

# 云浮 Tl 污染区水体重金属分布特征及污染评价

李祥平<sup>1</sup>, 齐剑英<sup>2\*</sup>, 王春霖<sup>1</sup>, 陈永亨<sup>1\*</sup>

(1. 广州大学化学化工学院, 广州 510004; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

**摘要:**对广东云浮黄铁矿 Tl 污染区地表溪流水和沉积物中 Tl、Cd、Cr、Pb、Ni、As、Cu、Zn 的分布特征进行了调查和分析, 并采用沉积物基准法、Hakanson 潜在生态指数法等方法评估了重金属的环境风险. 结果表明, 矿区溪流各采样点水体中 Tl 的含量为 0.19 ~ 65.25  $\mu\text{g/L}$ , 均高于国家地表水质量标准 (0.1  $\mu\text{g/L}$ ); 沉积物中 Tl、Zn、As、Cd、Pb 含量分别为 5.89 ~ 63.0 mg/kg、1 215 ~ 5 754 mg/kg、208.4 ~ 1 327 mg/kg、4.20 ~ 17.5 mg/kg、282 ~ 13 770 mg/kg. 这些重金属含量全部高于 LEL (最低效应水平), 其中 Pb、As、Zn 含量全部高于 SEL (严重效应水平), 其它元素则大部分或部分高于 SEL 水平. 对比沉积物质量基准 (SQGs), 矿区溪流表层沉积物中的重金属含量处于中度以上污染水平, 将会对水域生物产生较为严重的影响. 以广东省土壤背景值作为参考标准进行分析, 发现各样品点的表层沉积物均呈现出强至极强的生态风险, 生态风险由强至弱的顺序依次为 Tl > Cd > As > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu. 沉积物中剧毒元素 Tl、Cd 累积较为严重, 矿区沉积物是以 Tl 为主的生态风险, 因此 Tl 与 Cd 应成为下一步重点防控的元素.

**关键词:**沉积物; 铊; 重金属; 硫铁矿; 潜在生态危害; 污染评价

中图分类号: X832; X824 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)05-1321-08

## Distribution of Heavy Metals in Waters and Pollution Assessment in Thallium Contaminated Area of Yunfu, Guangdong

LI Xiang-ping<sup>1</sup>, QI Jian-ying<sup>2</sup>, WANG Chun-lin<sup>1</sup>, CHEN Yong-heng<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510004, China; 2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China)

**Abstract:** Distribution of Thallium (Tl), Cadmium (Cd), Chromium (Cr), Lead (Pb), Nickel (Ni), Arsenic (As), Copper (Cu), Zinc (Zn) in water and sediments of Yunfu pyrite mine area was studied. The environmental risk assessment was conducted systematically using Sediment Quality Guidelines (SQGs) and Hakanson potential ecological risk index. The results indicated that concentration range of Tl in stream water was 0.19-65.25  $\mu\text{g/L}$ , which is higher than the environmental quality standards for surface water. Concentration ranges of Tl, Zn, As, Cd, Pb in sediments were 5.89-63.0 mg/kg, 1 215-5 754 mg/kg, 208.4-1 327 mg/kg, 4.20-17.5 mg/kg, 282-13 770 mg/kg. According to Sediments Quality Guidelines, sediments was moderately to severe level of pollution since concentrations of Tl, Cd, Cr, Pb, Ni, As, Cu, Zn were much higher than LEL (lowest effect level) values, and the concentrations of Pb, As, Zn were higher than SEL (severe effect level) values, the others were partly higher than SEL values, which may result in severe negative biota effects in the watersheds. Compared to soil background values of Guangdong province, the metals in stream sediment showed strong to severe strong ecological risk, and the ecological risk of heavy metals in the descending order of Tl, Cd, As, Pb, Cr, Ni, Zn and Cu. Besides, the sediments were severe contained by toxic element thallium and cadmium. Besides, the mainly ecological risk of heavy metal is thallium. More emphasis should be placed on thallium and cadmium control and disposal in future.

**Key words:** sediments; thallium; heavy metal; pyrite; assessment of potential ecological danger; risk assessment

重金属是环境中普遍存在的一类污染物, 具有难降解性、累积性和毒性, 已经引起了世界各国科学家的重视. 目前国际上确定危害较大的金属元素有 Tl、Hg、Cd、Pb、As、Cr、Cu、Ni 等<sup>[1]</sup>. 其中 Tl 是最毒元素之一, 其对哺乳动物的毒性远超 Hg、Cd、As、Pb、Cu, 对人致死剂量为 10 ~ 15 mg/kg, 并且具有积蓄性. Tl 的中毒症状主要有: 精神不振、全身疼痛、肠道系统紊乱、中枢神经系统紊乱、视力减退或失明和脱发<sup>[2]</sup>. 由于 Tl 的环境背景值低, 一直未引起人们足够的重视, 但国内外 Tl 急性中毒事件时有发生

生<sup>[3]</sup>.

广东云浮硫铁矿的矿石质量和储量都居全国之冠, 其矿石储量仅次于西班牙的里奥廷托硫铁矿, 是世界上的第二大硫铁矿<sup>[4]</sup>. 云浮硫铁矿属于铁锰多

收稿日期: 2010-05-27; 修订日期: 2010-08-23

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金项目 (40903044); 中国博士后科学基金项目 (20080430847); 国家自然科学基金委员会-广东省人民政府联合基金项目 (U0633001); 中央级公益性科研院所公益基金项目 (zx-200809-09)

**作者简介:** 李祥平 (1979 ~), 女, 副研究员, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: Lxping1@sina.com

\* 通讯联系人, E-mail: chen Yong\_heng@163.com; qjyyjq78@163.com

金属伴生矿床,主要矿石矿物为黄铁矿,含有少量的磁黄铁矿、磁铁矿、方铅矿等。伴有多种微量毒害元素<sup>[5]</sup>,该矿床伴生 Tl 含量达2 000多 t(据矿区地质报告)。早期关于 Tl 的研究多集中于岩石矿物学以及 Tl 的毒性<sup>[3]</sup>,关于 Tl 的水环境化学研究较少。近 10 多年来,本课题组对云浮大降坪黄铁矿矿石利用过程中毒害元素的表生地球化学特征进行了研究,并取得了一定的成果,如系统地研究了各类矿石、矿渣、废水和堆渣场周围土壤中铊的含量、分布特征、分析方法以及 Tl 的生态毒性<sup>[6~10]</sup>。矿山酸性废水、选矿水、洗矿水等携带大量重金属离子排入到泮水(又称南山河),并最终汇入西江。泮水河全长约 62 km,河横穿整个云浮市区,上游河段水流急,水浅,易暴涨暴落。西江是包括肇庆、广州、佛山等珠三角城市群主要饮用水源。故研究该地区包括 Tl 在内的毒害金属的水地球化学具有重要的环境意义和社会意义。选取云浮硫铁矿区酸性废水排放对区域水环境影响作为研究调查对象,以沉积物基准法和 Håkanson 生态风险指数法,对矿区地表径流进行了环境生态风险评价,旨在系统研究重金属在人类采矿活动和自然状态下的水地球化学特征及其生态风险特点,阐明伴生毒害性金属矿产资源的开发利用过程对水环境安全及环境健康影响效应。

## 1 样品采集及分析

### 1.1 研究区概况

云浮大降坪硫铁矿区地处广东云浮市以北 5 km 处,位于吴川四会深大断裂带中段的西北侧,云浮大绀山背斜的北东倾伏端。属于亚热带季风气候区,温暖潮湿多雨,雨量充沛,年均降雨量 1 700 mm,且降雨多集中于春季和夏季,年均气温 21.5℃,多年雨水平均 pH 值为 4.89。选矿产生的尾砂及废石主要沿着河谷排入到尾砂坝拦截形成的尾砂库,常年被水浸泡淹没。研究区域段河水颜色呈亮黄色,水域未发现有水生生物活动的迹象,两岸的 30 m 土壤植物稀少。

### 1.2 采样点布设

自矿山酸性废水排放口至高峰河汇入泮水河,然后沿泮水河汇入西江入口处,沿途采集 8 个水样和 7 个沉积物样品。采样区域水系示意图见图 1。

### 1.3 样品的采集及测定

水样品的采集:现场测定水温、pH 以及溶解氧等水质指标,以 0.45 μm 膜过滤后,常温下加浓硝酸使水样 pH 值 < 2.0,保存于塑料瓶或玻璃瓶,返回实验室后直接上机测定。

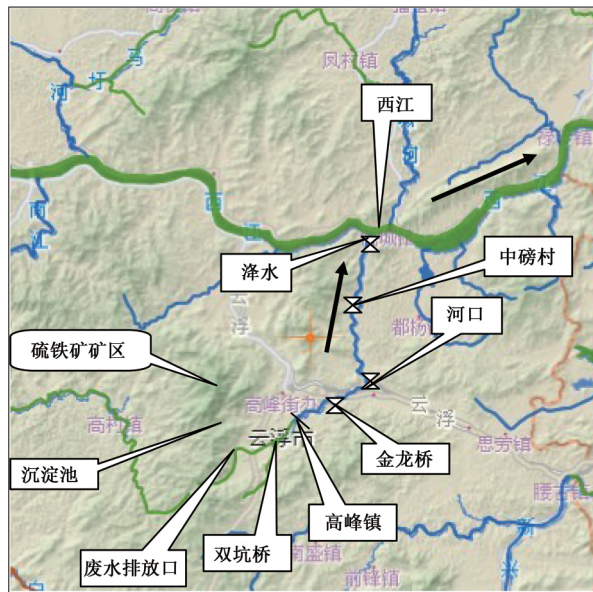


图 1 采样区域水系示意

Fig. 1 Schematic graph of sampling stations

表层沉积物(0~25 cm)样品的采集:采用抓斗采样器采集高峰河和泮水河水底沉积物,样品采集后放入聚乙烯袋中密封,带回实验室自然风干,剔除石块、植物残枝以及其它杂质,用玛瑙研钵研磨,过 100 目筛备用,采用微波消解法消解样品。水和沉积物的微量/痕量/超痕量金属元素采用 ICP-MS 测定,常量/半微量金属元素采用原子吸收法测定,均采用 QA/QC 程序保证测定的准确性。

质量控制(QA/QC):在分析沉积物样品的同时,采用相同的处理程序测定了沉积物标准物质 GBW07305(GSD-5)、GBW07302(GSD-2)(中国地质科学院廊坊地球物理地球化学勘查研究所提供)以及加标回收实验,以便检验和控制分析数据的质量。结果表明,测定值与标准值吻合,相对标准偏差(RSD)低于 8.50%。

### 1.4 环境风险评价

Håkanson 潜在生态危害指数法综合考虑了重金属的毒性、在沉积物中的迁移转化规律和重金属的敏感性以及重金属区域背景值差异<sup>[11]</sup>,同时反映了多种污染物的综合效应,并可定量计算生态风险程度<sup>[12]</sup>,成为目前国内外沉积物质量评价中应用最广泛的方法之一。计算公式如下。

重金属单因子污染指数( $C_i^i$ ):

$$C_i^i = C_s^i / C_b^i \quad (1)$$

金属污染程度( $C_d$ ):主要用来表示多种重金属污染指数之和:

$$C_d = \sum C_f^i \tag{2}$$

潜在生态危害指数  $E_r^i$ :用来表示第  $i$  种重金属的潜在危害系数:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \tag{3}$$

潜在生态风险指数 (risk index, RI):

$$RI = \sum E_r = \sum T_r^i \cdot C_f^i = \sum T_r^i \cdot C_s^i / C_b^i \tag{4}$$

式中, $C_f^i$ 为重金属  $i$  相对于沉积物背景值的污染系数,为污染元素  $i$  的单因子污染指数, $C_s^i$  为沉积物重金属  $i$  的实际测定值, $C_b^i$  为沉积物中重金属  $i$  的背景参考值;因子  $T_r^i$  为重金属  $i$  的毒性响应系数,即反映了该金属对人体以及水生生态系统的危害程度;RI 为综合潜在生态风险指数.考虑到铊对哺乳动物的毒

害性远大于 Hg,工业废水产生的铬多为六价铬,结合 Håkanson<sup>[11]</sup>和 Pekey 等<sup>[12]</sup>的工作成果,规范后重金属毒性响应系数  $T_r^i$  数值顺序<sup>[13]</sup>为: Tl > Hg = 40, Cd = 30, As = Cr = 10, Cu = Pb = Ni = 5, Zn = 1. 污染强度分级如下:  $E_r^i < 40$  或  $RI < 150$  为轻微生态风险;  $40 \leq E_r^i < 80$  或  $150 \leq RI < 300$  为中等生生态风险;  $80 \leq E_r^i < 160$  或  $300 \leq RI < 600$  为强生态风险;  $160 \leq E_r^i < 320$  或  $600 \leq RI$  为很强生态风险;  $320 \leq E_r^i$  为极强生态风险. 进行生态风险计算时,一般采用全球工业化以前的沉积物最高值或当地沉积物的背景值为参考值. 本研究采用广东省的土壤背景值作为参比值,所对应的参考值见表 1<sup>[14~17]</sup>.

表 1 沉积物中相关重金属含量的参考值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Reference value of heavy metal concentrations in sediments/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

| 项目                             | Cu  | Ni | Pb  | Cd  | Zn  | Cr  | As  | Hg   | Tl   |
|--------------------------------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| 广东背景参考值 <sup>[14]</sup>        | 100 | 50 | 300 | 0.8 | 250 | 300 | 25  | 0.50 | 0.81 |
| 背景值 <sup>1)[17]</sup>          | 50  | na | 25  | 0.5 | 175 | 90  | 15  | 0.25 | na   |
| LEL (ERL) <sup>2)[15,16]</sup> | 34  | 21 | 47  | 1.2 | 150 | 80  | 8.2 | 0.15 | na   |
| SEL (ERM) <sup>2)[15,16]</sup> | 270 | 52 | 218 | 9.6 | 410 | 370 | 70  | 0.71 | na   |

1) 全球工业化前沉积物最高背景值; 2) SQGs 生物毒性阈值

2 结果与分析

2.1 水体中金属的含量分布

水样分析结果列于表 2. 高峰河主要接纳来自矿区的酸性废水,由于受矿山酸性废水排放的影响,沉淀池与废水排放口水体呈现黄褐色,水体表现为较强的酸性.

地表溪水中 Tl 的平均含量为  $15.1 \mu\text{g/L}$ . 在其源头水体中, Tl 的含量为  $65.25 \mu\text{g/L}$ ,进入到泮水

河后, Tl 的含量降低到  $1.97 \mu\text{g/L}$ ,至最下游河段 Tl 的含量为  $0.19 \mu\text{g/L}$ ,这种变化趋势主要是水体稀释效应和富含有机质生活污水汇入以及河流颗粒物的共同作用的结果. Tl 在自然地表溪流和湖水中的含量分别为  $0.006 \sim 0.071 \mu\text{g/L}$ 、 $0.001 \sim 0.036 \mu\text{g/L}$ <sup>[3]</sup>,云浮地表溪流中 Tl 的含量明显高过这个范围. 溪流源头处酸性废水排放口重金属如 Mn、Cd、Ni、Zn 等超标情况也比较严重,超过地表水标准 10~100 倍,严重污染当地水环境. 从表 2 可以看出

表 2 地表溪水水体中重金属及 pH 值的分布状况<sup>1)</sup>/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 2 Concentration of heavy elements and pH value in stream/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

| 位置                                      | Cr    | Mn     | Ni     | Co     | Cu    | Zn     | As    | Cd    | Hg   | Tl    | Pb    | pH  |
|-----------------------------------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|------|-------|-------|-----|
| 沉淀池                                     | 17.90 | 11 256 | 237.20 | 139.20 | 5.58  | 10 456 | 52.46 | 43.10 | 0.64 | 65.25 | 48.28 | 3.1 |
| 废水排放口                                   | 3.12  | 8 394  | 193.20 | 103.00 | 27.80 | 7 431  | 2.73  | 21.80 | 0.59 | 24.70 | 43.62 | 3.7 |
| 双坑桥                                     | 4.90  | 6 632  | 115.90 | 66.08  | 19.50 | 4 962  | 3.38  | 14.46 | 0.41 | 18.01 | 31.94 | 5.2 |
| 高峰镇                                     | 1.81  | 5 947  | 71.80  | 40.52  | 6.79  | 2 781  | 1.95  | 7.92  | 0.33 | 9.35  | 14.09 | 5.5 |
| 金龙桥                                     | 1.90  | 5 356  | 19.55  | 10.62  | 3.53  | 495.30 | 3.21  | 1.13  | 0.26 | 1.97  | 3.22  | 6.3 |
| 河口街                                     | 2.52  | 334.90 | 2.70   | 0.65   | 2.14  | 29.94  | 5.02  | 0.06  | 0.27 | 0.49  | 5.32  | 6.9 |
| 长磅村                                     | 2.55  | 893.30 | 4.57   | 1.65   | 1.78  | 27.45  | 3.88  | 0.27  | 0.25 | 0.21  | 6.93  | 7.2 |
| 泮水                                      | 3.20  | 512.00 | 5.07   | 1.47   | 5.13  | 26.29  | 3.91  | 0.58  | 0.23 | 0.19  | 4.45  | 7.1 |
| 西江                                      | 0.55  | 22.52  | 4.37   | 0.23   | 2.58  | 19.07  | 4.99  | 0.08  | 0.05 | 0.02  | 0.36  | 7.3 |
| 块状黄铁矿/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 235   | 90.90  | 30.40  | 1.40   | 8.30  | 17.40  | —     | 2.10  | —    | 6.47  | 1033  | —   |
| 粉状黄铁矿/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 142   | 89.70  | 67.90  | 17.40  | 13.70 | 36.60  | —     | 2.30  | —    | 15.10 | 813   | —   |

1) “—”表示未检测

从矿山酸性废水排放口至泮水河与西江交汇处,重金属含量下降趋势明显,高峰河、泮水河水流非常缓慢,在有机质和颗粒物的不断作用下,重金属不断沉淀进入水体沉积物中,从而使得水体中的溶解态含量明显下降. 河口位置包括 Tl 在内的重金属含量比矿山酸性废水排放口附近的含量已显著降低,但 Mn 的含量依然超过标准值 5 倍. 与目前西江水体的水质状况相比,目前矿山地表径流

对西江水环境造成的影响还较为有限,但其长期效应仍然值得关注.

2.2 溪流水中重金属的相关性分析

对地表溪水中重金属含量进行统计分析,发现各指标的含量均符合正态分布. 在此基础上,采用 SPSS 13.0 统计软件对矿区水体中重金属含量进行相关性统计分析研究,计算出相应的 Pearson 相关系数,其结果如表 3 所示.

表 3 矿区河流水中各重金属元素间的相关矩阵<sup>1)</sup> (n = 8)

Table 3 Correlation coefficient matrix showing relationships between concentrations of elements

|    | Tl       | Cr       | Mn       | Ni       | Cu      | Zn       | As       | Cd       | Pb    |
|----|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|-------|
| Tl | 1.000    |          |          |          |         |          |          |          |       |
| Cr | 0.933 ** | 1.000    |          |          |         |          |          |          |       |
| Mn | 0.856 ** | 0.655 *  | 1.000    |          |         |          |          |          |       |
| Ni | 0.921 ** | 0.726 *  | 0.925 ** | 1.000    |         |          |          |          |       |
| Cu | 0.264    | -0.041   | 0.506 *  | 0.602 *  | 1.000   |          |          |          |       |
| Zn | 0.946 ** | 0.773 *  | 0.922 ** | 0.997 ** | 0.553 * | 1.000    |          |          |       |
| As | 0.897 ** | 0.984 ** | 0.605 *  | 0.659 *  | -0.169  | 0.706 *  | 1.000    |          |       |
| Cd | 0.992 ** | 0.883 ** | 0.888 ** | 0.963 ** | 0.382   | 0.979 ** | 0.835 ** | 1.000    |       |
| Pb | 0.883 ** | 0.687 *  | 0.869 ** | 0.984 ** | 0.674 * | 0.981 ** | 0.598 *  | 0.933 ** | 1.000 |

1) \*\* 表示  $p < 0.01$ ; \* 表示  $p < 0.05$ ,下同

结果表明,Tl 的含量与 Cr、Mn、Ni、Zn、As、Cd、Pb 等呈现较好的正相关性,这证实了水体 Tl 与其它重金属具有同源性;而与 Cu 呈现较弱的相关性. Cr 的含量则与 Mn、Ni、Zn、As、Cd 存在较好正相关性,与 Cu 含量不相关;Mn 的含量与 As、Ni、Zn、Cd、Pb 呈现较好正相关性;Ni 的含量与 Cu、As、Zn、Cd、Pb 具有较好的正相关性;Zn 的含量与 Cd、Pb 具有较好的正相关性;As 与 Cd 具有较好的正相关性;其它金属之间相关性较弱,部分元素间呈现较弱的负相关性. 从地球化学角度来看,Tl 属于亲硫性元素,其地球化学性质与 Hg、As、Pb、Zn、Mn 等相似,因此,Tl 与这些金属具有很好的相关性,而且 Tl 易于在 Fe、Mn 氧化物或氢氧化物所形成的胶体中被吸附从而产生共沉淀<sup>[18,19]</sup>. Tl<sup>+</sup> 的性质与 K 类似,易随地下水或地表径流水的流动可迁移到更远的距离.

2.3 河流沉积物中重金属的含量分布

根据样品分析结果,沉积物重金属的含量结果如表 4 所示,Tl 的含量范围为 5.89 ~ 63.0 mg/kg,平均值为 27.59 mg/kg;即使进入河口附近的最下游地区,沉积物中 Tl 的含量仍然达到背景值的近 10 倍,Tl 含量最高值出现在 YF1 位置为 63.0 mg/kg,整个高峰河、泮水河区域都存在 Tl 的环境风险;沉积物中 Zn 浓度范围为1 215 ~ 5 754 mg/kg,平均值为2 276 mg/kg,含量是国家土壤环境质量标准二级标准限值的 5 ~ 23 倍;As 的浓度范围为 208.4 ~ 1 327 mg/kg,平均值为 547.9 mg/kg,是土壤二级标准限值的 7 ~ 50 倍;Cr 的浓度范围 135.7 ~ 927 mg/kg,平均值为 318 mg/kg,是土壤二次质量标准限值的 0.45 ~ 3.1 倍;Pb 的浓度范围 282 ~ 13 770 mg/kg,平均值为2 577 mg/kg,为限值标准的 0.9 ~

表 4 矿区周边河流沉积物中重金属含量分布状况/mg·kg<sup>-1</sup>

Table 4 Distribution of heavy metal in sediments of mining area steam/mg·kg<sup>-1</sup>

| 位置    | Cr     | Co     | Ni     | Cu     | Zn       | As       | Cd    | Tl    | Pb       |
|-------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|-------|-------|----------|
| 沉淀池   | 927.00 | 41.60  | 122.20 | 325.80 | 5 754.00 | 1 327.00 | 17.50 | 63.00 | 13 770   |
| 废水排放口 | 158.30 | 7.16   | 38.73  | 99.15  | 1 215.00 | 455.60   | 4.20  | 37.80 | 1 093    |
| 双坑桥   | 138.80 | 9.38   | 43.95  | 98.95  | 1 891.00 | 530.30   | 4.46  | 22.10 | 621.00   |
| 高峰镇   | 135.70 | 115.60 | 233.80 | 171.90 | 2 130.00 | 337.50   | 31.00 | 46.40 | 668.00   |
| 河口街   | 207.20 | 28.20  | 120.10 | 292.60 | 1 355.00 | 664.70   | 6.62  | 11.50 | 1 303.00 |
| 长磅村   | 327.60 | 80.40  | 359.10 | 206.10 | 1 637.00 | 208.40   | 8.90  | 5.89  | 299.30   |
| 泮水    | 332.30 | 73.80  | 397.50 | 213.50 | 1 950.00 | 312.00   | 8.20  | 6.42  | 282.00   |

45.9 倍,仅最远端点位未超过限值,总体超标率 >87.5%。Cu 和 Ni、Cd 顺水流方向至泮水河浓度是持续下降的,进入泮水河后,浓度急剧上升,这主要是来自其它人为源污染的原因。Cd 的浓度范围为 4.20 ~ 17.5 mg/kg,超过土壤二级标准 14 ~ 60 倍,达到严重污染。

3 相关性分析

采用 SPSS13.0 统计软件对沉积物中重金属含量进行相关性统计分析研究,计算出相应的 Pearson 相关系数,计算出沉积物中重金属之间的相关性分析(见表 5)。

表 5 沉积物中各重金属元素间的相关矩阵(n = 7)

Table 5 Correlation coefficient matrix showing relationships between concentrations of elements

|    | Tl        | Cr        | Co      | Ni     | Cu      | Zn        | As        | Cd    | Pb    |
|----|-----------|-----------|---------|--------|---------|-----------|-----------|-------|-------|
| Tl | 1.000     |           |         |        |         |           |           |       |       |
| Cr | 0.504 *   | 1.000     |         |        |         |           |           |       |       |
| Co | -0.017    | 0.001     | 1.000   |        |         |           |           |       |       |
| Ni | -0.480    | 0.055     | 0.777 * | 1.000  |         |           |           |       |       |
| Cu | 0.133     | 0.719 * * | 0.189   | 0.231  | 1.000   |           |           |       |       |
| Zn | 0.710 * * | 0.935 * * | 0.040   | -0.100 | 0.601 * | 1.000     |           |       |       |
| As | 0.670 *   | 0.808 *   | -0.375  | -0.488 | 0.613 * | 0.859 *   | 1.000     |       |       |
| Cd | 0.585 *   | 0.184     | 0.757 * | 0.213  | 0.225   | 0.393     | 0.113     | 1.000 |       |
| Pb | 0.724 * * | 0.939 * * | -0.143  | -0.255 | 0.634 * | 0.964 * * | 0.939 * * | 0.259 | 1.000 |

结果显示,Tl 含量与 Cr、Zn、As、Cd、Pb 含量存在明显的正相关,但与 Co、Ni、Cu 含量间不相关; Zn 与 Cr、Cu 之间、As 与 Cr、Cu 之间、Cd 与 Co 之间、Pb 与 Cr、Cu、Zn、As 之间存在显著的正相关性。根据 Tl 含量与 Co、Ni、Cu 含量不相关,Tl 是亲硫性元素,说明这 3 种元素的含量可能主要是受其它人为源的控制。

4 重金属环境风险评价

为了查明矿山废水对小流域水环境沉积物中重金属的生态效应,分别采用潜在生态风险评估法以及沉积物基准法对河流沉积物进行了环境风险评估。根据 Håkanson 的潜在生态风险指数法计算了矿区地表径流沉积物各取样点的重金属生态风险系数和生态风险指数。结果见表 6。

矿区地表径流所有点位沉积物中重金属的潜在生态风险指数 RI 均高于 600,处于强的生态风险状态。对照潜在生态风险分级表来看,矿山酸性废水的排放对矿区小流域地表径流的影响是非常巨大的,Tl 的生态危害指数( $E_i^i$ ) 在所有的元素中是最高的,

最大达到4 345,整个高峰河以及泮水河 Tl 的生态风险指数( $E_i^i$ )全部高于 320,处于极强的生态风险。整条高峰河几乎是条毒河,尽管 Tl 的绝对含量不是很大,但由于其毒性系数最高,因此表现出了最强的生态风险,对生态环境的影响是巨大的。Cd 在整条河流的生态风险等级为很强至极强生态风险等级; As 有近 60% 的点位处于很强生态风险等级。Cr、Ni、Cu、Zn 的生态态风险( $E_i^i$ )全部 <40,处于轻微生态风险等级; Pb 除个别点外,基本上处于轻微生态等级状态。上述金属元素的生态危害指数( $E_i^i$ )比较,由强到弱的顺序为 Tl > Cd > As > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu。由此可知矿区地表径流沉积物的重金属呈现强至极强的生态风险,且以 Tl 的生态风险为主,是必须引起重视的元素之一。

为了探讨矿区地表径流表层沉积物重金属的污染现状,根据 SQGs 基准的 LEL 和 SEL 临界水平(表 1),将各样品点的重金属含量与相应的沉积物 LEL 和 SEL 值进行了比较,若其结果低于 LEL 值,表明沉积物未污染或轻度污染,基本无生物毒性效应;

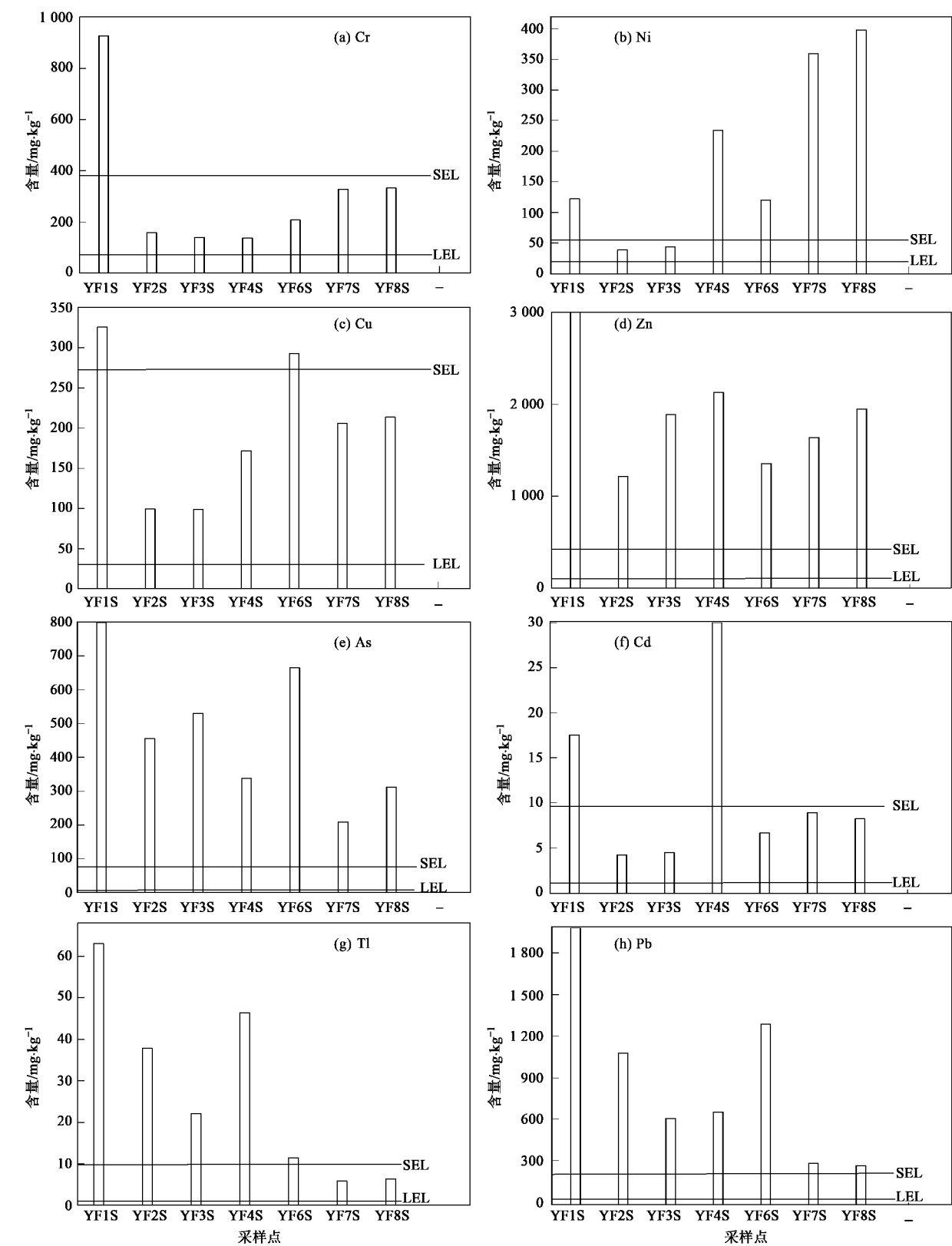
表 6 表层沉积物的重金属的潜在生态风险指数

Table 6 Ecological risk factor and the potential ecological risk index of trace elements in surface sediments of mining area stream

| 位置    | 生态危害指数 ( $E_i^i$ ) |       |       |       |        |          |          |        | RI       |
|-------|--------------------|-------|-------|-------|--------|----------|----------|--------|----------|
|       | Cr                 | Ni    | Cu    | Zn    | As     | Cd       | Tl       | Pb     |          |
| 沉淀池   | 30.90              | 12.20 | 16.30 | 23.00 | 530.80 | 656.30   | 4 344.80 | 229.50 | 5 843.80 |
| 废水排放口 | 5.30               | 3.90  | 5.00  | 4.90  | 182.20 | 157.50   | 2 606.90 | 18.20  | 2 983.80 |
| 双坑桥   | 4.60               | 4.40  | 4.90  | 7.60  | 212.10 | 167.30   | 1 524.10 | 10.40  | 1 935.40 |
| 高峰镇   | 4.50               | 23.40 | 8.60  | 8.50  | 135.00 | 1 162.50 | 3 200.00 | 11.10  | 4 553.70 |
| 河口街   | 6.90               | 12.00 | 14.60 | 5.40  | 265.90 | 248.30   | 793.10   | 21.70  | 1 367.90 |
| 长磅村   | 10.90              | 35.90 | 10.30 | 6.50  | 83.40  | 333.80   | 406.20   | 5.00   | 892.00   |
| 泮水    | 11.10              | 39.80 | 10.70 | 7.80  | 124.80 | 307.50   | 442.80   | 4.70   | 949.10   |

而其值介于 LEL 与 SEL 之间时,沉积物属于中等污染水平;若其结果高于 SEL 值,表明沉积物受到严

重污染,并呈现严重显著生物毒性效应. 结果见图 2 所示.



YF1: 沉淀池; YF2: 废水排放口; YF3: 双坑桥; YF4: 高峰镇; YF5: 金龙桥; YF6: 河口街; YF7: 长磅村; YF8: 泽水

图 2 表层沉积物的重金属含量与生物效应阈值的对比关系

Fig. 2 Relationship of heavy metal concentration in surface sediments and biological effects limits

如图 2 所示,沉积物中重金属 Pb、As、Zn 全部高于 SEL 水平,将会对水生生物造成较强的毒害作用;Tl、Ni 大部分点位的含量高于 SEL 水平;Cr、Cu、Cd 均有部分点位沉积物中含量高于 SEL,对水生生物有一定程度的毒害作用.整个河流点位的沉积物重金属的含量属于中度到严重污染的程度,将会对该水域生物产生严重的负面影响,现场调查的情况也证实了这一点.高峰河没有发现生物活动的迹象,在泮水汇入西江口点位水质情况稍好一些.

## 5 讨论

根据本研究的结果,污染区地表径流沉积物中重金属含量已经明显表现出伏击累积趋势,沉积物中 Cu、Zn、Cr、Cd 的含量均远远高于世界河流沉积物平均水平(32、127、71、0.2 mg/kg).利用 Håkanson 的潜在生态风险指数法进行沉积物风险评估,各取样点沉积物中重金属均呈现很强至极强的生态风险,Tl 的生态风险最强,Cd、As 次之,Zn、Cu 最低.主要是因为 Tl、Cd 的绝对浓度虽然比较低,但其毒害性系数相对较大,Zn、Cr、Cu 含量虽然比较高,但其毒害性系数较小,因此其潜在风险也就较低.采用潜在生态风险指数法评估生态风险,更突出了 Tl 具有极强的生态风险,Tl 累积的风险问题比较突出,Cd、As 的问题也较为严重.因此防治区域 Tl 在沉积物中的累积,降低其环境风险,应成为矿区酸性废水、洗矿水、区域地表径流水环境治理的重点.

Tl 在自然界水体中有 2 种价态存在形式:  $Tl^+$ 、 $Tl^{3+}$ ,但以  $Tl^+$  为主, $Tl^+$  化合物的溶解度一般都比较(40~800 g/L).  $Tl^+$  非常容易随流水迁移,但沉淀于沉积物中的 Tl 相对会较少,并且由于  $Tl^+$  与钾离子的生化性质相类似,所以 Tl 进入水体后,极易通过饮用水、灌溉水和农作物吸收作用进入食物链中,并伴有较强的累积效应,进而对人体健康造成危害. Tl 可以通过皮肤接触造成健康危害已经取得了较多的共识.美国 EPA 制定的饮用水中 Tl 的最高安全阈值为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ,俄罗斯的饮用水标准 Tl 的限值为 0.1  $\mu\text{g/L}$ ,我国的地表水质量标准和饮用水标准 Tl 的限值均为 0.1  $\mu\text{g/L}$ ,比其它许多毒害性重金属的标准严格得多(As 为 10  $\mu\text{g/L}$ 、Hg 为 1.0  $\mu\text{g/L}$ 、Cd 为 5.0  $\mu\text{g/L}$ 、 $Cr^{6+}$  为 4.0  $\mu\text{g/L}$ ).云浮黄铁矿区溪流水中的金属 Mn、Tl、As 含量高于著名的 Tl 独立矿床黔西南滥木厂地表溪流水中的含量,但低于其矿坑地下水中的含量.本研究区域地表水中 Tl 的含量为 0.19~65.3  $\mu\text{g/L}$ ,且水体呈现一定的酸性,目

前的区域地下水处于极易受到矿业开发活动的污染风险中.

## 6 结论

(1) 目前矿区地表溪流水体呈现较严重的污染,水体中的主要污染元素是 Mn、Ni、Tl、Cd. Tl 的污染尤为严重,平均含量为 15.1  $\mu\text{g/L}$ ;在上游水体中,含量为 65.25  $\mu\text{g/L}$ ,超过国家地表水标准近几倍至上百倍.沉积物中的含量高于背景值近几十倍,沉积物中的元素 Tl、Pb、Zn、As、Cr、Cd 其平均浓度分别为 27.59、2 577、2 276、547.9、318 和 11.6 mg/kg,是典型的二次污染源.

(2) 以广东省土壤背景值为基础进行潜在生态风险评价,则矿区溪流表层沉积物呈现强至极强的生态风险,其中 Tl 是生态风险最大的元素,各种重金属元素的生态风险由强至弱的顺序依次为:  $Cd > As > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu$ .采用生态基准法 SQGs 评估生态危害性显示,沉积物中重金属 Pb、As、Zn 会对水生生物造成较强的毒害作用;Tl、Ni、Cr、Cu、Cd 均会对水生生物造成程度不等的毒害作用.整个河流点位的沉积物重金属的含量属于中度到严重污染的程度.

### 参考文献:

- [1] Keith L H, Telliard W A. Priority pollutants (I): A perspective view [J]. Environmental Science & Technology, 1979, 13: 416-423.
- [2] Sonia G A, Santamaría A. Thallium toxicity [J]. Toxicology Letters, 1998, 99: 1-13.
- [3] Xiao T F, Boyle D, Jayanta G H, et al. Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: southwest Guizhou Province, China [J]. Applied Geochemistry 2003, 18: 675-691.
- [4] 陈多福,陈光谦,潘晶铭,等. 广东云浮大降坪超大型黄铁矿床的热液沉积特征[J]. 地球化学,1998,27(1): 12-18.
- [5] 张宝贵,张乾,潘家永. 粤西大降坪超大型黄铁矿床微量元素特征及其意义[J]. 地质与勘探,1994,30(33): 66-71.
- [6] 吴娟娟,谢文彪,陈永亨,等. 黄铁矿利用过程中铊的迁移特征[J]. 地球化学,2005,34(6): 650-656.
- [7] Liu J, Chen Y H, Wang J, et al. Use the Factor analysis and sequential extraction geochemical processes relevant for trace metal distributions in fluvial sediments of a pyrite mining area, China [J]. Carbonates and Evaporites, 2010, 25(3): 51-63.
- [8] 李祥平,齐剑英,王春霖,等. 粤西黄铁矿区铊-铅污染土壤的环境质量研究[J]. 农业环境科学学报,2009,28(3): 496-501.
- [9] Wang C L, Chen Y H, Qi J Y, et al. Speciation analysis of metals (Tl, Cd and Pb) in Tl-containing pyrite and its cinder from Yunfu Mine, China, by ICP-MS with sequential extraction [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2010, 29: 113-119.

[10] 汪珍春,姚焱,张平,等. 水体中铊对泥鳅外周血红细胞的遗传毒性[J]. 生态环境学报,2009,**18**(5): 1665-1668.

[11] Håkanson L. An Ecological risk index for aquatic pollution control: A Sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, **14**: 975-1001.

[12] Pekey H, Karakas D, Ayberk S, *et al.* Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmora Sea) Turkey[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, **48**: 946-953.

[13] Kwon Y T, Lee C W. Application of multiple ecological risk indices for the evaluation of heavy metal contamination in a coastal dredging area [J]. Science of the Total Environmental, 1998, **214**(1-3): 203-210.

[14] 赖启宏. 珠江三角洲多目标区域地球化学生态环境评价[D]. 广州: 中科院广州地球化学研究所,2005.

[15] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, **19**(1): 81-97.

[16] Long E R, Field L J, Macdonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. Environmental Toxicity and Chemistry, 1998, **17**(1): 714-727.

[17] 李莲芳,曾希柏,李国学,等. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价[J]. 环境科学学报,2007,**27**(2): 289-297.

[18] Kaplan D I, Mattigod S V. Aqueous geochemistry of thallium [A]. In: Nriagu J O. Thallium in the environment[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc. , 1998. 15-29.

[19] Madejon P, Murillo J M, Maran T, *et al.* Factors affecting accumulation of thallium and other trace elements in two wild Brassicaceae spontaneously growing on soils contaminated by tailings dam waste [J]. Chemosphere, 2007, **67**: 20-28.