

大宝山尾矿库区及其周边地区地下水重金属健康风险评价研究

张越男¹, 李忠武¹, 陈志良^{2*}, 彭晓春², 冯浩林², 雷国建², 丁琮², 赵述华²

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410012; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 对大宝山槽对坑尾矿库区及其周边地区地下水 18 个采样点水体中的重金属(Pb、Cu、Mn、As、Cd)含量进行研究, 并采用美国环境保护局(USEPA)推荐的健康风险评价模型, 对研究区域的地下水重金属进行健康风险评价。研究表明: 该区域地下水的重金属致癌风险较高, 化学致癌物(As、Cd)的健康风险值超出化学非致癌物质(Cu、Pb、Mn)3~5 个数量级, 致癌重金属 As 的风险值数量级在 10^{-5} 的比例约为 16.7%; 该区域化学非致癌物健康风险平均值排序是 $Cu > Pb > Mn$, 其中大部分(比例大于 94%)Mn 和 Pb 的非致癌风险值低于最大可接受风险值($5.05 \times 10^{-5} a^{-1}$)。该研究区域重金属污染物的优先控制顺序为: $Cd > As > Cu > Pb > Mn$ 。

关键词: 大宝山尾矿库区; 地下水; 重金属; 健康风险评价

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)03-0587-08 doi:10.11654/jaes.2013.03.026

Assessment of Health Risk from Heavy Metals in Groundwater of the Dabaoshan Tailing Zone and Its Surrounding Areas, Guangdong Province, China

ZHANG Yue-nan¹, LI Zhong-wu¹, CHEN Zhi-liang^{2*}, PENG Xiao-chun², FENG Hao-lin², LEI Guo-jian², DING Cong², ZHAO Shu-hua²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410012, China; 2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environment Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: Groundwater is the primary drinking water source for the residents at the Dabaoshan tailing zone and its surrounding areas. To assess of the heavy metal pollution in this region, 18 groundwater samples were collected and concentrations of Pb, Cu, Mn, As, and Cd in the samples were measured. Risk assessment was conducted using the environmental health risk assessment model recommended by U S EPA. The results showed that carcinogenic risks caused by the heavy metal are relatively high in the study area. The contents of Pb, Cd, Cu and Mn in groundwater at the Dabaoshan tailing area were 4 times, 26 times, 28 times, and 312 times higher than the concentrations corresponding to the quality standards of level III groundwater, indicating that the mining activity greatly affected the groundwater quality. The carcinogen risk values was $10^3 \sim 10^5$ times higher than that caused by non-carcinogenic risks. Moreover, 16.7% of the carcinogenic risk values of As exceeded the maximum acceptable levels set by USEPA. And followed the order of $As > Cd$. The mean values of carcinogen risks followed the order of $Cu > Pb > Mn$. Most of the carcinogenic risk values (>94%) of Mn and Pb exceeded the accepted level $5.05 \times 10^{-5} a^{-1}$ as suggested by International Commission on Radiological Protection. Thus, heavy metal pollution control in this area should be prioritized in the order of $Cd > As > Cu > Pb > Mn$.

Keywords: Dabaoshan tailing zone; groundwater; heavy metals; health risks assessment

尾矿库引起的环境污染和生态破坏是一个全球性问题, 已经成为环境研究领域的重要课题。尾矿中

重金属离子在雨水的淋洗作用下渗入到基础土层中, 然后经过复杂的地球化学作用沿着地下水运动方向迁移而对矿区以及下游水文系统造成严重的污染, 将加剧我国水资源危机^[1-7]。关于尾矿库区重金属污染研究, 目前关注的重点主要集中在土壤重金属污染形态特征和迁移规律研究^[2, 8-14]、河流表层沉积物重金属污染^[15]、水体重金属污染特征^[16-17]、土壤重金属健康风险评价^[18-19]以及植物生态修复^[20-23]等方面。地下水中重

收稿日期: 2012-10-07

基金项目: 公益性科研院所基本科研业务专项(ZX-200809-06); 863 计划(SQ2009AA06XK1482462); 水专项-东江流域水污染系统控制(2008ZX07211-0010); 环保公益项目(201109024)

作者简介: 张越男(1987—), 女, 硕士研究生, 湖南宁乡人, 主要从事地下水中重金属迁移机制研究。E-mail: zynwangyi@163.com

* 通信作者: 陈志良 E-mail: zhiliangchen521@126.com

金属离子通过饮水途径进入人体,在人体内富集导致重金属含量明显升高^[24],富集的过程漫长不易察觉,将严重危害人类健康。尾矿库地下水中重金属污染具有扩散性,将逐步扩散至整个区域。因此对尾矿库区及其周边地区地下水中重金属进行健康风险评价是非常必要的,但是针对尾矿库及其周边地区地下水中重金属进行健康风险评价的研究却很少报道。

本研究以大宝山槽对坑尾矿库及其周边地区为研究对象,对该区域地下水中 Pb、Cu、Mn、As 等重金属的含量进行调查,并采用美国环境保护局(USEPA)推荐的健康风险评价模型,对该区域地下水中重金属所导致的健康风险进行评价,以期为该地区的重金属污染防治及风险管理提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大宝山多金属矿区位于韶关市曲江区沙溪镇、翁源县铁龙镇境内,距韶关市约 34 km,矿界范围位于沙溪镇境内、南部与翁源县铁龙镇交界,在东经 113°41′53″~113°46′40″和北纬 24°30′01″~24°35′26″之间。属亚热带湿润型气候,年降雨量为 1350~1750 mm^[14]。该矿区于 20 世纪 70 年代开采以来,采矿过程产生大量含 Pb、Cu、Cd、Mn 等多种重金属的废弃尾矿和酸性废水。槽对坑尾矿库位于大宝山矿北部约 1.5 km 的凡洞村,有效库容为 1.05×10⁷ m³,库区汇水面积为 3.3 km²,库内主要进行选矿废水的处理以及尾矿的贮存,其中汇聚采选区地表水澄清后回用。尾矿库区的贮存行为会对矿区及其周边区域的地下水造成

重金属污染。2011 年 12 月在大宝山槽对坑尾矿库区及其周边地区采集地下水水样,采样点分布见图 1,采样点的具体情况见表 1。

1.2 样品的分析与测定

用 250 mL 聚四氟乙烯塑料瓶,现场加入数滴浓硝酸将水样的 pH 调至 2 以下,密封保存,运回实验室置于 4℃ 冰箱保存。Pb、Cu、Mn、As、Cd 采用 ELAN 6100 DRC II 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 PerkinElmer 公司)进行测定,硝酸为电子级,其他试剂均为优级纯,实验用水为超纯水(法国 Millipore 公司),所有实验用器皿均用 15% 的硝酸浸泡过夜后,用超纯水冲洗 3 次,晾干备用。

1.3 地下水健康风险评价方法

地下水环境健康风险评价主要是针对水环境中对人体有害的物质^[25],主要包括致癌污染物和非致癌污染物:

致癌污染物所致健康危害的风险模型^[26-30]:

$$R_i^c = \frac{1 - \exp(-D_i q_i)}{70} \quad (1)$$

式中: R_i^c 为化学致癌物 i 通过食入途径产生的平均个人致癌风险, a^{-1} ; D_i 为化学致癌物 i 通过食入途径的单位体重日均暴露剂量, $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$; q_i 为化学致癌物 i 通过食入途径的日均参考剂量, $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$; 70 为平均寿命, a 。

食用(饮水)途径的单位体重日均暴露剂量(D_i)可按下式计算:

$$D_i = \frac{2.2 \times C_i}{60} \quad (2)$$



图 1 大宝山尾矿库区及其周边地下水采样点分布

Figure 1 Map for sampling site in the Dabaoshan tailing mine and nearly surrounding areas

表 1 采样点位信息列表
Table 1 The information of sampling location

编号	采样点	类型	备注
A ₁ 、A ₂	槽对坑尾矿库库区	居民用井	无人饮用,含矿山废水的河流经过,A ₁ 与 A ₂ 点相距大约 50 m
B	铁龙拦泥坝	山泉水	居民饮用水,距离泉眼 7~8 km
C ₁	老郭屋村	山泉水	居民仍然在饮用
C ₂	下李村	泉眼	居民仍然在饮用
D ₁ 、D ₂	凉桥村	居民用井	居民仍然在饮用
E ₁ 、E ₂	塘心村	居民用井	废弃井,无人为干扰,E ₂ 地势比 E ₁ 高
F ₁	阳河村	军井	约 30 年前的部队抗洪用井,附近有灌溉用的河流经过
F ₂	阳河村	居民用井	用于农田灌溉,无人饮用
G	上坝村	居民用井	无人饮用,附近上坝河流经
H	下坝村	古井	已无人饮用,约 4 m 处有大片竹林
I ₁ 、I ₂	小镇村	居民用井	无人饮用
J	水背村	居民用井	居民饮用水
K ₁ 、K ₂	渔溪村	居民用井	无人饮用,约 400 m 外有渔溪河经过

式中:2.2 为成人每日平均饮水量,L;C_i 为化学致癌物 i 的质量浓度,mg·L⁻¹;60 为人均体重,kg。

非致癌物所致健康危害的风险模型:

$$R_j^n = \frac{D'_j \times 10^{-6}}{RfD'_j \times 70} \tag{3}$$

式中:R_jⁿ 为化学非致癌物 j 通过食入途径产生的平均个人致癌风险,a⁻¹;D_j['] 为化学非致癌物 j 通过食入途径的单位体重日均暴露剂量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;R_j/D_j['] 为非致癌物 j 通过食入途径的日均参考剂量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;70 为人均寿命,a。

根据国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)通过全面评价化学物质致癌性可靠程度而编制的分类系统,Pb、Mn 和 Cu 为化学非致癌物,As 和 Cd 为化学致癌物。根据有关资料^[31]查得与此次评价有关的参数见表 2。

表 2 模型参数 q_i 和 RfD_j['] 值(mg·kg⁻¹·d⁻¹)
Table 2 Values of q_i and RfD_j['] of model parameters(mg·kg⁻¹·d⁻¹)

化学非致癌物			化学致癌物	
Pb	Cu	Mn	As	Cd
1.4×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻¹	15	6.1

2 结果与讨论

2.1 大宝山尾矿库区及其周边区域地下水重金属含量分析

凡洞村位于大宝山矿区槽对坑尾矿库下游,该村居民已于 2011 年 3 月安全避险整体搬迁。大宝山槽对坑尾矿库区凡洞村采样点的重金属含量状况见表 3。

表 3 大宝山槽对坑尾矿库区重金属含量(μg·L⁻¹)
Table 3 The heavy metals content of Dabaoshan tailing area(μg·L⁻¹)

采样点	Pb	Cd	Cu	Mn	As
A1	220	267	28433	31219	4.56
A2	2.39	0.28	26.1	40.6	0.23
Ⅲ类标准值*	50	10	1000	100	50

注:* 国标 GB/T 14848—1993 地下水质量标准。

对地下水进行重金属风险评价,以人类健康为基准,故采用地下水质量Ⅲ类标准值。由表 3 可知,各个重金属含量较高值均出现在 A1 点,Pb、Cd 和 Cu 含量值分别超过地下水质量Ⅲ类标准值的 4、26 倍和 28 倍,而 Mn 含量则超过 312 倍。其原因一方面是大宝山尾矿成分中 Mn 的含量很高,另一方面是多金属硫化物矿山尾矿在长期堆放中被氧化产生大量的酸,促进了含锰矿物的溶解,有利于锰的解吸^[17,32]。含量超标之所以严重是因为该点与流经大宝山矿区的河流相距约 10 m,可能河流水位高于 A1 点,因此河流中的重金属污染物经过包气带渗透至地下水中并进行横向扩散,补给 A1 点地下水,导致该点各重金属含量超标严重,此处地下水不适于居民饮用。A2 点同是凡洞村中采集的样品,各重金属指标含量均属正常,A1 和 A2 相距不到 100 m,各个重金属含量差异明显,可能与地质结构、地下水流场有关,也可能是受重金属污染的地下水还未迁移至此。重金属污染物在地下水中呈现的是溶解相,会随着地下水流场运移,由于地下水流动速度慢导致污染物产生的污染羽扩散得也慢,在该点还不能被检测到,具体原因还有待进一步

进行监测与研究。

图 2 给出了大宝山槽对坑尾矿库区周边采样点重金属含量情况,可以看出,除 E₁ 点的 Pb、Mn 含量外,大宝山周边地区地下水重金属含量总体含量值均比地下水质量Ⅲ类标准值(表 3)小。E₁ 点的 Pb 和 Mn 含量比其他点高,而在同一行政村的 E₂ 点各个重金属含量均属正常,原因是距离 E₁ 点 15 m 左右有流经大宝山矿区的灌溉水流过,该渠道枯水期水位约为 20 cm,渠内无防渗措施。该点原为居用民井,井龄为 8 年,已废弃约 6 年,故人为扰动很小,能准确反映该点地下水中重金属含量水平,可判定大宝山矿区采矿活动外排水中主要重金属污染物是 Pb 和 Mn。地表水中重金属污染物会随着时间推移慢慢向下迁移至地下水环境而形成新污染源。

2.2 重金属元素(Pb、Cu、Mn、As、Cd)相关性分析

在对地下水中各个重金属含量进行统计分析的基础上,分析了各个重金属间的相关关系,并计算出 Pearson 相关系数,其结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,各重金属元素含量之间的相关性是不同的。As–Cd 相关系数是 0.621,相关性不显著,

表 4 大宝山矿区及其周边地区重金属含量 (Pb、Cu、Mn、As、Cd)之间的相关系数

Table 4 The correlation between Pb, Cu, Mn, As and Cd of Dabaoshan tailing mine and nearby areas

	Pb	Cd	Cu	Mn	As
Pb	1				
Cd	0.783**	1			
Cu	0.993**	0.787**	1		
Mn	0.974**	0.756**	0.975**	1	
As	0.904**	0.621	0.905**	0.875**	1

注:** $P<0.01$ 表示在水平双侧上显著相关。

说明 As 的迁移行为与 Cd 关系不大。重金属 Cu 与 Mn、As、Pb 含量之间呈显著相关($P<0.01$),相关系数分别为 0.975、0.905、0.993,Pb 与 Cu、Mn 含量之间也呈显著的正相关关系(r 分别为 0.993、0.974, $P<0.01$),由此可见它们之间的浓度变化规律非常相似^[33],地下水重金属元素间存在显著或者极显著的相关性,表明这些元素可能是复合污染关系或者同源关系^[34]。表 4 中 Cu–Pb–Mn 元素间存在极显著的正相关关系,地下水中这 3 种重金属元素可能均主要来自地表水或者

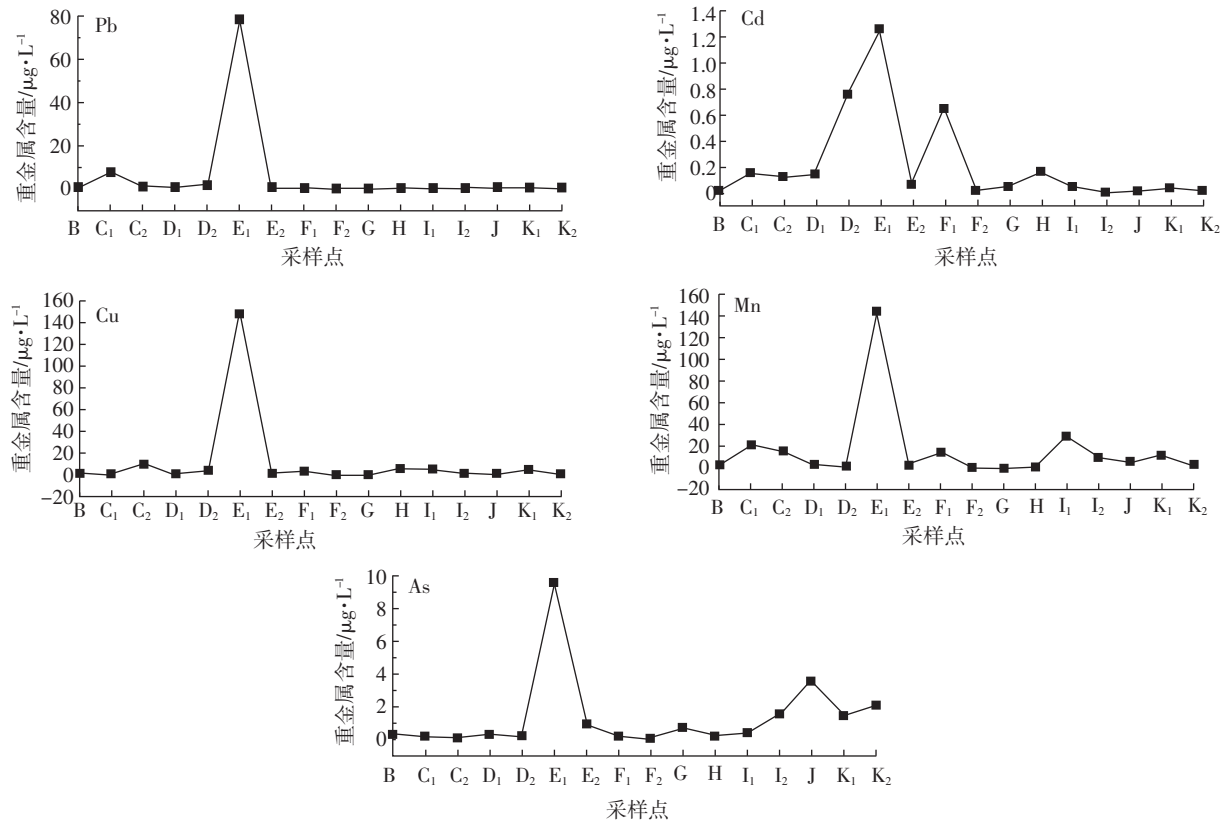


图 2 大宝山尾矿库区周边地下水重金属元素含量

Figure 2 The heavy metals content of Dabaoshan surrounding area

经过相似的环境地球化学作用。而从图 2 可知,部分采样点的重金属含量,高于矿区上游采样点 C₁ 和 C₂, 仍然超过地下水质量标准的Ⅲ类标准值,由此可以推断该区域的污染受采矿活动外排水的影响。

2.3 大宝山尾矿库区及其周边地区地下水健康风险评价

槽对坑尾矿库区的尾矿长期堆放,在降雨和重力的作用下尾矿渣以及选矿废水中重金属污染物往下渗,在地下水环境中形成新的污染源,随着时间的推移,污染范围不断增大,污染羽逐渐增大,最终造成大区域的地下水重金属含量升高,而该区域地下水为居民的主要饮用水源,饮用水中的重金属含量直接关系人体健康。通过健康评价方法对大宝山尾矿库区及其周边地区进行重金属健康风险评价有重要意义,该研究区域枯水期通过饮水途径危害健康的平均个人致癌风险值的计算结果见表 5。

由表 5 可以看出,致癌物对人体健康危害的风险

值远远超过非致癌物的风险值,其风险水平相差 3~5 个数量级。重金属通过饮水途径所引起的健康危害的个人致癌风险最大值为 Cd,为 A₁:8.282×10⁻⁴ a⁻¹,即每 10 000 人中会有 9 人因饮用这种水而受到健康危害,样点 A₁ 最靠近尾矿库,其他重金属元素 Pb、Mn、As、Cu 的致癌风险值都偏高,此处地下水不适合饮用,应严格禁止使用。尾矿库区 A₂ 点的致癌重金属 As 和 Cd 平均个人致癌风险值接近最大风险值 5.05×10⁻⁵,这表明大宝山尾矿库区的地下水重金属所致健康危害的风险水平高。

尾矿库区周边地下水的平均个人致癌风险值大致范围:化学非致癌物 Pb 和 Cu 的风险值分别集中在 10⁻¹⁰ 和 10⁻¹¹ 数量级,其中 E₁ 点 Cu 的风险值最高为 1.550×10⁻⁸,该井已于 2007 年前停止使用。与周建民等在研究广东大宝山矿区废水排放污染的河流水体受到多金属复合污染(Cu、Pb、Cd 等)的研究结果一致^[16]。Mn 的风险值主要集中在 10⁻¹¹ 数量级,这表明非

表 5 化学致癌物和化学非致癌物的健康危害风险值
Table 5 The health risk caused by chemical carcinogens and the chemical non-carcinogens

编号	化学非致癌物			化学致癌物	
	Pb	Cu	Mn	As	Cd
A ₁	8.231×10 ⁻⁸	2.979×10 ⁻⁶	1.168×10 ⁻⁷	1.0312×10 ⁻⁵	8.282×10 ⁻⁴
A ₂	8.942×10 ⁻¹⁰	2.734×10 ⁻⁹	1.520×10 ⁻¹⁰	1.698×10 ⁻⁶	8.946×10 ⁻⁷
B	3.554×10 ⁻¹⁰	1.634×10 ⁻¹⁰	1.216×10 ⁻¹¹	2.173×10 ⁻⁶	1.917×10 ⁻⁷
C ₁	2.855×10 ⁻⁹	1.341×10 ⁻¹⁰	8.156×10 ⁻¹¹	1.131×10 ⁻⁶	6.390×10 ⁻⁷
C ₂	3.816×10 ⁻¹⁰	1.030×10 ⁻⁹	5.949×10 ⁻¹¹	9.124×10 ⁻⁷	5.432×10 ⁻⁷
D ₁	3.667×10 ⁻¹⁰	8.276×10 ⁻¹¹	1.197×10 ⁻¹¹	2.501×10 ⁻⁶	5.751×10 ⁻⁷
D ₂	7.071×10 ⁻¹⁰	4.358×10 ⁻¹⁰	6.361×10 ⁻¹²	1.628×10 ⁻⁶	2.556×10 ⁻⁶
E ₁	2.930×10 ⁻⁸	1.550×10 ⁻⁸	5.425×10 ⁻¹⁰	1.421×10 ⁻⁵	4.153×10 ⁻⁶
E ₂	1.609×10 ⁻¹⁰	1.676×10 ⁻¹⁰	9.578×10 ⁻¹²	5.720×10 ⁻⁶	3.512×10 ⁻⁷
F ₁	1.048×10 ⁻¹⁰	3.415×10 ⁻¹⁰	5.573×10 ⁻¹¹	1.558×10 ⁻⁶	2.205×10 ⁻⁶
F ₂	4.864×10 ⁻¹¹	4.295×10 ⁻¹¹	1.497×10 ⁻¹²	8.387×10 ⁻⁷	1.917×10 ⁻⁷
G	5.986×10 ⁻¹¹	3.981×10 ⁻¹¹	1.122×10 ⁻¹²	4.829×10 ⁻⁶	2.876×10 ⁻⁷
H	1.272×10 ⁻¹⁰	5.699×10 ⁻¹⁰	4.752×10 ⁻¹²	1.628×10 ⁻⁶	6.710×10 ⁻⁷
I ₁	6.734×10 ⁻¹¹	5.542×10 ⁻¹⁰	1.111×10 ⁻¹⁰	3.009×10 ⁻⁶	2.876×10 ⁻⁷
I ₂	7.483×10 ⁻¹¹	1.362×10 ⁻¹⁰	3.854×10 ⁻¹¹	8.328×10 ⁻⁶	1.598×10 ⁻⁷
J	2.170×10 ⁻¹⁰	5.552×10 ⁻¹¹	2.132×10 ⁻¹¹	1.231×10 ⁻⁵	1.917×10 ⁻⁷
K ₁	1.384×10 ⁻¹⁰	5.123×10 ⁻¹⁰	4.494×10 ⁻¹¹	7.851×10 ⁻⁶	2.556×10 ⁻⁷
K ₂	7.109×10 ⁻¹¹	7.333×10 ⁻¹¹	1.111×10 ⁻¹¹	9.810×10 ⁻⁶	1.917×10 ⁻⁷
最大值	8.231×10 ⁻⁸	2.979×10 ⁻⁶	1.168×10 ⁻⁷	1.421×10 ⁻⁵	8.282×10 ⁻⁴
最小值	4.864×10 ⁻¹¹	3.981×10 ⁻¹¹	1.122×10 ⁻¹²	9.124×10 ⁻⁷	1.917×10 ⁻⁷
均值	6.569×10 ⁻⁹	1.667×10 ⁻⁷	6.554×10 ⁻⁹	5.181×10 ⁻⁶	4.681×10 ⁻⁵
可接受风险值	*5.0×10 ⁻⁵				

注:* 采用 ICRP 的评价标准^[25,35],最大可接受风险值为 5.05×10⁻⁵,也就说每年每 10⁶ 人中因饮用水中各类污染物而受到健康危害或死亡的人数不能超过 50 人^[27]。

致癌污染物 Mn 所引起的健康风险不大,不会对居民构成明显的危害。化学致癌物 As 和 Cd 主要集中在 10^{-6} 和 10^{-7} 数量级,分别占 72.2% 和 77.8%。化学致癌物对人体健康造成的危害是不容忽视的,尤其是仍在使用的采样点 B、C₁ 和 C₂ 等。化学非致癌物通过饮水途径产生的健康风险均值排序是: Cu>Pb>Mn, 化学致癌物的健康风险均值排序: Cd>As; 所有重金属的健康风险均值排序为: Cd>As>Cu>Pb>Mn。Cu、As 和 Cd 的健康风险值大于 Pb 和 Mn 的 10^3 倍,都已经超过美国环保署推荐的最大可接受风险值水平。

大宝山槽对坑尾矿库区周边地下水样点中 As 的风险值数量级在 10^{-5} 的比例约为 16.7%, Cd 的风险值均值为 4.681×10^{-5} , 故在治理大宝山矿区及其周边地下水时, 应把化学致癌物 As 和 Cd 作为优先控制污染物。在化学非致癌物中, Cu 应作为优先控制污染物。尾矿库区(A₁ 和 A₂)的总健康风险值远远超过其他周边地区地下水的总健康风险值, 该重金属污染问题已引起相关部门重视, 尾矿库区居民已于 2011 年 3 月搬离。本次采样时间为枯水期, 王铁军等研究表明枯水期的健康风险明显低于丰水期, 可能由于丰水期雨量大, 污染物更易随降雨渗入地下水环境^[27], 会在一定程度上导致地下水中重金属污染物的浓度发生变化, 丰水期的重金属健康风险水平有待进一步研究。因此, 对敏感地区造成水质健康风险的主要物质适当增大监测频次, 及时掌握水质的变化情况, 采取防护措施是很有必要的^[36-37]。

矿山开采以及尾矿堆积带来的地下水污染问题是不容忽视的。本研究只是针对枯水期的地下水重金属进行健康风险评价, 污染物的浓度分布受河流补给关系、降雨量以及尾矿排放量等影响^[38], 还需长期监测矿山及其周边区域的地下水水质变化情况, 掌握主要的重金属污染物, 评估不同时期的地下水健康风险水平, 为尾矿区地下水中重金属污染防治提供科学依据, 制定相应的污染物控制措施。

3 结论

尾矿库所堆积的尾矿经过渗滤作用会对周边环境造成地下水污染, 而地下水的污染不易治理且很难恢复。虽然大宝山槽对坑尾矿库区周边地区的地下水水质基本能够满足地下水第Ⅲ类质量标准, 但该尾矿库区凡洞村样点的地下水已超过了第Ⅲ类质量标准, 其中 Mn 含量超过 312 倍, 该尾矿库已对其所在周边地区的部分地下水造成了重金属污染。

对尾矿库区及其周边地区的地下水中重金属进行健康风险评价结果显示, 化学非致癌物的健康风险平均值排序是 Cu>Pb>Mn, 化学致癌物的健康风险平均值排序: Cd>As, 所有重金属的健康风险值排序为: Cd>As>Cu>Pb>Mn。而化学致癌物超出化学非致癌物质 3~5 个数量级, 故在治理大宝山矿区及其周边地下水时, 应把化学致癌物 As 和 Cd 作为优先控制污染物, 而化学非致癌物中, Cu 应作为优先控制污染物。

参考文献:

- [1] Li P L, Li G Z, Liu G F. The influence of seepage flow on groundwater in certain tailing pool[J]. *Gold*, 2005, 26(12): 45-47.
- [2] Paulson A J. The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO₄ in a groundwater plume and in gowstream surface waters in the Coeur d'Alene mining district[J]. *Applied Geochemistry*, 1997, 2(4): 447-464.
- [3] Zhang L C, Zhao G J. The species and geochemical characteristics of heavy meatalns in the sediments of Kangjiaxi River in the Shuikoushan Mine Area, China[J]. *Appl Geochem*, 1996, 11(1/2): 217-222.
- [4] 尚爱安, 党志, 漆亮, 等. 两类典型重金属土壤污染研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 501-504.
SHANG Ai-an, DANG Zhi, QI Liang, et al. Study on two kinds of heavy metals pollution of soils[J]. *Acta Scientiae Cirtumstantiae*, 2001, 21(4): 501-504.
- [5] Dang Z, Liu C Q, Martin J H. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils[J]. *Environ Pollute*, 2002, 118(3): 419-426.
- [6] 矫旭东, 滕彦国. 我国矿山环境保护与管理对策评述[J]. 国土资源科技管理, 2007, 24(1): 68-73.
JIAO Xu-dong, TENG Yan-guo. A review of mining environmental protection and management countermeasures in China[J]. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, 2007, 24(1): 68-73.
- [7] 陶知翔, 成先雄, 赵美珍. 矿山环境问题与防治对策[J]. 金属矿山, 2008, 38(1): 103-106.
TAO Zhi-xiang, CHENG Xian-xiong, ZHAO Mei-zhen. Mine environment problems and control measures[J]. *Metal Mine*, 2008, 38(1): 103-106.
- [8] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1): 7-13.
WANG Ya-ping, BAO Zheng-yu, HOU Shu-en. Study on characteristics of heavy metal species in the soils near the Tailings[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(1): 7-13.
- [9] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(5): 588-594.
- [10] 韩雪冰, 王笑峰, 蔡体久. 石墨尾矿库及周围土壤重金属污染特征与评价[J]. 黑龙江大学工程学报, 2011, 2(2): 58-62.
HAN Xue-bing, WANG Xiao-feng, CAI Ti-jiu. Characteristics and e-

- valuation of heavy metal pollution of graphite tailings reservoir and its surrounding soil[J]. *Journal of Heilongjiang Hydraulic Engineering College*, 2011, 2(2):58-62.
- [11] Robinson R. Acid drainage from mines[J]. *The Geographical Journal*, 1995, 161(2):47-54.
- [12] Di G F, Massoli N R. Geological impact of some tailings dams in Sardinia[J]. *Environmental Geology*, 1992, 19(3):147-153.
- [13] 徐晓春, 王 军, 李 援, 等. 安徽铜陵林冲尾矿库重金属元素分布与迁移及其环境影响[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4):433-436.
XU Xiao-chun, WANG Jun, LI Yuan, et al. The distribution and migration of heavy metal elements of Linchong tailings reservoir in Tongling, Anhui Province, and their environment effects[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2003, 22(4):433-436.
- [14] 邢 宁, 吴平霄, 李媛媛, 等. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. 环境工程学报, 2011, 6:1370-1374.
XING Ning, WU Ping-xiao, LI Yuan-yuan, et al. Analysis of chemical forms and potential mobility ability of heavy metals in tailings from Dabaoshan mine[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 6:1370-1374.
- [15] 杨 振, 胡明安, 黄 松. 大宝山矿区河流表层沉积物重金属污染及潜在生态风险评估[J]. 桂林工学院学报, 2007, 27(1):44-48.
YANG Zhen, HU Ming-an, HUANG Song. Heavy metals pollution in stream sediments and potential ecological risk assessment in Dabaoshan Mining area[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2007, 27(1):44-48.
- [16] 周建民, 党 志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3):5-10.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, CAI Mei-fang, et al. Speciation distribution and transfer of heavy metals in contaminated stream waters around Dabaoshan Mine[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(3):5-10.
- [17] 付善明, 周永章, 赵宇鹄, 等. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. 环境科学, 2007, 28(4):805-812.
FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHAO Yu-yan, et al. Study on heavy metals in soils contaminated by acid mine drainage from Dabaoshan Mine, Guangdong[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4):805-812.
- [18] Chon H T, Lee J S. Heavy metal contamination and human risk assessment around some abandoned Au-Ag and base metal mine sites in Korea[D]. Seoul: School of Civil, Urban and Geosystem Engineering Seoul National University, 2004.
- [19] 李 静, 俞天明, 周 洁, 等. 铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的污染健康风险评估[J]. 环境科学, 2008, 29(8):2327-2330.
LI Jing, YU Tian-ming, ZHOU Jie, et al. Assessment of health risk for mined soil based on critical thresholds for lead, zinc, cadmium and copper[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(8):2327-2330.
- [20] 孙 健, 铁柏清, 秦普丰, 等. 铅锌矿区土壤和植物重金属污染调查分析[J]. 植物资源与环境学报, 2006, 15(2):63-67.
SUN Jian, TIE Bai-qing, QIN Pu-feng, et al. Investigation of contaminated soil and plants by heavy metals in Pb-Zn mining area[J]. *Journal of Plant Resources and Environment*, 2006, 15(2):63-67.
- [21] 秦建桥, 夏北成, 胡 萌, 等. 广东大宝山矿区尾矿库植被演替分析[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10):2085-2091.
QIN Jian-qiao, XIA Bei-cheng, HU Meng, et al. Analysis of the vegetation succession of tailing wasteland of Dabaoshan Mine, Guangdong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(10):2085-2091.
- [22] 朱佳文, 邹冬生, 向言词, 等. 先锋植物对铅锌尾矿库重金属污染的修复作用[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6):207-215.
ZHU Jia-wen, ZOU Dong-sheng, XIANG Yan-ci, et al. Pioneer species on remediation of heavy metal contamination in lead/zinc Mine Tailings Pond[J]. *Journal of Soil and Water Con*, 2011, 25(6):207-215.
- [23] Jose S J, Alejandrina C R, Jose H C, et al. Arsenic and heavy metals in native plants at tailings impoundments in Queretaro, Mexico[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2012, 37-39:10-17.
- [24] Yuliya Kalmykova, Ann-Marget Stormvall, Britt-Marie Steenari. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on sphagnum peat from solutions with low metal concentration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152:885-891.
- [25] 曾光明, 卓 利, 钟政林. 水环境健康风险评估模型[J]. 水科学进展, 1998, 9(3):212-217.
ZENG Guang-ming, ZHUO Li, ZHONG Zheng-lin. Assessment models for water environmental health risk analysis[J]. *Advances in Water Science*, 1998, 9(3):212-217.
- [26] USEPA. Available information on assessment exposure from pesticides in food[R]. Washington DC: Office of Pesticide Programs USEPA, 2000.
- [27] 王铁军, 查学芳, 熊威娜, 等. 贵州遵义高坪水源地岩溶地下水重金属污染健康风险初步评价[J]. 环境科学研究, 2008, 21(1):46-50.
WANG Tie-jun, ZHA Xue-fang, XIONG Wei-na, et al. Primary study of health risk assessment of heavy metals in Karst groundwater in Gaoping Area in Zunyi City, Guizhou Province[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(1):46-50.
- [28] 丁昊天, 袁兴中, 曾光明, 等. 基于模糊化的长株潭地区地下水重金属风险评价[J]. 环境科学研究, 2009, 22(11):1323-1328.
DING Hao-tian, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, et al. Health risk assessment from heavy metals in groundwater of Changsha - Zhuzhou-Xiangtan district based on Fuzzy Theory[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(11):1323-1328.
- [29] 王 凡, 王 洋, 马建华, 虞城县惠楼山药种植区地下水重金属含量及健康风险评估[J]. 上海环境科学, 2010, 29(3):111-116.
WANG Fan, WANG Yang, MA Jian-hua. Health risks on heavy metals in groundwater of yam plantating area of Huilou, Yucheng Town, Henan Province[J]. *Shanghai Environment Science*, 2010, 29(3):111-116.
- [30] 罗艳丽, 郑春霞, 余艳华, 等. 新疆奎屯垦区地下水重金属污染健康风险初步评价[J]. 陕西农业科学, 2011(3):93-96.
LUO Yan-li, ZHEN Chun-xia, YU Yan-hua, et al. Health risks on heavy metals in groundwater in Kuitun Reclamation Area of Xinjiang[J]. *Shanxi Journal of Agricultural Sciences*, 2011(3):93-96.
- [31] USEPA. Superfund public health evaluation manual[R]. Washington DC: Office of Research and Development U. S. EPA, 1986, EPA/540/1-86/060.

- [32] 黄颜珠, 罗汉金, 杨明, 等. 广东大宝山矿区锰污染的分布规律和季节影响[J]. 环境科学研究, 2010, 23(4):473-479.
HUANG Yan-zhu, LUO Han-jin, YANG Ming, et al. Distribution and seasonal influence of manganese contamination in Dabaoshan Mine, Guangdong Province[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(4):473-479.
- [33] 段星春, 王文锦, 党志, 等. 大宝山矿区水体中重金属的行为研究[J]. 地球与环境, 2007, 22(3):324-329.
DUAN Xing-chun, WANG Wen-jin, DANG Zhi, et al. Distribution of heavy metals in water around the Dabaoshan Mine[J]. *Earth and Environment*, 2007, 22(3):324-329.
- [34] 黄冠星, 孙继朝, 张英, 等. 珠江三角洲污灌区地下水重金属含量及其相互关系[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(1):228-234.
HUANG Guan-xing, SUN Ji-chao, ZHANG Ying, et al. Content and relationship of heavy metals in groundwater of sewage irrigation area in Pearl River delta[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2011, 41(1):228-234.
- [35] 高继军, 张力平, 黄圣彪, 等. 北京市饮用水源地重金属污染物健康风险的初步评价[J]. 环境科学, 2004, 25(2):47-50.
GAO Ji-jun, ZHANG Li-ping, HUANG Sheng-biao, et al. Preliminary health risk assessment of heavy metals in drinking waters in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(2):47-50.
- [36] 宋宁生, 郭防. 广西某县部分农村居民饮用水地下水水质健康风险评估[J]. 职业与健康, 2012, 28(6):644-646.
SONG Ning-sheng, GUO Fang. Health risk assessment on drinking groundwater in rural residents of a county of Guangxi Province[J]. *Occup and Health*, 2012, 28(6):644-646.
- [37] 范清华, 黎刚, 王备新, 等. 太湖饮用水源地水环境健康风险评估[J]. 中国环境监测, 2012, 28(1):6-9.
FAN Qing-hua, LI Gang, WANG Bei-xin, et al. Environmental health risk assessment of drinking water source of Taihu Lake[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(1):6-9.
- [38] 王若师, 许秋瑾, 张炯, 等. 东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评估[J]. 环境科学, 2012, 33(9):3083-3088.
WANG Ruo-shi, XU Qiu-jin, ZHANG Xian, et al. Health risk assessment of heavy metals in Typical Township Water Sources in Dongjiang River Basin[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(9):3083-3088.