

# 北江表层沉积物中锡分布特征及污染评价

高博<sup>1,2</sup>, 周怀东<sup>1</sup>, 梁细荣<sup>3</sup>, 涂湘林<sup>3</sup>

(1. 中国水利水电科学研究院 水环境研究所 北京 100038;

2. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广东 广州 510640;

3. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室 广东 广州 510640)

**摘要:** 为了解珠江水系北江流域表层沉积物中锡的污染特征,对北江 19 个采样点表层沉积物中的重金属含量进行了测定,在此基础上,采用地积累指数法对沉积物中锡污染进行了评价。结果表明:北江沉积物中锡的浓度范围为 7.38 ~ 496.90 mg/kg,平均值为 85.6mg/kg。地积累指数法评价表明,电子垃圾的处理以及采矿冶金企业的生产对北江流域的环境造成了严重的生态危害,北江河段沉积物已达到了较高的锡污染水平。

**关键词:** 北江; 锡污染; 表层沉积物; 赋存形态

**中图分类号:** X824 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9235(2012)05-0026-03

北江位于广东省北部,流域集水面积 38 363 km<sup>2</sup>,是粤北地区和部分珠江三角洲地区主要供水来源以及后备供水水源地。然而,由于长期受到其上游粤北地区采矿活动以及金属冶炼活动的影响,近年来北江流域重金属污染问题日益严重,已给当地经济发展和居民生活带来严重影响。国内已有学者对北江中上游流域沉积物中金属元素污染状况进行了评价<sup>[1-2]</sup>,然而,对北江沉积物中锡的污染现状及其评价还未见报道。这主要是由于:一方面,锡是一个典型的分散元素,在地壳中分布虽广,但含量甚低,用途不如其它金属(非金属)元素那样广泛;另一方面,锡的毒性及其潜在的环境危害长期以来未引起人们足够的重视。事实上,锡与其它金属一样会在水体沉积物中富集,不仅可通过多种途径对水生生物致毒致害,还可能重新释放出来成为二次污染源并造成潜在的生物毒性风险。事实上,水体沉积物作为水环境中重金属的主要蓄积库,它可以反映河流受重金属污染的状况<sup>[3]</sup>。因此,河流沉积物中锡的含量分布、迁移、富集以及潜在生态危害不应被研究者所忽视。研究选取珠江水系北江流域为研究区域,采用电感耦合等离子体质谱仪测定了沉积物中锡的含量,然后应用地积累指数法对北江表层沉积物中锡污染状况进行了评估。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品采集与制备

2006年3月,在珠江水系北江流域分别采集了从北江韶关至清远段的 19 个表层沉积物(0 ~ 10 cm)样品,采样点的布设一般选择在厂矿企业或人口较密集的村镇,具体采样布点见图 1。其中,北江干流采样点 13 个,站位包括:韶冶排放口上游、孟洲坝下、白沙、高桥、沙口镇、英德二桥、连江口、黎溪、碧溪、飞来峡、飞峡、七星岗和石角镇。支流采样点 6 个,

分别为:武江、浈江、马坝河、灞江、滨江和龙塘河。此外还采集了韶关冶炼厂排放口的样品。样品采集后,用聚乙烯样品袋包装,封口并标记后带回实验室,于 60℃ 干燥箱内烘干,并研磨过 200 目尼龙筛,保存备用。



图 1 北江水体沉积物采样点分布示意图

收稿日期: 2012-10-09

作者简介: 高博,男,河南鹤壁人,主要从事重大水利工程环境效应以及水环境中衡量有毒重金属污染物环境行为方面的研究。

## 1.2 样品测试

所有化学处理过程均在中国科学院广州地球化学研究所同位素超净化学实验室(100级)进行。样品的化学消解主要是参考刘颖等<sup>[4]</sup>的方法。所有实验用水由 Milli-Q 高纯水发生器制得( $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。HCl 在超洁净岩石化学实验室经由优级纯 HCl 等温吸收纯化得到。HNO<sub>3</sub> 在超洁净岩石化学实验室由优级纯 HNO<sub>3</sub> 经石英蒸馏器亚沸蒸馏得到。

沉积物样品的预处理及锡含量的测定:称取样品 10~400 mg,置于容量为 10 mL 的聚四氟乙烯消解罐中。然后加入 2 mL HNO<sub>3</sub> 和 0.2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,超声 1 h 后在电热盘上在 60℃ 保温 24 h。蒸干样品,加入 2 mL 6 mol·L<sup>-1</sup>的 HNO<sub>3</sub>,超声 1 h 后保温过夜,然后加入 2 mL HF 放在电热盘上,再于 60℃ 保温 24 h。蒸干样品,加入 1 mL 6 mol·L<sup>-1</sup>的 HNO<sub>3</sub> 和 1 mL HF 后,放入高压釜中在 190℃ 消解 48 h。此消解程序可以保证沉积物样品完全消解并得到澄清的溶液。稀释后,加入内标,采用等离子体电感耦合质谱(ICP-MS, Perkin-Elmer, Elan 6000)测定样品中锡的含量。

质量控制:在分析北江的沉积物的同时,我们采用相同的分析程序分析了沉积物标准物质 GBW07312 (GSD-12) (中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供) 铊的含量,以便检验和控制分析数据的质量。结果表明,标准物质中锡的测定值与标准值吻合,相对标准偏差(RSD) 低于 10%。

## 1.3 评价方法

本研究采用地积累指数法(Index of Geoaccumulation,  $I_{geo}$ )<sup>[5]</sup>对锡的污染水平进行评价。对于水体沉积物中重金属污染评价的方法有很多种,德国学者 Muller 1979 年提出的地积累指数法是最为广泛的应用方法之一。地积累指数是利用某一种重金属的总含量与地球化学背景值的关系来确定重金属的污染程度的定量指标。该法比较直观的反映了外源重金属在沉积物中的富集程度,数据具有较高的可比性。其计算公式如下:

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left( \frac{C_i}{1.5B_i} \right)$$

式中  $C_i$ ——沉积物中某一重金属的实测含量;  $B_i$ ——参比值,即当地母岩中该元素的地球化学背景值,目前各国学者对背景值的选择各不相同,为了更好地反映北江流域锡污染的情况,本研究以中国大陆沉积物背景值为参比值;常数 1.5 是考虑到造岩运动可能引起的背景值变动而取的系数。

根据  $I_{geo}$  值的计算结果进行评价,重金属的污染程度共分为 7 级(0~6 级),  $I_{geo}$  值与污染程度的具体对应关系见表 1。

表 1 地积累指数与污染程度分级

$I_{geo}$	$\leq 0$	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	$>5$
级数	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	无~中度	中度	中~强度	强度	强~极强	极强

## 2 结果与讨论

### 2.1 北江表层沉积物中锡的含量

北江流域中上游干流及主要支流各采样点沉积物中锡的含量统计结果见表 2。由表 2 可知,北江表层沉积物中锡的含量范围为 7.38~496.90 mg/kg,最高值与最低值相差很大,所有采样点的含锡量均高于中国大陆沉积物背景(4.1 mg/kg)<sup>[6]</sup>。北江沉积物中锡浓度的均值为 85.6 mg/kg,与 1998 年的报道<sup>[7]</sup>相比,增长趋势相当明显(增加了 60 多倍),这可能与近年来粤北地区采矿业及有色冶金业的迅速发展密切相关。北江沉积物中锡含量的相对标准偏差较大(RSD 为 142.3%),说明北江沉积物样品中锡含量存在较大的差异性,这进一步说明了北江表层沉积物中较高的含锡量可能是由人为因素排放造成的。

表 2 北江表层沉积物中锡含量

项目	测定值
最低值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	7.38
最高值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	496.90
均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	85.6
相对标准偏差/%	142.3
北江(1998年) <sup>[7]</sup> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	1.4
中国大陆沉积物背景 <sup>[6]</sup> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	4.1
中国浅海沉积物 <sup>[8]</sup> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	3.0
长江沉积物 <sup>[8]</sup> /(mg·kg <sup>-1</sup> )	3.5

与国内外其它地区相比,北江干流沉积物中锡的平均含量(85.6 mg/kg)高于中国浅海沉积物中的锡的丰度(3.0 mg/kg)、黄河沉积物中锡的丰度(2.5 mg/kg),以及长江沉积物中锡的丰度(3.5 mg/kg)<sup>[8]</sup>。

### 2.2 北江表层沉积物中锡的分布特征

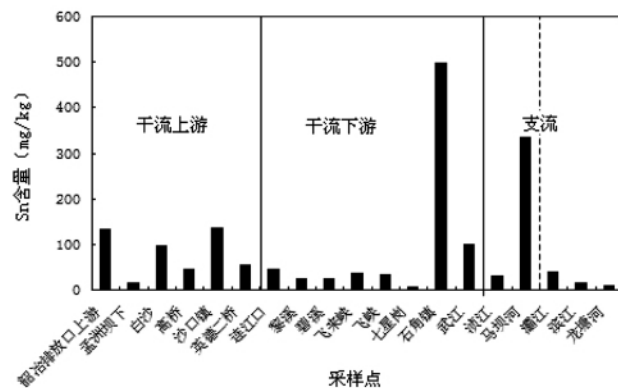


图 2 北江表层沉积物中锡的分布

北江流域各采样点沉积物中锡的具体含量分布如图 2 所示。以连江口采样点划分北江上下游分界点,可以发现,除石角镇外,北江上游(韶冶排放口上游到连江口)沉积物中锡的浓度普遍高于下游地区(黎溪至石角镇段),其原因可能是受到了上游韶关地区的采矿业以及冶炼工业的污染。另外,值得注意的是,北江干流七星岗采样点沉积物中锡的

含量最低,而其下游的石角镇采样点沉积物中的锡的浓度在所有采样点中最高,这说明在北江七星岗至石角镇之间存在向北江排放锡的污染源。事实上,清远石角镇是广东省一个重要的电子垃圾处理场所,其处理垃圾过程中所产生的废液以及废渣排放是导致石角镇附近沉积物中锡含量高的主要原因。对于北江支流各采样点沉积物中锡的浓度,马坝河采样点沉积物中锡含量明显高于其它采样点,这与其上游的大宝山地区的采矿活动有关。韶关大宝山矿区地处广东曲江、翁源两县交界处,是一座大型多金属硫化物伴生矿床。该矿区自20世纪70年代开采以来,所产生的大量含重金属污水直接排放到河水中,已造成该区域下游生态环境的严重恶化。大宝山采矿活动产生的废水经过曲江和马坝河流入北江。此外,从图2中还可以看到,北江上游的支流(马坝河、武江、灞江和浈江)采样点中的锡浓度高于北江下游(滨江和龙塘河)。

### 2.3 北江表层沉积物中锡污染程度评价

北江流域干流及其主要支流各采样点沉积物中锡的地积累指数分级计算结果见表3:

表3 北江表层沉积物锡污染地积累指数  $I_{geo}$  及分级

流域范围	采样点	$I_{geo}$	级数	污染程度
干流	韶冶排放口上游	5.13	6	极强
	孟洲坝下	2.10	3	中~强度
	白沙	4.70	5	强~极强
	高桥	3.59	4	强度
	沙口镇	5.18	6	极强
	白石窑坝	3.30	4	强度
	英德二桥	3.85	4	强度
	连江口	3.62	4	强度
	黎溪	2.73	3	中~强度
	碧溪	2.70	3	中~强度
支流	飞来峡	3.21	4	强度
	七星岗	0.98	1	无~中度
	石角镇	7.05	6	极强
	武江	4.64	5	强~极强
	浈江	3.05	4	强度
下游	马坝河	6.48	6	极强
	灞江	3.56	4	强度
	滨江	1.86	2	中度
龙塘河	1.35	2	中度	
平均值		3.64	4	强度

表3显示,所有采样点  $I_{geo}$  的变化范围为0.98~7.05,平均值为3.64,达到强度锡污染等级。北江流域各地区均受到了不同程度的锡污染,各采样点污染程度波动较大(污染级数介于1~6),但整体看来,无论是干流还是支流,上游锡污染的程度均超出下游,这也与前面表层沉积物中锡的含量分布相吻合。从单个采样点的  $I_{geo}$  来讲,石角镇最为严重,其污染程度达到了极强,说明石角镇电子垃圾处理活动是北江锡污染最大的污染源。其它采样点中,与石角镇同为6级极强污染程度的还有3个,分别为:韶冶排放口、沙口镇和马坝

河,这些采样点分别受到其临近地区韶关冶炼厂、大宝山矿区等采矿和冶金企业的影响,表明粤北地区矿产资源的开发利用是造成北江流域锡污染问题的另一个重要原因。所有采样点中,干流下游的七星岗受到的污染程度最轻,为无~中度,受污染程度较轻的区域还包括下游支流的龙塘河和滨江(污染程度均为中度)。

总之,地积累指数法显示,珠江水系北江河段沉积物已达到了较高的锡污染水平,电子垃圾的处理以及采矿冶金企业的生产对周围环境造成了严重的生态危害,应该引起人们足够的重视。

### 3 结语

a) 从各采样点沉积物中锡的浓度来看,珠江水系北江流域平均含锡量为85.6 mg/kg,明显高于中国大陆沉积物背景值,比1998年测定值增加了60多倍,说明北江流域存在锡的外来污染源。

b) 地积累指数分析显示,北江流域受到了比较严重的锡污染,平均  $I_{geo}$  值为3.64,污染级数为4,达到了强度污染等。其中石角镇、韶冶排放口、沙口镇和马坝河污染级数最高,污染等级达到极强。

c) 北江流域锡含量的分布显示干流上污染最严重的是石角镇,支流污染最严重的是马坝河。无论干流还是支流,上游的污染程度均高于下游。北江流域的锡污染问题可能与当地电子垃圾处理及矿产资源的冶炼开采活动密切相关。

d) 北江流域锡污染问题应引起人们的足够重视,建议有关部门加强对北江流域相关企业的监控,并采取相应的治理措施,以免锡污染问题进一步加重。

### 参考文献:

- [1] 徐振成,杨晓云,温勇,等. 北江中上游底泥重金属污染及其潜在生态危害评价[J]. 环境科学,2009,30(11): 3262-3268.
- [2] 高博,孙可,任明忠,等. 北江表层沉积物中铊污染的生态风险[J]. 生态环境,2008,17(2): 528-532.
- [3] Forstner U, Wittman G T W. Metal pollution in the aquatic environment [M]. Berlin: Springer-verlag, 1979, 110-192.
- [4] 刘颖,刘海臣,李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的40余种微量元素[J]. 地球化学,1996,25(6): 552-558.
- [5] Müller G. Heavy metals in sediments from the Rhein - changes since 1971 [J]. Umschau in Wissenschaft und Technik, 1979, 79: 778-783.
- [6] 迟清华,酈明才. 应用地球化学元素丰度数据手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [7] Zhang C, Wang L. Multi-element geochemistry of sediments from the Pearl River system, China [J]. Applied Geochemistry 2001, 16: 1251-1259.
- [8] 赵一阳,酈明才. 黄河、长江、中国浅海沉积物化学元素丰度比较[J]. 科学通报,1992: 1202-1204.

(责任编辑:杨钧文)