

粤西某河流沉积物铊污染的铅同位素示踪研究

刘娟¹⁾, 王津¹⁾, 陈永亨¹⁾, 沈川洲²⁾, 齐剑英³⁾, 王春霖⁴⁾, 何路城¹⁾

1) 广州大学珠三角水质安全与保护创新中心暨省部教育部重点实验室和环境科学与工程学院, 广州;

2) 台湾大学地质科学系暨研究所, 台北; 3) 国家环境保护部华南环境科学研究所, 广州;

4) 广东省环境科学研究院, 广州

铊(Tl)是典型的毒害稀有分散重金属元素之一, 具有强烈的蓄积性, 其毒性大于 Cd、Pb、Hg 等元素(张宝贵等, 2009; Nriagu J, 1998; Environmental Protection Agency, 2009; Xiao T F, et al., 2012)。我国(含)铊矿产资源丰富, 因矿产资源开采与冶炼处理不当造成的环境 Tl 污染事件频发。2010 年 10 月广东北江饮用水源 Tl 污染事件, 2013 年 7 月广西贺江相继爆发了严重的 Tl 污染事件。事实上, 我国 Tl 污染由来已久。虽然我国现已开始关注 Tl 污染问题, 并将其列入了第二类重点防控重金属名单。但由于我国大部分地区长期以来以“GDP 至上”为准则, 环保监管严重缺位。对多数企业的排污缺乏完整连续的调查和监测资料, 只有当严重污染事件爆发之后才开始重视。时至今日已很难得知污染规模几何, 污染源始自何处, 为污染的排查、有效监控和治理带来相当的难度。笔者在前期十余年的研究基础上, 结合 Tl、Zn 和 Pb 等重金属元素-同位素组成的分析, 针对广东西江流域的某超大型含 Tl 硫铁矿和硫酸厂附近的河流沉积物中 Tl 污染的状况、来源和迁移转化规律进行了初步研究。

1 材料与方法

1.1 材料

样品采集于 2013 年 4 月。用抓斗式采样器沿着硫铁矿矿山到珠江口一共采集了 20 个河流表层沉积物样品。将沉积物样品剔除砾石、植物碎屑等异物, 于阴凉通风处自然风干后, 用玛瑙研钵研磨, 过 200 目筛, 备用。并采集硫铁矿矿石原料和硫酸厂生产工序废渣样品, 于阴凉通风处自然风干后,

用玛瑙研钵研磨, 过 200 目筛, 备用。

1.2 方法

1.2.1 样品消解

分别称取 0.05~0.1g 的沉积物、矿石原料和硫酸厂废渣样品, 利用一定量的浓硝酸-氢氟酸混酸体系对样品进行全消解。消解液分成两部分, 分别用于重金属元素含量的测定及 Pb 元素的柱化学分离。

1.2.2 金属元素含量的测定

利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Perkin-Elmer Élan 6000, Perkin-Elmer, 美国)分别测定上述各消解液中 Tl 和 Pb 等元素的浓度, 经过换算得到样品中各金属元素的含量。

1.2.3 同位素组成的测定

将上述各消解液通过一定的柱化学分离流程分别得到 Pb 同位素待测液。利用 Neptune 型 MC-ICP-MS (Thermo Finnigan) 分别测得各样品中 Pb 同位素组成。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中 Tl 的污染状况

研究结果显示, 相对于我国大陆沉积物 Tl 的丰度(0.55 mg/kg)、浅海沉积物 Tl 的丰度(0.30 mg/kg)、黄河沉积物 Tl 的丰度(0.45 mg/kg)、长江沉积物 Tl 的丰度(0.49 mg/kg)、黄土 Tl 的丰度(0.22 mg/kg)和土壤 Tl 的背景值(0.58 mg/kg)而言, 研究区域整条河流从毗邻矿山的上游、到市中心的中游以及进入西江的下游都呈现出明显的 Tl 污染现象, Tl 含量为 1.30~17.31 mg/kg。即使是进入西江入口附近, 在大量西江水体的稀释作用下, 沉积物中 Tl 的含量仍然高达我国浅海沉积物背景值的三倍。距离含铊

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 41203002;41303007;41273100;41573008); 广东省自然科学基金(2014A030313527; 2015A030313512); 广州市教育局项目(1201431072); 广州市教育局协同创新重大项目(13XT02); 国家环境保护部公益性行业科研专项项目(201509051)资助的成果。

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘恋。

作者简介: 刘娟, 女, 1982 年生, 博士, 助理研究员, 环境科学专业。Email: liujuan858585@163.com。

黄铁矿矿区 2~15km 处, 出现最严重的沉积物 Tl 污染带, Tl 含量为 8.98~17.31 mg/kg。在距矿区 20km 左右所采集的沉积物中 Tl 含量仍高达 5mg/kg 以上。前期对该河流表层水体的分析表明, 除矿区附近 2~4km 内 Tl 的浓度有异常值外, Tl 在这些河水中的浓度并不高, 为 0.01~0.10 $\mu\text{g/L}$, 均低于或接近于我国饮用水的最大允许浓度值。但 Tl 在这些沉积物中却呈现出较高的富集。

2.2 沉积物中 Tl 污染的源解析

不同沉积物中 Pb 同位素组成表现出明显的差异 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1594 - 1.1978$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.0546 - 2.1208$)。矿石原料中 Pb 同位素组成特征 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1539$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1263$) 与前人报道的基本一致 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1604 - 1.1608$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1163 - 2.1128$) (张乾等, 1993)。硫酸厂不同废渣 Pb 同位素组成与硫铁矿矿石的也较为相似 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1569 - 1.1575$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1215 - 2.1222$)。沉积物 Pb 同位素组成表现出明显的二端元混合特征, 且其中 Tl 元素与 Pb 元素含

量也存在显著的正相关。由二端元混合模型计算可得出沉积物中 20%~99% 的 Tl 污染来自于硫铁矿的开采利用。

参 考 文 献 / References

- 张宝贵, 张忠, 胡静等. 2009. 铊, 铊中毒及铊在生态系中迁移径迹[J]. 地球与环境, 37(2): 131~135.
- 张乾, 张宝贵, 曹裕波, 潘家永, 曾天育, 郝淑芝. 1993. 粤西大降坪黄铁矿床硫、铅同位素组成初步研究[J]. 地质学报, 67(3): 232~243.
- Environmental Protection Agency (EPA). Consumer Fact Sheet on: Thallium. [EB/OL]. <http://www.epa.gov/safewater/pdfs/factsheets/ioc/thallium.pdf>, 2009-12-09.
- Nriagu J. Thallium in the Environment [M]. New York: Wiley-Interscience Publication, 1998.
- Xiao T F, Yang F, Li SH, et al. 2012. Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective [J]. The Science of the Total Environment, 421~422: 51~58.