

某硫铁矿区废水池沉积物剖面中重金属化学形态分布和环境污染评价

钟桥辉^{1,2}, 王煜焯³, 任世兴³, 周玉婷³, 吴洋³, 殷美玲³, 韦旭东³, 白秀明³,
王津³, 张兆峰¹, 刘娟³

1. 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, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 广州大学 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006

摘要: 矿山开采是造成环境重金属污染的重要途径, 揭示重金属在污染区的富集特征及潜在生态效应对重金属污染防治有重要意义。以粤西某硫铁矿区废水池沉积物剖面为研究对象, 采用电感耦合等离子质谱仪和分级提取法分析底泥中 Tl、Cr、Ni、Co 与 Cd 总量和各化学形态的分布特征及生态风险, 并结合矿物组成分析阐明富集及迁移机制。结果表明: 底泥中 Cd 含量远超我国土壤背景值, 且 Cd 主要以弱酸可交换态的形式存在; Tl 含量同样远超我国土壤背景值, 以残余态的形式为主; Cr 和 Ni 含量均略高于我国土壤背景值, 也主要以残余态的形式存在; Co 含量小于我国土壤环境背景值, 具有较大的弱酸可交换态比例。综合富集因子法和风险评价指数分析, 底泥中 Cd 具有很强的环境潜在危害性; Tl 具有强的环境潜在危害性; Cr 和 Ni 具有中等程度的环境潜在危害性; Co 没有环境潜在的危害。硫铁矿区废水池底泥是重金属 (Cd、Tl、Ni 和 Cr) 重要的汇和潜在二次污染源。硫铁矿区废水池底泥中 Cd 和 Tl 高度富集, Ni 和 Cr 具有低—中等程度的富集, 废水池底泥的污染防治与资源回收同样值得思考关注。

关键词: 废水池底泥; 重金属; 分级提取; 环境污染评价

Speciation distribution and environmental pollution assessment of heavy metals in sediments from wastewater pond of a pyrite mine

ZHONG Qiaohui^{1,2}, WANG Yuxuan³, REN Shixing³, ZHOU Yuting³, WU Yang³, YIN Meiling³, WEI Xudong³,
BAI Xiuming³, WANG Jin³, ZHANG Zhaofeng¹, LIU Juan³

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Innovation Center and Key Laboratory of Waters Safety & Protection in the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

收稿日期: 2019-08-06; 录用日期: 2019-11-25; 网络出版: 2019-12-10

Received Date: 2019-08-06; Accepted Date: 2019-11-25; Online first: 2019-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41573008, 41873015); 广东省自然科学基金项目 (2017A030313247); 广州大学青年拔尖人才项目 (BJ201709); 第 17 届“挑战杯”全国大学生课外学术科技作品竞赛

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41573008, 41873015); Natural Science Foundation of Guangdong Province (2017A030313247); Guangzhou University Youth Talents Project (BJ201709); 17th “Challenge Cup” Technological Innovation Competition

通信作者: 刘娟, E-mail: liujuan858585@163.com

Corresponding Author: LIU Juan, E-mail: liujuan858585@163.com

引用格式: 钟桥辉, 王煜焯, 任世兴, 等. 2020. 某硫铁矿区废水池沉积物剖面中重金属化学形态分布和环境污染评价 [J]. 地球环境学报, 11(5): 524–535.

Citation: Zhong Q H, Wang Y X, Ren S X, et al. 2020. Speciation distribution and environmental pollution assessment of heavy metals in sediments from wastewater pond of a pyrite mine [J]. *Journal of Earth Environment*, 11(5): 524–535.

Abstract: Background, aim, and scope Mining/smelting is one of the important anthropogenic activities leading to heavy metal pollution in the environment. It is critical to investigate the enrichment characteristics and potential ecological effects of heavy metals in polluted areas for the prevention and control of pollution. In a pyrite mining area in western Guangdong, the wastewater produced by the separation and cleaning process of pyrite was discharged into a wastewater pond along a ditch. When the pond was full, the water overflowed into the stream, merged into Nanshan River, and finally entered Xijiang River. Herein, the contents, the main mineral composition and chemical fractionation of heavy metals in a sediment profile from the pyrite wastewater pond were studied. **Materials and methods** A sediment core with a total length of 30 cm was taken using a column sampler (6 cm in diameter) from the wastewater pond in the pyrite area. The sediment core was divided into 0—2 cm, 2—4 cm, 4—18 cm, 18—24 cm and 24—30 cm, respectively, depending on the color distinction. The sediment samples were air-dried to a constant weight. The dried sediment samples were ground in an agate mortar and sieved to obtain <2 mm fractions, then well homogenized for further analysis. The main elements in the sediment samples were tested by X-ray fluorescence. The samples were characterized by semi-quantitative X-ray diffraction for analyzing mineralogical compositions. To determine the total heavy metal contents, the sediment samples were digested using a mixture of concentrated HNO₃, HF, and HClO₄ on a hotplate at 150°C. The chemical fractionation of heavy metals were analyzed using sequential extraction IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements). All the samples were finally measured with high precision inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Perkin-Elmer, Elan 6000). **Results** The X-ray diffraction results showed that the bulk mineralogy of the sediments was dominated by quartz, muscovite, kaolinite and iron oxides (such as goethite, magnetite), with minor amounts of manganese oxide (e.g. manganese dioxide, iron manganate), pyrite, calcite and dipotassium chromate. The X-ray fluorescence results showed that the main elements in the sediment were Si and Fe, accounting for up to 85%. The variation range of Al and total S content was 2.05%—4.60% and 2.82%—8.13%, respectively. In the sediment profile, the Cd content in the sediment far exceeded the background value of the Chinese soil (BVCS), and the major part of Cd was generally presented in the weak acid exchangeable fraction. The Tl content also far outweighed the BVCS, but it was mainly contained in the residual fraction. Both Cr and Ni contents were slightly higher than the BVCS, and primarily contained in the residual fraction. The Co content was generally lower than the BVCS, and dominantly presented in weak acid exchangeable fraction. **Discussion** In the sediment profile, the Cd content reached the level of extremely serious environmental pollution, and most of them existed in the weak acid exchangeable fraction, showing strong environmental potential hazard. The mobile fraction of Tl in the sediment profile was relatively small, but an obvious enrichment of Tl was found for depth profiles. Therefore, the Tl in the sediment profile still had strong environmental potential hazard. Cr and Ni were contaminated from moderate to severe levels; considering that their mobile fractions were relatively small, there was moderate environmental potential hazard for these two metals. While the Co content was significantly smaller than the BVCS, the metal had no potential environmental hazard. **Conclusions** Tl, Cd, Cr and Ni were obviously enriched in the sludge of the wastewater pond in the pyrite mine area, showing various heavy metal pollution characteristics. Based on the comprehensive risk assessment code, Cd and Tl were in the status of serious environmental pollution, and Cr and Ni were considered moderate environmental pollution, while Co had no environmental pollution risk. **Recommendations and perspectives** The sediments in the pyrite mine wastewater pond are a sink of heavy metals (typical of Cd, Tl, Ni and Cr) and also an important secondary source of pollution. The pollution prevention and resource recovery of the sediments in the wastewater pond are also worthy of consideration.

Key words: wastewater pond sediment; heavy metal; fractional extraction; environmental pollution assessment

采矿活动是环境中重金属污染的重要来源。通过矿业活动,大量富含在固体废物和酸性废水的重金属元素进入环境后,将在水系、土壤、大气、动植物甚至人体中迁移富集,带来环境生态危害(许伟等,2013)。如彭景权等(2010)采用连续提取法对黔西南滥木厂 T1 矿区河流沉积物分析表明,沉积物中 Cd、Tl、Hg 和 As 总含量高,且 Cd 和 Tl 的环境有效态含量占比高,采矿活动导致附近河流的沉积物具有很大的重金属环境潜在危害性。对某硫铁矿区典型冲积土剖面的土样分析发现,整个冲积土剖面呈现 Tl 显著的污染富集,表明 Tl 在土壤中有向下迁移的趋势,甚至可能影响地下水(刘娟等,2013)。

重金属元素总量是评估其地球化学行为和环境生态危害的主要指标,但也要考虑重金属元素在环境中的流动性、生物可利用性和潜在毒性等。这些特性不止取决于元素总含量,还取决于元素化学形态(Rauret et al, 2000; Rao et al, 2008; Liu et al, 2016)。环境中重金属元素的化学形态不同,其活动性和生物可利用性及其生态环境的潜在危害性不同。矿区的废水池沉积物是重金属结合的重要载体,重金属以不同的化学形态存在于水体沉积物中。矿产资源开采引起的环境重金属污染是一直存在的突出问题,分析矿区沉积物的重金属含量和化学赋存形态具有重要意义。本研究对粤西某硫铁矿区洗矿池底泥沉积剖面的 Tl、Cd、Cr、Co 和 Ni 的总量和化学形态进行分析,评估洗矿池中底泥沉积物的重金属污染状况以及潜在的迁移性,从而评估矿产开采场内废水池的重金属可能对环境造成的潜在危害,为矿山开发的环境保护提供基础数据和理论依据。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

粤西某硫铁矿区属于亚热带季风气候,高温多雨,年均气温 21.5℃,雨季集中在春夏季节,年降雨量达 1700 mm,多年降水平均 pH 值偏酸性(pH=4.89)(李祥平等,2011),地表岩石风化作用强。硫铁矿区矿产资源丰富,总量 2 亿多吨,该硫铁矿矿床中具有相对简单的矿石矿物组成,主要可利用矿物为黄铁矿,还有少量方铅矿、闪锌矿等(宋世明,2011)。自 1988 年粤西某硫铁矿区正式采矿以来,该矿区年生产硫铁矿的原矿年产量达 300 万 t,由于矿体赋存浅(约 20 m),

主要方式为露天开采(唐志华,2016)。

该硫铁矿区的废水池用水泥和砖块修砌而成,主要目的是沉积洗矿和选矿过程产生的矿物颗粒。废水池面积约 20 m²,废水池中的底泥沉积层厚约 30 cm,池高约 1 m,废水池容积约 20 m³。开采的硫铁矿经分选和清洗,产生的废水和矿物颗粒等沿沟渠流入废水池中,废水流入速度约 0.5 m·s⁻¹。当池水积满后,废水排入下游的溪流,排放速度约 0.3 m·s⁻¹。一般地,废水池为满水状态,废水流入量和排放量相近,大约为 20 m³·h⁻¹。选矿和洗矿废水用水量大,排放多,在废水池中的停留时间约 1 h。废水排入下游溪流,汇入南山河,最后进入西江。

1.2 样品采集和分析方法

在硫铁矿区的废水池中,用柱状采样器(直径 6 cm)采集了 1 个总长 30 cm 的底泥沉积物柱状样品,底泥剖面柱的沉积物按颜色差异可分为 0—2 cm、2—4 cm、4—18 cm、18—24 cm 和 24—30 cm 的 5 个区间,储存在聚乙烯塑料袋中。另外,用聚丙烯塑料瓶在废水池的入水口和废水池排放口位置分别采集水样。现场测定废水池水体呈强酸性,pH 为 2—3,废水池入口水体的 pH 约为 3,排放口废水的 pH 约为 4。底泥沉积物在室温条件下自然风干,用研钵研磨后过 200 目筛,供分析使用。废水样品经 0.22 μm 的滤膜过滤去除悬浮颗粒物后,加硝酸消解再进行分析测试。底泥中主量元素采用 X 射线荧光(XRF)测试;而底泥的重金属(Tl、Cd、Cr、Co 和 Ni)经硝酸-氢氟酸-盐酸混合消解后再测试。底泥的主要矿物相由 XPert Pro diffractometer 进行 X 射线衍射(XRD)分析(扫描速度为 0.02°·(150 s)⁻¹,扫描范围为 5°—90°)。采用标准 IRMM(Institute for Reference Materials and Measurements, 欧洲参考物质和测量方法研究所)对底泥的 Tl、Cd、Cr、Co 和 Ni 的化学形态进行分析测定。修改的 IRMM 分级提取法步骤如表 1 所示。详细的分级提取实验步骤可以参考 Liu et al(2016)和 Rauret et al(2000)。所有样品都使用高精度电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Perkin-Elmer Elan 6000)测定。

在实验过程的质量控制方面,沉积物样品和沉积物标准物质 GBW07311(GSD-11)采用了相同的实验处理步骤,用于评估和控制实验样品数据的准确性。样品的浓度分析结果和标样参考值

相似,相对标准偏差小于5%。修改的IRMM分级提取法实验中,Tl、Cd、Cr、Co和Ni的回收率均为90%—105%(回收率=(F1+F2+F3+F4)/Total×100)。

1.3 数据处理

文中原始数据以Excel进行记录及整理,以Excel 2013、Origin 8.0制作相关图表。对于XRD

的半定量分析,使用配备JCPDS PDF-2数据库的Philips X'Pert HighScore软件测量积分面积,确定峰强度。采用SPSS Statistics 19.0对底泥剖面的重金属元素含量进行相关性分析。利用富集因子法(Enrichment factor)和风险评价指数(Risk assessment code)两种方法对矿池底泥沉积物中重金属进行环境污染评价。

表1 修改的IRMM分级提取法
Tab.1 Modified IRMM sequential extraction procedure

步骤和代码 Steps and code	化学形态 Chemical fraction	主要存在的目标物相 Nominal target phases	化学试剂和实验条件 Chemical reagents and conditions
F1	弱酸可交换态 Weak acid exchangeable	由可溶性和可交换的阳离子和碳酸盐组成 Consisting in soluble and exchangeable cations, and carbonates	称取0.5 g样品至离心管,加入20 mL 0.11 mol·L ⁻¹ CH ₃ COOH (pH=3),室温下震荡16 h。 Sample of 0.5 g digested with 20 mL 0.11 mol·L ⁻¹ CH ₃ COOH (pH=3) for 16 h with continuous agitation at room temperature. 步骤1残渣中加入20 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl (pH=1.5),室温下震荡16 h。
F2	可还原态 Reducible	主要与Fe-Mn(氧)氢氧化物结合 Bound to Fe-Mn (oxy)hydroxides	Residue from step 1 leached with 20 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl (pH=1.5) for 16 h with continuous agitation at room temperature. 步骤2残渣中,两次加入10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ ,在85℃下消解2 h,偶尔搅拌至近干,加入25 mL CH ₃ COONH ₄ (1 mol·L ⁻¹),室温下震荡16 h。
F3	可氧化态 Oxidizable	主要与有机物或硫化物结合 Bound to organic matter and sulfides	Digesting the residue from step 2 twice with 10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ at 85℃ for 2 h with occasional agitation until almost dryness followed by 16 h continuous agitation of the cake by 25 mL of CH ₃ COONH ₄ (1 mol·L ⁻¹) at room temperature.
F4	残余态 Residual	主要与硅酸盐或结晶铁氧化物结合 Bound to silicates or crystalline iron oxides	步骤3的残渣,加入盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸消解。 Digestion by HNO ₃ -HF-HClO ₄ (same procedure as for total digestion)

2 结果与分析

2.1 底泥中的矿物组成

底泥剖面不同深度沉积物的主要矿物相如表2所示。底泥的主要矿物为石英和白云母,还存在较多的黏土矿物(如高岭石、伊利石)、铁氧化物(如针铁矿、磁铁矿)、锰氧化物(如二氧化锰、锰酸铁)和黄铁矿等。黏土矿物是良好的重金属吸附剂,因此能显著影响底泥中金属迁移(万丽娟等,2015)。0—18 cm的沉积层含有较多的高岭石,而伊利石为18—24 cm沉积层的重要矿物。针铁矿表面基团能与金属离子发生螯合反应,而将金属离子牢牢吸附在其表面(刘文莉等,2018)。0—24 cm的沉积层中,针铁矿有较高含量。在18—30 cm沉积层中发现了黄铁矿。Chen et al (2013)发现Tl主要赋存于黄铁矿中。同时

在底泥中也发现了含Cr、Ni的矿物,如铬酸二钾和硫酸镍矿物。因此,废水池底泥不同深度沉积物的矿物组成差异,将影响重金属含量和化学形态的分布特征。

2.2 底泥中的元素含量

底泥剖面中主量元素的含量如表3所示。整个剖面沉积物含有较多的Si和Fe,占比高达85%,说明硫铁矿开采产生的废水携带着大量的Fe化合物和硅酸盐矿物,且0—4 cm的沉积层含有较多的铁氧化物。总的S含量介于2.05%—4.60%,且其在4—30 cm沉积层中的含量高于0—4 cm的沉积层,表明在4—30 cm的沉积层含有较多的硫化物和硫酸盐矿物。Al含量介于2.82%—8.13%,主要存在于白云母和次生铝硅酸盐矿物(如高岭石、伊利石)中(表2)。

表 2 废水池底泥中主要矿物相
Tab.2 Major mineralogy of sediments in the wastewater pond

矿物 Mineral	化学式 Formula	沉积物 Sediment sample				
		0—2 cm	2—4 cm	4—18 cm	18—24 cm	24—30 cm
石英 Quartz	SiO ₂	****	****	****	****	****
白云母 Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	****	**	****	***	****
伊利石 Illite	KAl ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃				***	
针铁矿 Goethite	FeO(OH)	*	***	*	*	
高岭石 Kaolinite	Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈	***	***	**		
方解石 Calcite	CaCO ₃	*			**	
石膏 Gypsum	Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂	*				
二氧化锰 Manganese dioxide	MnO ₂	*				*
黄铁矿 Pyrite	FeS ₂			**	**	*
铬酸二钾 Potassium chromate	K ₂ CrO ₄	*		*	*	*
镍橄榄石 Liebenbergite	Ni _{1.66} Mg _{0.34} (SiO ₄)	**				
锰酸铁 Iron manganite	FeMnO ₃		*		*	
磁铁矿 Magnetite	Fe ₃ O ₄			*		*
硫酸镍 Nickel sulfate	NiSO ₄ ·6H ₂ O		**			
斜磷锰矿 Stewartite	MnFe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O		***			
硅酸钙 Wollastonite	CaSiO ₃					***
三斜闪石 Aenigmatite	Na ₂ Fe ₅ TiSi ₆ O ₂₀					**

****: 成分含量 (c) > 50%, ****: 20% < c ≤ 50%, ***: 10% < c ≤ 20%, **: 5% < c ≤ 10%, *: 1% < c ≤ 5%。
****: component (c) > 50%, ****: 20% < c ≤ 50%, ***: 10% < c ≤ 20%, **: 5% < c ≤ 10%, *: 1% < c ≤ 5%。

表 3 废水池底泥沉积物的主要元素含量 (质量分数)
Tab.3 Contents of major elements of sediments in the wastewater pond

沉积物 Sediment	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	CaO/%	Fe ₂ O ₃ /%	MnO/%	TiO ₂ /%	K ₂ O/%	MgO/%	P ₂ O ₅ /%	S/%
0—2 cm	32.69	8.13	0.41	53.71	0.20	0.39	1.79	1.17	0.17	2.10
2—4 cm	35.27	2.82	0.11	58.34	0.16	0.15	0.79	0.62	0.24	2.05
4—18 cm	56.16	6.73	0.18	29.63	0.10	0.53	2.23	0.22	0.18	3.03
18—24 cm	51.22	4.30	0.69	42.31	0.11	0.30	1.08	0.45	0.22	4.60
24—30 cm	61.83	4.96	0.09	24.16	0.10	0.43	1.84	0.18	0.15	4.51

废水池入口水样的 Tl、Cr、Ni、Co 和 Cd 含量分别为 6.33 mg·kg⁻¹、16.90 mg·kg⁻¹、31.51 mg·kg⁻¹、5.42 mg·kg⁻¹ 和 8.50 mg·kg⁻¹，废水池排放口水样的 Tl、Cr、Ni、Co 和 Cd 含量分别为 3.51 mg·kg⁻¹、3.21 mg·kg⁻¹、25.87 mg·kg⁻¹、3.98 mg·kg⁻¹ 和 4.71 mg·kg⁻¹。废水中溶解态的重金属离子可通过复杂的交换、絮凝和络合沉淀等过程进入底泥中。底泥剖面中沉积物的 Tl、Cr、Ni、Co 和 Cd 含量如表 4 所示。废水池底泥中 Tl 的含量范围是 16.55—36.60 mg·kg⁻¹，均值 26.76 mg·kg⁻¹，含量是我国土壤元素 Tl 背景值的 24—54 倍，表明底泥中 Tl 显著富集。Cr 的含量范围是 44.34—93.72 mg·kg⁻¹，均值 61.0 mg·kg⁻¹，含量是我国土壤元素 Cr 背景值的 0.88—1.86 倍，但在农用地土

壤污染 Cr 风险值范围内。底泥中 Ni 含量的范围是 19.23—31.54 mg·kg⁻¹，均值 24.57 mg·kg⁻¹，含量是我国土壤元素 Ni 背景值的 1.34—2.19 倍，小于农用地土壤污染 Ni 风险值；底泥沉积物中 Cr 和 Ni 含量都在农用地土壤污染风险值标准内，稍大于我国土壤背景值，说明潜在的环境污染风险较小。Co 的浓度范围是 0.50—2.21 mg·kg⁻¹，均值 1.83 mg·kg⁻¹，小于我国土壤背景值，说明底泥里没有 Co 富集，不存在环境污染的风险；Cd 的浓度范围是 8.38—23.18 mg·kg⁻¹，均值 13.03 mg·kg⁻¹，含量是我国土壤元素背景值的 139.67—386.33 倍，是农用地土壤污染 Cd 风险值的 27.93—77.27 倍，表明 Cd 在底泥中富集程度极高，具有很高的环境污染风险。

表4 废水池底泥沉积物的重金属含量
Tab.4 Heavy metal content in sediments of wastewater ponds

元素 Metal	范围 Range/(mg·kg ⁻¹)	中位数 Median/(mg·kg ⁻¹)	平均数 Average/(mg·kg ⁻¹)	我国土壤背景值 ^a Chinese soil background /(mg·kg ⁻¹)	地壳丰度 ^b Crust abundance /(mg·kg ⁻¹)	农用地土壤污染风险值 (pH≤5.5) ^c Soil contamination risk value of agricultural land
Tl	16.55—36.60	26.76	26.88	0.68	0.85	—
Cd	8.38—23.18	12.63	13.03	0.06	0.15	0.30
Cr	44.34—93.72	52.13	60.01	50.50	102.00	250.00
Ni	19.23—31.54	26.19	24.57	14.40	84.00	60.00
Co	0.50—2.21	1.83	1.52	7.00	25.00	—

a: 中国环境监测总站(1990); b: Lide(2005); c: 生态环境部和国家市场监督管理总局(2018)。

a: China National Environmental Monitoring Center(1990); b: Lide(2005); c: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China and State Administration for Market Regulation(2018).

废水池底泥沉积物剖面 Tl、Ni、Cd、Co 和 Cr 含量随深度变化如图 1 所示。在 0—4 cm 的沉积层, 随着深度增大, Tl、Ni、Cd、Co 和 Cr 的含量均有升高的趋势, 可能因为 0—2 cm 沉积层为酸性水体 - 沉积物接触面, 容易发生离子交换和溶解, 沉积相的阳离子容易被交换出来, 而 2—4 cm 的沉积层具有高岭石和铁氧化物(如针铁矿、斜磷锰矿)等矿物, 能吸附和共沉淀较多的 Tl、Ni、Cd、Co 和 Cr 等重金属。4 cm 以下的沉积剖面中, Tl 和 Ni 具有很相似的垂直分布趋势, 4—24 cm, Tl 和 Ni 含量呈现缓慢降低趋势, 表层底泥 Tl 和 Ni 的富集程度较高。但在 24—30 cm 沉积层, Tl 和 Ni 含量有明显升高趋势, 可能受 Tl 和 Ni 垂直向下淋滤迁移影响。另外, 24—30 cm 沉积层中存在富

集 Tl 的黄铁矿, 这可能也是 Tl 含量明显升高的原因。在 4—24 cm, Co 和 Tl、Ni 具有相同的垂直变化趋势, 在 24—30 cm, Co 含量具有升高的趋势。随底泥深度变化, Cd 含量呈先升高再降低的变化趋势, Cd 含量在 0—4 cm 先升高, 而在 4—30 cm 逐渐降低。与 Cd 的垂直分布趋势类似, Cr 在沉积剖面呈现先上升再下降的变化趋势, Cr 含量在 0—18 cm 逐渐升高, 在 18—30 cm 不断降低, 在较深层底泥中(18 cm)处出现了峰值, 远高于其他层位的含量。废水池底泥浸泡在强酸性水体中(pH 为 2—3), Cr 容易被针铁矿吸附沉淀(陈莹等, 2018)。在 0—18 cm 沉积层, 针铁矿较多, 底泥中的 Cr 含量不断增大, 在 18 cm 层位还存在磁铁矿、铬酸二钾矿物, 因此呈现最大的 Cr 含量特征。

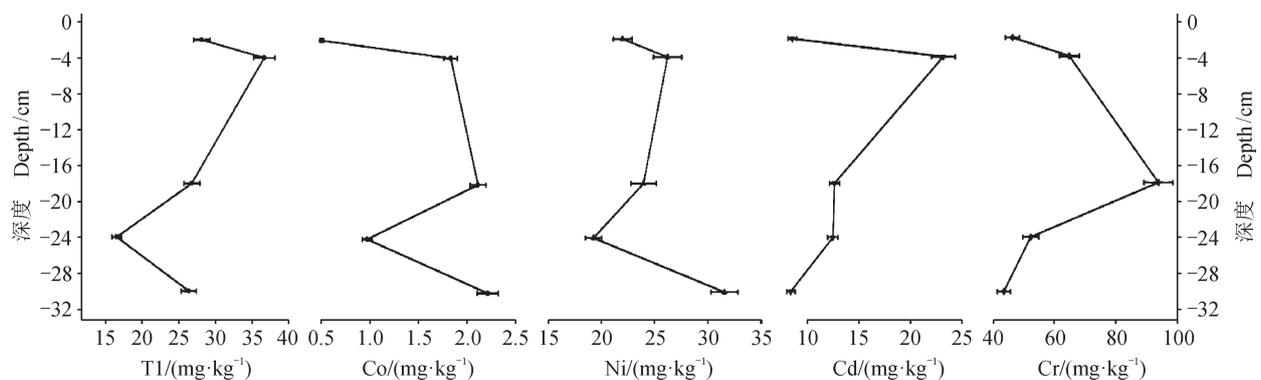


图1 重金属元素含量随底泥深度变化

Fig.1 Heavy metal element content varies with sediment depth

2.3 底泥中 Tl、Cr、Ni、Co 和 Cd 的化学形态

按照修改的 IRMM 连续提取法流程, 可分别连续提取沉积物中重金属的不同化学形态, 包括弱酸可交换态、可还原态、可氧化态和残余态。沉

积物中重金属的可移动性和生物可利用性主要受它们的结合形式(化学形态)控制, 其化学形态的可移动性和生物可利用性顺序为: 弱酸可交换态 > 可还原态 > 可氧化态 > 残余态 (Zimmerman

and Weindorf, 2010; Sungur et al, 2014)。弱酸可交换态迁移性很强,且极易被动植物体吸收利用。可还原态为结合在弱晶质铁或锰氧化物及氢氧化物表面的部分,铁锰(氢)氧化物容易发生还原反应,对环境的氧化还原电位变化较为敏感,且容易在酸性条件下发生迁移。可氧化态为与有机质或硫化物相结合的部分,易被环境中的氧化物质(如硝酸、高价金属离子、氧气等)氧化而发生迁移转化。残余态为与硅酸盐或结晶铁氧化物结合的部分,性质较稳定,在自然环境条件下难以释放到环境介质中,可以长期较稳定地存在于沉积物中,不易迁移(汪玉娟等,2009)。此外,沉积物中重金属元素的化学形态包括弱酸可交换态、可还原态和可氧化态,又统称为可移动态,相对残余态具有更大的可迁移性和生物可利用性(Wang et al, 2019)。

底泥中不同化学形态的 Tl、Cr、Ni、Co 和 Cd 的百分比分布如图 2 所示。底泥剖面中 Tl 的酸可交换态含量在 $0.12\text{—}0.88\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,弱酸可交换态的占比为 $0.46\%\text{—}5.32\%$,说明底泥剖面中可交换的 Tl 或碳酸盐类结合的 Tl 含量很少,这可能是由于在强酸性条件(pH 为 2—3),且 SO_4^{2-}

浓度较高的环境条件下,酸可交换态 Tl 容易被释放。在 0—4 cm 的沉积层中 Tl 的可还原态约占 $12\%\text{—}15\%$,而 4—30 cm 的沉积层中 Tl 的可还原态的仅约占 $4.86\%\text{—}7.91\%$ 。根据 XRD 分析,0—4 cm 的底泥沉积层中,有针铁矿、二氧化锰和斜磷锰矿(表 2)以及更多铁氧化物(表 3),而 4—30 cm 的沉积层有黄铁矿和少量的针铁矿、二氧化锰等。因此相对 4—30 cm,0—4 cm 沉积层的弱晶质含铁或锰氧化物能吸附较多的 Tl。底泥剖面中,24—30 cm 层位的可氧化态 Tl 的占比为 $10.21\%\text{—}35.33\%$,而在 0—24 cm 的沉积层该值小于 6.67% ,这与 24—30 cm 的底泥中存在硫铁矿有关,金属硫化物能吸附或者与 Tl 发生共沉淀作用(Audry et al, 2010)。在 0—24 cm 的底泥中,硫铁矿颗粒在硫化细菌作用下, S^{2-} 容易被氧化为 SO_4^{2-} ,这可能是 0—24 cm 底泥中 Tl 的可氧化态百分比偏低的重要原因(祝玉学,1998;刘敬勇和赵永久,2007)。Chen et al (2013) 研究表明,粤西黄铁矿中的 Tl 主要赋存于残余态中(63.40%);底泥剖面中残余态的 Tl 占比为 $55.38\%\text{—}94.82\%$,说明底泥中残余态的 Tl 可能主要赋存于硅酸盐矿物和硫铁矿中。

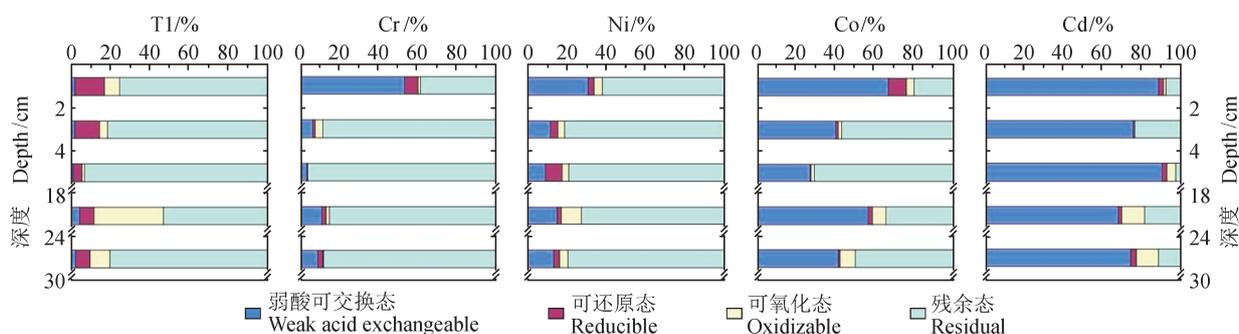


图 2 底泥剖面中不同重金属的化学形态百分比

Fig.2 Proportions of different chemical forms of heavy metals in the sediment profile

底泥剖面中 $68.35\%\text{—}88.69\%$ 的 Cd 均赋存于弱酸可交换态中,表明底泥中 Cd 具有很强的可迁移性和生物可利用性,这与 Cd 在尾矿渣和土壤中经风化作用后展示出较强的迁移性一致(Ye and Liu, 1999)。0—2 cm 底泥沉积物中,Cr 主要以弱酸可交换态和残余态为主,占比分别约为 $52\%\text{—}38\%$,而在其他层位的底泥中,仅有约 $4.13\%\text{—}10.56\%$ 的 Cr 赋存于酸可交换态中。总体来说,2—30 cm 的沉积层中,可移动

态的 Cr 占比很小,85% 以上的 Cr 赋存于残余态中,说明 Cr 主要赋存于硅酸盐矿物中。底泥剖面中 $10.11\%\text{—}29.87\%$ 的 Ni 以弱酸可交换态的形式存在,而可还原态及可氧化态的 Ni 百分比都在 10% 以内, $62.67\%\text{—}79.23\%$ 的 Ni 以残余态的形式为主。Co 在底泥剖面中,酸可交换态的占比为 $28.34\%\text{—}65.93\%$,表现出较强的可迁移性和生物可利用性,剩余部分主要以残余态的形式存在(占比 $20.24\%\text{—}70.07\%$)。但在底泥沉积物剖

面中 Co 的含量仅为 0.50—2.11 mg·kg⁻¹, 小于我国土壤元素背景值, 因此环境受 Co 污染的可能性小。

3 讨论

为了解矿山废水池沉积物中重金属的潜在环境生态效应, 分别采用富集因子法 (enrichment factor, EF) 和风险评价指数法 (risk assessment code, RAC) 两种方法对废水池底泥沉积物重金属元素 Tl、Cr、Ni、Co 和 Cd 的富集状况和潜在的生物风险进行评价。

3.1 富集因子法

富集因子 (EF) 是评价样品中不同元素来自人为活动或自然源的常用方法之一, 可以判断沉积物中重金属的污染程度 (Andrews and Sutherland, 2004; Ettler et al, 2006)。富集因子法需要选参比元素校正富集因子, 以降低自然风化作用、样品粒度变化和采样等过程对样品信息的影响。参比元素常选用地壳中丰度较高、化学性质稳定、分析精度高的低挥发性元素, 常用的参比元素有 Al、Ti、Sc 等 (Zhang et al, 2015; 范晓婷等, 2016)。富集因子的计算公式如下:

$$EF = \frac{(X/Al)_{\text{样品}}}{(X/Al)_{\text{土壤背景}}} \quad (1)$$

式中: EF 为沉积物中元素富集系数; (X/Al)_{样品} 和 (X/Al)_{土壤背景} 分别为分析元素 (X) 与 Al 在样品、土壤背景的比值 (本文选用 Al 为参比元素)。元素的背景值选用国家监测站发布的我国土壤元素背景值。

根据富集因子的分级标准, EF ≤ 2 时, 不存

在重金属污染或污染很小, 表明仅受自然过程的影响; 当 EF > 2 时, 重金属达到中等污染程度, 说明存在人为活动和自然过程的共同影响。一般来说, 富集因子 EF 值越大, 表明金属的富集程度就越高。富集因子的分级标准和富集程度描述见表 5 (Andrews and Sutherland, 2004; Ettler et al, 2006)。

分级 Class	EF	污染程度 Pollution level
1	EF ≤ 2	无一弱 No to weak
2	2 < EF ≤ 5	中度 Moderate
3	5 < EF ≤ 20	中度—严重 Moderate to severe
4	20 < EF ≤ 40	严重 Severe
5	EF > 40	极度严重 Extremely severe

底泥中重金属元素的富集因子 EF 值如图 3 所示。根据 EF 值, 五个元素的污染程度从大到小依次为: Cd > Tl > Ni > Cr > Co。Tl 和 Cd 的 EF 值都远大于 40, 表明底泥中 Tl 和 Cd 的富集程度非常高, 达到极度污染程度。相对于 Tl 和 Cd, Cr 和 Ni 的污染程度相对较低, 但 EF 值也都大于 2, 即达到中度—严重污染程度。Co 的 EF 值最小 (小于 2), 处于无污染—弱污染程度, 因此底泥中 Co 的污染风险很小。

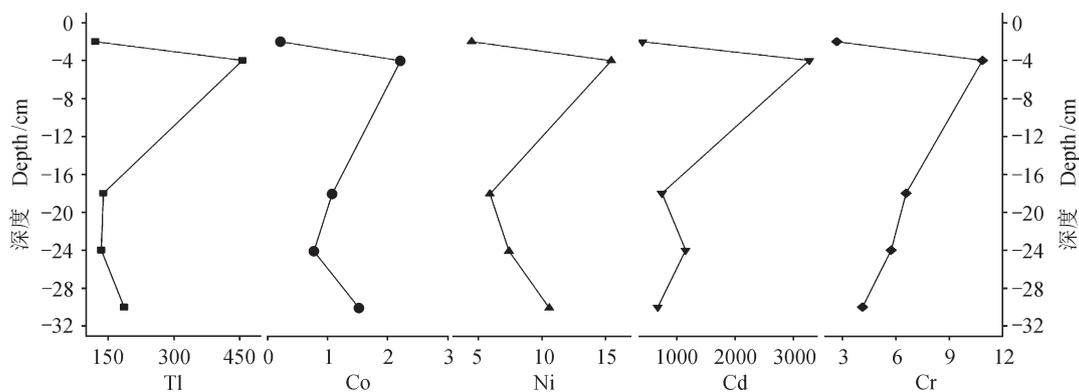


图 3 重金属元素富集因子值
Fig.3 Enrichment factor of heavy metals concerned

3.2 风险评价指数

水生生物群受重金属的影响可以通过很多沉积物风险评估技术分析,包括风险评价指数(RAC)(Davutluoglu et al, 2011)。沉积物中金属的生物可利用性取决于金属在沉积相的不同化学形态。RAC 指数是根据不同重金属与沉积物的结合能力以及重金属从沉积物释放到环境中的能力的大小,由弱酸可交换态与重金属总浓度的比值计算 RAC(%),评估重金属的生物风险影响(Jain, 2004; Davutluoglu et al, 2011),其计算公式为:

$$RAC = \frac{S_A}{S_E} \times 100\% \quad (2)$$

式中: S_A 为弱酸可交换态; S_E = 弱酸可交换态 + 还原态 + 可氧化态 + 残余态。

类似其他环境评估指数,风险评价指数 RAC 的值越大,表明生物威胁越大。RAC 的分级标准和生物风险程度描述见表 6 (Jain, 2004; Davutluoglu et al, 2011)。

底泥的重金属元素 RAC 值如图 4 所示。根据生物风险由强到弱的顺序,底泥中 Cd、Tl、Ni、Cr 和 Co 的风险评价指数排序为: $Cd > Co >$

$Ni > Cr > Tl$ 。Tl 的 RAC 值都介于 1.2%—4.5%,表明底泥的 Tl 仅有低的生物风险性。Co 的 RAC 值介于 37.0%—66.0%,呈现很高的生物风险特征,但底泥中 Co 的总体含量很小(小于土壤的背景值),对周边的环境没有潜在的危害。Cd 的 RAC 值都大于 50.0%,表现出极强的迁移能力,说明底泥的 Cd 很容易通过水体或食物链迁移到周边环境,具有很大的环境危害。Ni 的 RAC 值为 9.0%—28.0%,主要呈现中等的生物风险性;整个底泥剖面 Cr 的 RAC 值变化范围较大,除了 0—2 cm 沉积层的 RAC 值达 38.0%,呈现强的生物风险性,剩余沉积层的 RAC 值介于 2.5%—11.0%,呈现低—中程度的生物风险性。

分级	Class	RAC/%	风险程度	Risk level
1		$RAC < 1$	无	No
2		$1 \leq RAC \leq 10$	低	Low
3		$10 < RAC \leq 30$	中等	Moderate
4		$30 < RAC \leq 50$	高	High
5		$RAC > 50$	极高	Extremely high

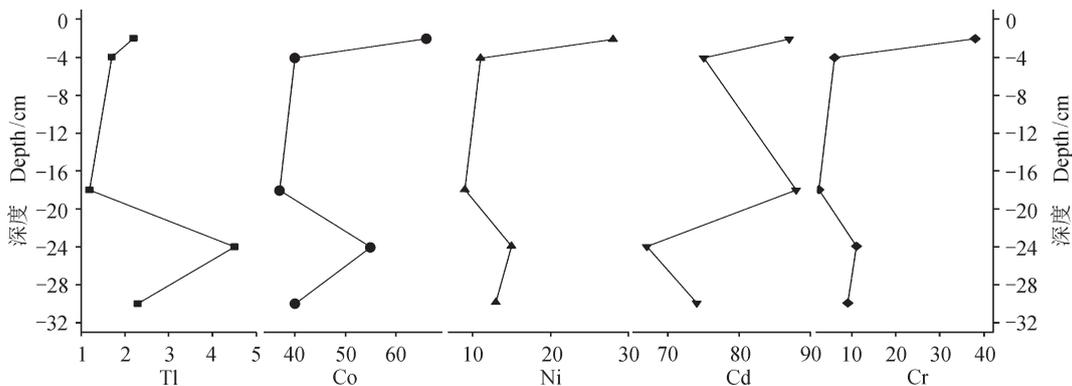


图 4 重金属元素风险评价指数
Fig.4 Risk assessment index of heavy metals concerned

3.3 底泥沉积物重金属的潜在环境风险综合分析

在废水池底泥的环境污染风险评估中,由富集因子法(EF)和风险评价法则(RAC)两种方法分析结果存在一定差异。富集因子值(EF)分析表明,底泥中 Tl 和 Cd 达到极度严重的环境污染程度;Cr 和 Ni 呈现中—高度的环境污染程度;Co 不存在环境污染的风险。根据风险评价指数(RAC),底泥中 Cd 具有极强的生物风险性;Co

具有强的生物风险特征;Ni 呈现中等的生物风险性;除了 0—2 cm 沉积层的 Cr 具有强的生物风险性外,剩余沉积层的 Cr 表现为低—中等的生物风险性;Tl 具有低的生物风险性。除了 Tl 和 Co 外,富集因子值和风险评价指数的分析结果一致。富集因子法是根据沉积物中重金属的富集程度,来评估重金属的污染程度和潜在环境生态效应,而风险评价指数根据沉积物中重金属可迁移态的占

比,分析重金属的可迁移性和生物可利用性,以评估重金属的潜在生物风险。因此,结合两种评价方法可以更全面地反应沉积物中重金属的环境风险。底泥剖面中,Co的酸可交换态占比很高,显示很强的可迁移性和生物可利用性,但底泥剖面中Co的浓度低于我国土壤元素背景值,因此Co的生物风险性很低。与Co相反,Tl的酸可交换态的占比很低,以残余态的形式为主,但底泥中Tl高度累积,远超我国土壤元素背景值,因此具有较强的生物风险性。另外,废水池水体呈强酸性,当池水的氧化环境改变时,大部分赋存于硅酸盐矿物和黄铁矿的Tl可能转化为可移动态,进而促进底泥中Tl的可迁移性和生物可利用性。Tl(I)与K(I)具有相似的离子半径和化学价态,因此Tl(I)能与K(I)发生类质同象替换而进入生物体中富集,进而对生物产生强烈的毒害作用(Liu et al, 2010; Vaněk et al, 2011)。综合富集因子法和风险评价指数分析,底泥中重金属的环境污染程度和生物风险性的顺序为: Cd>Tl>Ni>Cr>Co。

Coynel et al (2007)曾报道,经历洪水时,大约50 cm厚度的水库沉积物能被扰动并重新悬浮。粤西地区夏季高温多雨,雨水频繁,强降雨引起的洪水也可能再悬浮废水池底泥,甚至转移底泥到下游的溪流中。据报道,废水池下游的南山河水体和沉积物中的Ni、Cd和Tl含量远超环境背景值,均呈现严重的污染特征,且随着采样点和废水池的距离增大,水体和沉积物中的重金属含量逐渐降低(李祥平等,2011)。这可能是废水池沉积物和废水中重金属的共同影响。因此,废水池底泥作为重金属(Ni、Tl、Cr和Cd)的汇,其污染防治值得关注。

4 结论

(1)粤西某硫铁矿区废水池底泥沉积物中,Tl、Cr、Ni、Co和Cd的富集程度以及化学形态具有显著的差异。Cd含量远超我国土壤背景值,主要以弱酸可交换态的形式存在,占可移动部分总量的75%以上,Co也具有较大的弱酸可交换态比例,但Co总量较小,因此底泥中Cd具有很强的环境潜在危害性,Co没有环境潜在危害性。Tl以残余态的形式为主,可移动态含量相对较小,但Tl在底泥中高度富集,具有较强的环境潜在危害性。底泥中Cr和Ni的含量略高于我国土壤背

景值,以残余态的形式为主,可移动态的含量都偏小,具有无—中等程度的环境潜在危害性。

(2)环境污染评价中,结合富集因子法和风险评价指数分析,底泥中环境污染程度和生物风险性的顺序为: Cd>Tl>Ni>Cr>Co。硫铁矿区废水池底泥既是重金属(Cd、Tl、Ni和Cr)的汇,同样是重要的潜在二次污染源。粤西硫铁矿区废水池底泥中Cd和Tl高度富集,Ni和Cr具有无—中等程度的富集,废水池底泥的污染防治与资源回收同样值得思考关注。

参考文献

- 陈莹,陈炳辉,邹琦,等. 2018. 粤北大宝山AMD水-表层沉积物的重金属分布特征及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 38(1): 133-141. [Chen Y, Chen B H, Zou Q, et al. 2018. Distribution and influencing factors of heavy metals in water-sediments in Dabaoshan mine, northern Guangdong Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 38(1): 133-141.]
- 范晓婷,蒋艳雪,崔斌,等. 2016. 富集因子法中参比元素的选取方法——以元江底泥中重金属污染评价为例[J]. *环境科学学报*, 36(10): 3795-3803. [Fan X T, Jiang Y X, Cui B, et al. 2016. Selection of a reference element for enrichment factor: a case study on the pollution evaluation of heavy metals in the sediment of Yuan River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 36(10): 3795-3803.]
- 李祥平,齐剑英,王春霖,等. 2011. 云浮Tl污染区水体重金属分布特征及污染评价[J]. *环境科学*, 32(5): 1321-1328. [Li X P, Qi J Y, Wang C L, et al. 2011. Distribution of heavy metals in waters and pollution assessment in thallium contaminated area of Yunfu, Guangdong [J]. *Environmental Science*, 32(5): 1321-1328.]
- 刘敬勇,赵永久. 2007. 硫铁矿资源开采利用过程中的环境污染问题及控制对策[J]. *中国矿业*, 16(7): 55-57. [Liu J Y, Zhao Y J. 2007. Environmental pollution and countermeasures in pyrite resources exploration [J]. *China Mining Magazine*, 16(7): 55-57.]
- 刘娟,王津,陈永亨,等. 2013. 云浮硫铁矿区冲积土壤重金属垂直分布特征的研究[J]. *环境与健康杂志*, 30(7): 641-642. [Liu J, Wang J, Chen Y H, et al. 2013. Study on vertical distribution characteristics of heavy metals in alluvial soil of Yunfu pyrite mine area [J].

- Journal of Environment and Health*, 30(7): 641–642.]
- 刘文莉, 孙伟, 熊辉, 等. 2018. 针铁矿对垃圾焚烧飞灰中重金属离子的固化作用及机理分析 [J]. *矿产保护与利用*, (6): 93–99. [Liu W L, Sun W, Xiong H. 2018. The curing effect of goethite on heavy metal ions in fly ash from waste incineration and mechanism analysis [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, (6): 93–99.]
- 彭景权, 肖唐付, 何立斌, 等. 2010. 黔西南滥木厂铊矿化区河流沉积物重金属形态特征及其生态环境效应 [J]. *环保科技*, 16(3): 30–34. [Peng J Q, Xiao T F, He L B, et al. 2010. The existing forms of heavy metal and eco-environmental effects in the stream sediments of the Lanmuchang Tl mineralized area in Southwest Guizhou [J]. *Environmental Protection and Technology*, 16(3): 30–34.]
- 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 2018. 土壤环境质量: 农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618—2018) [S]. 北京: 中国环境出版集团. [Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. 2018. Soil environmental quality—risk control standard for soil contamination of agricultural land (GB 15618—2018) [S]. Beijing: China Environmental Publishing Group.]
- 宋世明. 2011. 广东大降坪和大宝山硫化物矿床多元同位素与稀土元素地球化学示踪研究 [D]. 南京: 南京大学. [Song S M. 2011. Multi-isotopic and REE geochemistry on tracing formation of the Dajiangping and Dabaoshan sulfide ore deposits in Guangdong Province, south China [D]. Nanjing: Nanjing University.]
- 唐志华. 2016. 云浮硫铁矿开发利用环境影响的地球化学与环境磁学研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所. [Tang Z H. 2016. Geochemical and environmental magnetism study on environmental impact of Yunfu pyrite deposit exploitation [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences.]
- 万丽娟, 孟宝航, 郑坤. 2015. 浅谈重金属元素在土壤中的迁移及黏土矿物对其修复作用 [J]. *广东微量元素科学*, 22(2): 56–59. [Wan L J, Meng B H, Zheng K. 2015. Shallowly discussed migration of the heavy metals in soil and the repair effect of clay minerals [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 22(2): 56–59.]
- 汪玉娟, 吕文英, 刘国光, 等. 2009. 沉积物中重金属的形态及生物有效性研究进展 [J]. *安全与环境工程*, 16(4): 27–30. [Wang Y J, Lü W Y, Liu G G, et al. 2009. Progress in research on heavy metal speciation and bioavailability in sediment [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 16(4): 27–30.]
- 许伟, 白俊, 施泽明. 2013. 我国矿业开采对环境的影响及调查方法研究综述 [J]. *矿物学报*, 33(S1): 722–723. [Xu W, Bai J, Shi Z M. 2013. Review of the impact of mining industry on environment and investigation methods in China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(S1): 722–723.]
- 祝玉学. 1998. 矿山酸性水的预防与预测 [J]. *国外金属矿山*, (4): 62–68. [Zhu Y X. 1998. Prevention and prediction of acidic water in mines [J]. *Foreign Metal Mining Magazine*, (4): 62–68.]
- 中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社. [China National Environmental Monitoring Center. 1990. Background concentrations of elements of soils in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press.]
- Andrews S, Sutherland R A. 2004. Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii [J]. *Science of the Total Environment*, 324(1/2/3): 173–182.
- Audry S, Grosbois C, Bril H, et al. 2010. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France) [J]. *Applied Geochemistry*, 25(6): 778–794.
- Chen Y H, Wang C L, Liu J, et al. 2013. Environmental exposure and flux of thallium by industrial activities utilizing thallium-bearing pyrite [J]. *Science China Earth Sciences*, 56(9): 1502–1509.
- Coynel A, Schäfer J, Blanc G, et al. 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals [J]. *Applied Geochemistry*, 22(4): 821–836.
- Davutluoglu O I, Seckin G, Ersu C B, et al. 2011. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey [J]. *Journal of Environmental Management*, 92(9): 2250–2259.
- Ettler V, Mihaljevič M, Šebek O, et al. 2006. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining

- and smelting district of Příbram, Czech Republic [J]. *Environmental Pollution*, 142(3): 409–417.
- Jain C K. 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India [J]. *Water Research*, 38(3): 569–578.
- Lide D R. 2005. Section 14, geophysics, astronomy, and acoustics; abundance of elements in the Earth's crust and in the sea [M]// CRC handbook of chemistry and physics. 85th ed. Boca Raton: CRC Press.
- Liu J, Wang J, Chen Y H, et al. 2016. Thallium transformation and partitioning during Pb-Zn smelting and environmental implications [J]. *Environmental Pollution*, 212: 77–89.
- Liu J, Wang J, Chen Y H, et al. 2010. Thallium distribution in sediments from the Pearl River Basin, China [J]. *Clean—Soil, Air, Water*, 38(10): 909–915.
- Rao C R M, Sahuquillo A, Lopez Sanchez J F. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 189(1/2/3/4): 291–333.
- Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(3): 228–233.
- Sungur A, Soylak M, Yilmaz S, et al. 2014. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method [J]. *Environmental Earth Sciences*, 72(9): 3293–3305.
- Vaněk A, Chrastný V, Teper L, et al. 2011. Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 108(1): 73–80.
- Wang P C, Li Z G, Liu J L, et al. 2019. Apportionment of sources of heavy metals to agricultural soils using isotope fingerprints and multivariate statistical analyses [J]. *Environmental Pollution*, 249: 208–216.
- Ye L, Liu T G. 1999. Simulating experiment on soaking and leaching of Cd in the Niujiaotang Cd-rich Zn deposit, Guizhou Province, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 44(S2): 190–193.
- Zhang Z Q, Wang J J, Tang C L, et al. 2015. Heavy metals and metalloids content and enrichment in Gulf Coast sediments in the vicinity of an oil refinery [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 159: 93–100.
- Zimmerman A J, Weindorf D C. 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures [J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010: 387803. DOI: 10.1155/2010/387803.