范地土壤基质黄土样品中,Cd和Pb等对植物危害性很高的重金属均低于检出限。对于Cu、Mn和Zn等3种对植物生长相对有利的重金属元素,弱酸提取态占比为17.6%~36.1%,可还原态占比为14.1%~38.5%,迁移活性较强;可氧化态占比为10.6%~32.3%,迁移活性一般;残渣态占比为28.4%~35.8%。As、Ni和Cr几乎都是残渣态,占比为70.2%~97%,稳定性强,迁移活性弱,对环境潜在危害性很低。

总的来说,不管是植物生长状况好的地方还是差的地方,该铜矿生态修复示范地所用土壤基质中和渣和黄土样品中,重金属均以残渣态为主,占比为28.4%~97%,稳定性强,迁移活性弱,对环境潜在危害性较低;说明该铜矿生态修复示范地土壤基质中和渣和黄土复配对环境潜在危害性很小,并且具有较好的长期稳定性和较低的环境风险。

### 3 结论

1)采用BCR改进法对该铜矿生态修复示范地土壤基质中和渣和黄土进行重金属提取,土壤样品中Cu、Zn、As、Pb、Cr、Ni、Cd等重金属总量均符合GB 36600—2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》第二类用地管制值。重金属提取率为90.1%~107.0%,说明本试验所采用的方法具有良好的准确度和重现性。

2)该铜矿生态修复示范地土壤基质中和渣和黄土中重金属元素的赋存形态以残渣态为主,稳定性强,迁移活性弱,对环境潜在危害性小。可见,利用中和渣复配自然土壤进行生态修复和植物复垦是可行

的。中和渣中重金属元素的稳定性表明,中和渣作为土壤基质具有较可靠的环境安全性。

#### [参考文献]

- [1] 张大勇,杨小牛,刘立波,等.矿山固体废物土壤化改良试验研究[J].黄金,2024,45(6):91-95.
- [2] 刘影,迟崇哲,杨小牛,等.基于农业固废资源化利用的土壤改良试验研究[J].黄金,2023,44(10):95-99.
- [3] 张鹏,孟航.矿山塌陷区生态环境恢复研究及应用[J].黄金,2020,41(2):69-72.
- [4] 陈帮金,赵晨阳,瞿广飞,等.含重金属尾矿资源化利用研究进展[J].有色金属(矿山部分),2022,74(2):116-125.
- [5] CHOPPALA G, BOLAN N, LAMB D, et al. Comparative sorption and mobility of Cr(III) and Cr(VI) species in a range of soils: Implications to bioavailability[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224(12):1699.
- [6] 张家春,曾宪平,张珍明,等.喀斯特林地土壤重金属形态特征及其评价[J].水土保持研究,2019,26(6):347-358.
- [7] 来雪慧,刘子婧,闫彩,等.太原市郊区农田土壤重金属的形态特征及其风险分析[J].山东农业大学学报(自然科学版),2020,51(2):242-248.
- [8] 郭可欣,李天元,宋繁永,等.土壤-作物中重金属生物有效性和可给性研究进展[J].中国环境科学,2023,43(8):4164-4174.
- [9] 李建宏,邵子厚,曾召琪.Cu<sup>2+</sup>对蓝藻 *Spinelina Maxima* 光合作用的抑制机理[J].植物生理学报,1997,23(1):77-82.
- [10] BRANQUINHO C, BROWN D H, CATARINO F. The cellular location of Cu in lichens and its effects on membrane integrity and chlorophyll fluorescence[J]. Environmental and Experimental Botany, 1997, 38(2):165-179.
- [11] 文旺凤,房俊旭,彭海榕. BCR改进法提取稀土冶炼废渣中的重金属元素Cr、Mn、Zn和Pb[J].广东化工,2021,48(16):163-164,186.
- [12] 陈莉薇,陈海英,武君,等.利用 Tessier 五步法和改进 BCR 法分析铜尾矿中 Cu、Pb、Zn 赋存形态的对比研究[J].安全与环境学报,2020,20(2):735-740.
- [13] 王晓飞,许桂苹,洪欣,等.利用 BCR 法和 Mainz 法提取蔗田土壤中重金属的研究[J].江西农业学报,2015,27(1):90-92.
- [14] 汤波,赵晓光,冯海涛,等.陕南某铅锌尾矿区土壤重金属迁移性及生态风险评价[J].江苏农业科学,2016,44(5):465-468.
- [15] 陆敏兴.铀矿水系沉积物中铀和典型重金属的存在形态特征分析[D].广州:广州大学,2016.

## Analysis of heavy metal speciation in soil matrices of an ecological restoration demonstration site of a copper mine using the improved BCR method

Zhong Pingli<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Resources;  
2. Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd.)

**Abstract:** The speciation of heavy metals is crucial for their bioavailability, environmental toxicity, and other aspects. The improved BCR method was used to study the speciation of heavy metals in the neutralized slag and loess in the soil matrix in an ecological restoration demonstration site of a copper mine. The results show that the total contents of heavy metals, such as Cu, Zn, As, Pb, Cr, Ni, and Cd, in the neutralized slag and loess in the soil matrix in the ecological restoration demonstration site of the copper mine all meet the second-class land control values specified in GB 36600—2018 Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Development Land (Trial). The speciation of heavy metals in the neutralized slag and loess is predominantly in the residual fraction, which is highly stable, weakly mobile, and poses minimal potential environmental hazards. The stability of the heavy metals in the neutralized slag indicates its reliable environmental safety as a soil matrix. Using neutralized slag blended with natural soil for ecological restoration and phytoremediation is feasible.

**Keywords:** improved BCR method; ecological restoration; heavy metal speciation; neutralized slag; loess