

doi:10.3969/j.issn.1007-3701.2020.03.007

广西贺州莲塘镇周边地下水铊异常浅析

夏杰¹, 胡俊良¹, 李莛¹, 赵武强¹, 刘飞¹,
张鲲¹, 程顺波¹, 崔森¹, 刘冰²

XIA Jie¹, HU Jun-Liang¹, LI Kun¹, ZHAO Wu-Qiang¹, LIU Fei¹,
ZHANG Kun¹, CHENG Shun-Bo¹, CUI Sen¹, LIU Bing²

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 武汉 430205; 2. 中国冶金地质总局山东正元地质勘查院, 济南 250101)

(1. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205; 2. Geological Exploration Institute of Shandong Zhengyuan, Jinan 250101)

摘要:贺州地区马尾河流域矿业活动发达,是铊污染易发源头区。选取马尾河下游区域作为重点研究区,通过采集机井、泉点水样开展重金属污染调查,分析地下水铊污染机理。分析结果表明:研究区地下水存在重金属铊、镉污染,Tl元素含量超标的地下水有3处,超标率18.5%,Cd元素含量超标的地下水1处。地下水重金属铊污染主要分布于莲塘镇、佛冲一带谷地,其中马尾河两岸地下水中的重金属Tl污染最严重,Tl元素超标3.0-9倍。同时采集了地表水样进行对比,研究表明区内地下水中的Tl污染与鹿寨组、榴江组中的铊元素高背景关系密切。

关键词:贺州;马尾河;鹿寨组;榴江组;地下水;重金属污染;铊

中图分类号:P595

文献标识码:A

文章编号:1007-3701(2020)03-0263-07

Xia J, Hu J L, Li K, Zhao W Q, Liu F, Zhang K, Cheng S B, Cui S and Liu B. Analysis of Thallium Anomaly in Groundwater Around Liantang Town, Hezhou, Guangxi. *South China Geology*, 2020, 36(3): 263-269.

Abstract: The area of Mawei River in Hezhou has developed mining activities and it is the source area of thallium pollution. Therefore, the lower Mawei River region is selected as the key research area. The heavy metal pollution was investigated by collecting underground water samples from the wells and springs, The mechanism of thallium contamination of groundwater was analyzed. It was found that the groundwater in the study area was polluted by heavy metals such as thallium and cadmium. Thallium pollution is mainly distributed in fochong valley of Liantang town and Fochong area. There were three groundwater with thallium element content exceeded the standard, with the exceeded rate of 18.5%. There were one groundwater with cadmium element content exceeded the standard, among them, the heavy metal Tl in groundwater along mawei River was the most seriously polluted, with Tl element exceeding the standard by 3.0-9 times, surface water samples were also collected for comparison. The research shows that Tl pollution is closely related to the high background of thallium in the luzhai formation and Liujiang Formation.

收稿日期:2020-6-14;修回日期:2020-7-4;责任编辑:董好刚

基金项目:中国地质调查局项目“广西贺州-梧州地区综合地质调查”(编号:DD20190826)、“南岭成矿带大义山-骑田岭锡矿地质调查”(编号:DD20190154)联合资助

第一作者:夏杰(1980—),工程师,从事地质矿产调查、矿山环境调查研究,E-mail:182313011@qq.com

Key words: Luzhai Formation; Liujiang Formation; groundwater; heavy metal pollution; thallium; Mawei river; Hezhou

铊及铊化合物广泛用于军事工业、现代高科技以及医学等领域^[1]。但铊(Thallium, Tl)属高毒类金属,具有蓄积毒性,为强烈的神经毒物,其毒性远远超过铅、镉和砷,一般认为其致死量为 12 mg/kg^[2]。铊对环境造成的影响具有明显滞后性,其长期危害比近期严重^[3]。铊通过受污染的土壤富集到农作物,经食物链进入人体并蓄积,从而造成健康损害^[4-5]。

铊在结晶化学和地球化学性质上具有亲石和亲硫双重性,主要以稀有分散元素赋存于一些特殊硫化物和硅酸盐矿物中^[6]。贵州兴仁滥木厂汞铊矿及云南南华砷铊矿是少有的独立铊矿床^[7-8]。含铊矿床则比较多,如广东云浮含铊黄铁矿、云南兰坪含铊锌矿、四川东北寨含铊金砷矿等^[9]。在矿产资源开发利用过程中,包括铊在内的重金属被释放入环境中,由此引发的环境污染问题日趋严重^[10-12]。研究区所在马尾河(贺江支流)流域 2013 年 7 月曾发生矿山企业排放含有 Cd 和 Tl 等重金属污染物的废水而引发环境污染事件,对流域生态系统与供水安全造成严重威胁^[13]。Cd 和 Tl 污染通常认为是由矿业活动引起,但与地质环境背景也有密切关系^[14-15]。笔者在对贺州市周边进行地下水取样分析发现,该地区地下水中 Tl 元素异常区与石炭系鹿寨组、泥盆系榴江组黑色岩系在空间上存在重合。为查明地下水中 Tl 元素异常与黑色岩系相关性,选取鹿寨组、榴江组出露面积较大的地区—贺州市莲塘镇周边区域进行加密采样,通过地下水中重金属元素的分布特征,结合前人的研究成果,分析该区地下水铊污染来源。

1 地质背景

研究区位于贺州市莲塘镇,印支期莲塘向斜核部及东翼。向斜核部为鹿寨组,部分被第四系覆盖,翼部为泥盆系。区内出露地层及岩性:中泥盆统信都组细砂岩、石英砂岩夹粉砂岩;中泥盆统唐家湾组、东岗岭组、巴漆组及上泥盆统融县组、五指山组主要为白云岩、白云质灰岩、灰岩;上泥盆统榴江组及下石炭统鹿寨组 1-3 段主要为硅质岩、硅质泥岩夹含炭质泥岩、泥质灰岩;鹿寨组 4-5 段为硅质泥

岩、砂质页岩;下石炭统巴平组为硅质条带灰岩;第四系望高组下部为砂砾石层夹泥炭层,上部为粘土层;桂平组下部为砾石层,上部为砂土层或粘土层。区内断裂:姑婆山断裂近南北向贯穿研究区,为略向西凸出的弧形断裂,切割莲塘向斜。

贺州地区矿产资源丰富,仅研究区以北的马尾河流域已开发利用的金属矿种就有钨、锡、铅、锌、砷、金、银等,以矽卡岩矿床及次生风化淋滤堆积为主。但研究区内除佛冲及广福村见开采鹿寨组黑色碳质页岩烧制红砖外,未见其它矿业活动。

2 样品采集

此次地下水水质重金属分析样主要部署在马尾河入江(贺江)口上游 6 公里流域内东岸,石炭系鹿寨组、泥盆系榴江组黑色岩系出露区。主要采集上述地层中的机井水及泉水,同时兼顾其它含水地层中地下水,此外还采集了少量地表水用于对比研究。采样遵循突出重点,兼顾其它,便于对比研究的原则。共采集地下水样 16 个,地表水样 6 个,采样控制面积约 60 km²。地下水及地表水采样及分布见图 1。

3 实验方法

首先在野外对所采集水样进行现场处理:经过 0.45 μm 滤膜过滤,装于 70 ml 高密度聚乙烯瓶中,并加入浓硝酸酸化至 pH 值小于 2, 然后送至实验室用于测试金属离子。

样品由中国地质调查局武汉地质调查中心中南矿产资源监督检查中心完成测试,测试仪器为电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)X series II 和电感耦合等离子体发射光谱谱仪(ICP-AES)ICAP 6300,参照 DZ/T0064-93 地下水水质检验方法,测试了地下水中 Cu、Pb、Zn、As、Fe、Mn、Cd、Tl、Ag 元素含量,其中 Tl 元素的检出限为 0.01 μg/L。

每批样品监测分析不少于 10% 的平行样,平行样的结果误差控制在 10% 以内,同时采用标准物质进行质量控制。

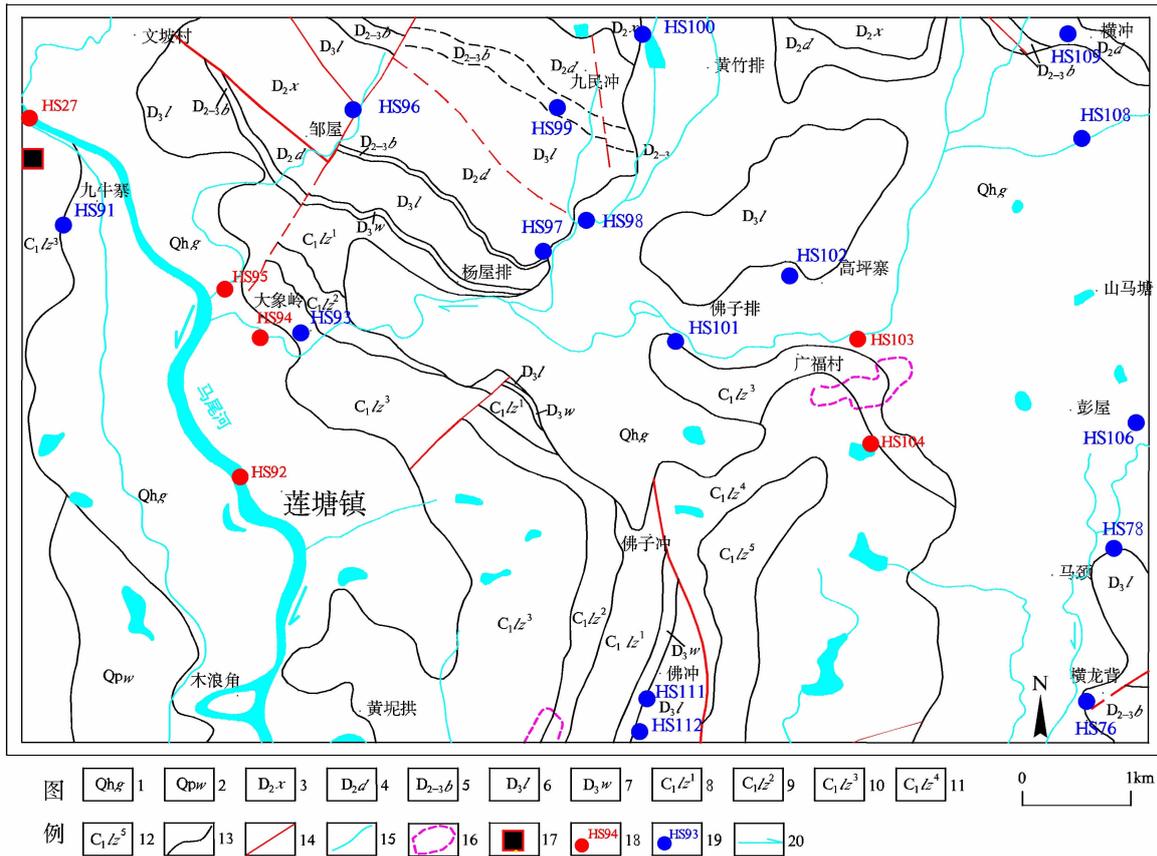


图1 马尾河下游段地质及采样分布图

Fig. 1 Geological and sampling distribution in the lower reaches of Mawei River

1.桂平组;2.望高组;3.信都组;4.东岗岭组;5.巴漆组;6.榴江组;7.五指山组;8.鹿寨组一段;9.鹿寨组二段;10.鹿寨组三段;11.鹿寨组四段;12.鹿寨组五段;13.地质界线;14.断层;15.水系;16.砖厂范围;17.垃圾堆场;18.地表水样及编号;19.地下水样及编号;20.地表水流向

4 测试结果分析

依据《中华人民共和国国家标准(生活饮用水卫生标准 GB5749-2006)》和《中华人民共和国地质矿产行业标准(地下水水质标准 DZ/T0290-2015)》评价研究区地下水水质污染程度,采用地下水水质标准(DZ/T0290-2015)中的Ⅲ类水质分类指标进行水质单项污染指数 Pi 计算。单项污染指数 $Pi = Ci/Co$ (Ci 为地下水样品中污染物的实测含量, Co 为地下水水质标准中污染物的限值)。

4.1 地下水结果分析

按照上述评价方法计算了 16 组地下水样单项污染指数(表 1)。由表 1 可见,地下水样 Ag、As 元素含量相对较低,Ag 元素仅有两组含量分别为 0.043 $\mu\text{g/L}$ 和 0.19 $\mu\text{g/L}$,其它样品中 Ag 含量均低于实验室测试检出限 (0.01 $\mu\text{g/L}$);As 含量最高为

1.64 $\mu\text{g/L}$,略高于 I、II 类水质指标 (1 $\mu\text{g/L}$),其它样品中 As 含量均小于 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。此外所有样品中 Cu、Pb、Zn、Fe、Mn 均未超地下水水质 II 类标准,表明了研究区地下水不存在重金属 Ag、As、Cu、Pb、Zn、Fe、Mn 七种元素污染。

地下水样中 Tl 元素含量高于实验室测试检出限(0.01 $\mu\text{g/L}$)的有 14 组,其中 Tl 元素单项污染指数有 3 组超标,超标率 18.8%。Tl 元素含量超标的地下水样为 HS78、HS91 及 HS93 号样,其中 HS91 号样 Tl 元素含量超标 9.3 倍,表明研究区地下水存在铊污染。地下水样 Cd 元素除 HS91 号样含量为 23.7 $\mu\text{g/L}$,超标 4 倍外,其它样品中 Cd 含量较低,不具有普遍现象。

所采集的 16 个地下水样,除 HS93 号样 pH 值为 6.33 略小于地下水水质 III 类水标准外,其它水样 pH 值在 6.5~8.01 之间,符合地下水水质 III 类水标准。地下水除 HS78 号样中 Tl 超标,而 Cd 元素含

表1 地下水样测试结果及评价指标

Table 1 Test results and evaluation indexes of groundwater

编号	pH 值	类型	出露 岩层	金属含量(μg/L)									污染指数(Pi)	
				Cu	Pb	Zn	Cd	As	Tl	Ag	Mn	Fe	Tl	Cd
HS76	7.67	上升泉	D ₃ l	0.52	0.058	142	0.14	0.24	0.068	<0.01	4.83	13.9	0.68	0.028
HS78	7.9	下降泉	D ₃ l	0.4	0.060	117	0.18	0.5	0.11	<0.01	0.48	11.9	1.1	0.024
HS91	7.19	机井	C ₁ lz ³	0.48	0.088	321	23.7	0.45	0.93	<0.01	30.2	5.43	9.3	4.74
HS93	6.33	机井	C ₁ lz ³	3.61	0.14	259	0.92	0.17	0.36	0.043	21.1	47.4	3.6	0.184
HS96	7.95	上升泉	D ₃ x	0.43	0.090	106	0.18	0.30	0.022	<0.01	0.72	37.1	0.22	0.036
HS97	7.99	上升泉	D ₂ d	0.39	0.040	109	0.26	0.32	0.024	<0.01	0.85	8.30	0.24	0.052
HS98	7.75	上升泉	D ₂ d	0.51	0.024	72.8	0.18	0.13	<0.01	<0.01	1.29	8.21	0.1	0.036
HS99	7.93	上升泉	D ₂₋₃ b	0.42	0.048	96.4	0.18	0.22	0.036	<0.01	0.89	9.17	0.36	0.036
HS100	7.41	上升泉	D ₃ x	0.34	0.14	100	0.11	<0.1	<0.01	0.019	0.73	13.4	0.1	0.022
HS101	7.7	上升泉	C ₁ lz ³	0.48	0.040	75.0	0.43	0.14	0.082	<0.01	0.55	39.5	0.82	0.086
HS102	7.96	上升泉	D ₃ l	0.67	0.044	77.9	0.39	0.36	0.042	<0.01	1.01	9.09	0.42	0.078
HS106	6.5	上升泉	D ₃ l	2.16	0.070	106	0.87	1.64	0.090	<0.01	59.7	25.3	0.9	0.174
HS108	6.61	下降泉	Qhg	0.93	0.24	743	0.13	<0.1	0.016	<0.01	5.36	31.5	0.16	0.026
HS109	8.01	机井	D ₂₋₃ b	0.27	0.028	90.1	0.13	0.12	0.054	<0.01	0.59	30.9	0.54	0.026
HS111	7.77	上升泉	D ₃ w	0.71	0.024	87.2	0.42	0.48	0.086	<0.01	0.72	7.22	0.86	0.084
HS112	7.3	上升泉	D ₃ l	0.50	0.046	101	0.50	0.28	0.094	<0.01	4.03	11.3	0.94	0.1

量较低外,其它样品中 Tl 元素含量较高的地下水 Cd 含量也相对较高。地下水样 Tl 元素与 Cd 元素含量关系密切。

4.2 地表水结果分析

在研究区内采集了 6 组地表水样(表 2),其中马尾河水样 2 个(HS27、HS92),马尾河支流地表水样 4 个,样品处理及分析测试沿用地下水水质标准,分析结果表明:紧邻广福砖厂的下游地表水样

(HS103)Tl 元素污染较为严重,污染指数为 2.3。该水系往下 5 km 处(HS94)Tl 元素污染指数迅速下降为 0.3,说明 Tl 污染在下游被稀释。马尾河中的两个水样 Tl 元素污染指数分别为 0.62 和 0.78,较除 HS103 号样外的其它几个地表水样高出一倍,此外 As、Mn 元素含量在所有地表水中也是最高,高出其它样品数倍。此外溪流水样 HS95 也存在较高的 As、Mn 元素含量。紧邻广福砖厂的上游地表

表2 地表水样测试结果及评价指标

Table 2 Test results and evaluation indexes of surface water samples

编号	金属含量(μg/L)									污染指数(Pi)	
	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Tl	Ag	Mn	Fe	Tl	Cd
HS27	4.45	0.23	78.3	0.16	12.2	0.062	<0.01	48.2	34.2	0.62	0.032
HS92	1.06	0.076	92.5	0.18	12.5	0.078	<0.01	39.4	8.44	0.78	0.036
HS94	1.03	0.056	89.9	0.15	1.56	0.03	<0.01	13.2	21	0.3	0.030
HS95	1.35	0.056	85.3	0.14	4.36	0.028	<0.01	22.9	31.8	0.28	0.028
HS103	0.61	0.068	88.7	0.13	0.75	0.23	<0.01	2.67	20.3	2.3	0.026
HS104	0.29	0.24	87.2	0.12	1.47	0.01	<0.01	0.67	9.24	0.1	0.024

组泥质含量较高的黑色岩系属 Tl 元素高背景区, 泥盆系碳酸盐岩、砂岩属 Tl 元素低背景区。研究区地下水中 Tl 元素含量高低与含水地层中 Tl 元素含量高低在空间存在重合, 因此将地下水分为两类: 碳酸盐岩、砂岩中的地下水和黑色岩系中的地下水(第四系盖层忽略, 根据资料推测 HS98 号样位于 D_2d , HS102、HS106 号样位于 D_3l)。

碳酸盐岩、砂岩中地下水水质较好, 不存在 Tl 元素污染及其它重金属污染, 其中 HS96、HS97、HS98、HS99、HS100、HS109 号样均属此类, 泉口位于断层交汇部位信都组 (D_{2x}) 砂岩中的 HS96、HS100 号上升泉沿断裂上升, 水源补给主要为周边山区大气降水, 重金属均不存在超标, 水质好, 尤其是 HS96 上升泉涌水量达 120 L/s, 经化验分析为优质的备用饮用水源。泉口位于东岗岭组 (D_2d) 及巴漆组 (D_{2-3b}) 灰岩、白云质灰岩中的: HS97、HS98 及 HS99 号上升泉及机井 HS109 中的重金属含量均较低、但机井 HS109 中的 Tl 元素含量较泉水稍高。

黑色岩系中的地下水: 统计发现所有 Tl 元素污染指数 $P_i \geq 0.68$ 的地下水样均位于黑色岩系地层中。且在黑色岩系中仅推测泉口位于榴江组 (D_3l) 中的 HS102 号水样 Tl 元素污染指数略小外, 其它所有样品 Tl 元素污染指数 $P_i \geq 0.68$ 。

此外第四系桂平组 Qhg 中的 HS108 号下降泉经调查补给为近源无污染溪水, 不具代表性, 不存在重金属超标现象。

5.3 铊(Tl)元素异常成因分析

位于马尾河东西岸的九牛寨机井 (HS91)、大

象岭机井(HS94), 井深分别为 43 m 及 59 m, 上部分别覆盖 15 m 及 1 m 厚的桂平组砾石层及粘土层, 下伏为鹿寨组三段(C_1Lz^3)硅质岩、碳质泥岩、页岩及硅质灰岩。上述两井中 Tl 元素异常值最高, 较马尾河河水高出数倍-数十倍, 此外还有较高的 Zn、Mn 含量。其中九牛寨机井中不仅存在 Tl 元素污染, 还存在 Cd 元素污染, 调查发现附近有大型垃圾、废弃物堆场, 可能存在受污染的地表水下渗引起; 大象岭机井周边未见污染、附近地表水中 Tl 元素含量不高, Tl 污染可能来自高背景值含水地层, 但不排除存在与九牛寨机井类似的 Tl 元素污染源。由于上述机井中 Tl 元素来源存在多源性, 造成其 Tl 元素污染最为严重、且两机井中重金属元素含量差别较大。黑色岩系地层中的 Tl 可能是其 Tl 元素污染源之一。

除上述机井外, 地下水中 Tl 元素污染指数 $P_i \geq 0.68$ 的共计 6 个, 泉口均位于鹿寨组 (C_1l)、榴江组 (D_3l) 地层中, 其中 HS101、HS111、HS112 号泉水为同一断裂控制的上升泉带上, 检测结果显示重金属含量值也相当; 此外泉口位于榴江组 (D_3l) 中 HS76、HS78 及 HS106 号泉水可能存在类似的断裂控制, 以 HS111 号泉水为例(图 3)就该类地下水中铊(Tl)元素异常成因做简要分析:

HS111 号上升泉位于谷地向斜核部, 在地质构造上, 上覆第四系粘性土起到相对隔水的作用, 从而使下伏基岩裂隙水、岩溶水普遍具有承压性。受断裂构造的影响, 岩溶水、裂隙水沿挤压断裂(控水断裂)出露成泉。泉水补给主要为大气降水, 修筑公路、砖厂开采黑色页岩及砍伐树木造成水土流失致

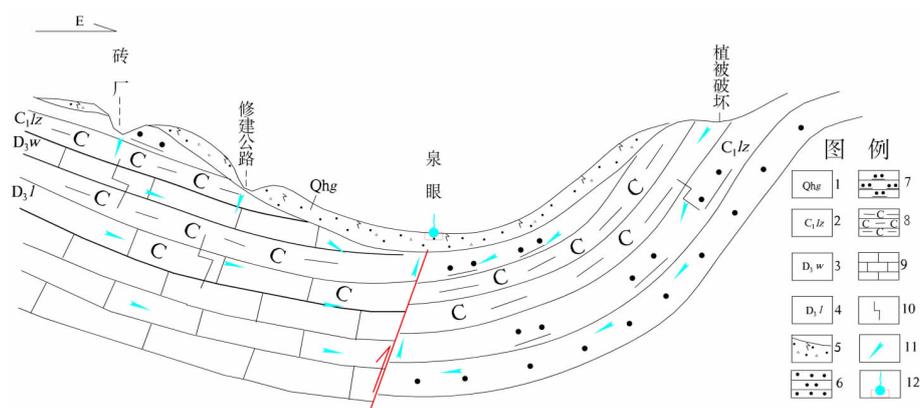


图3 地下水铊元素异常成因(HS111)

Fig. 3 The anomalous origin of thallium in groundwater(HS111)

1.桂平组;2.鹿寨组;3.五指山组;4.榴江组;5.含碎石土;6.砂岩;7.硅质岩;8.炭质泥岩;9.节理;10.上升泉;11.地下水流向;12.上升泉

使第四系隔水层被破坏,具有高背景值鹿寨组、榴江组含 Tl 黑色岩系暴露于地表,改变了原有的表生环境,使原本深埋地下还原环境的地层直接暴露于空气之中,转变为氧化环境。在此过程中,原本处于还原状态较为惰性的 Tl 元素被活化进入水体(地表水 HS103 中的 Tl 元素含量高便是此因),含氧量充足的含 Tl 地表水体沿开挖破坏面、裂隙快速进入地下岩层中,进一步活化岩层中的 Tl 元素,致地下水中的 Tl 污染进一步加剧。因而造成此类泉水普遍具有较高 Tl 元素异常。

6 结论及建议

(1) 通过对莲塘镇周边地下水重金属污染调查,查明莲塘镇一带存在 Tl、Cd 污染,Tl 元素含量超标 3 组,超标率 18.8%,Cd 超标 1 组。莲塘镇一带地下水中 Tl 元素含量普遍较高。

(2) 地下水 Tl 元素异常主要来源于高背景值的鹿寨组、榴江组黑色岩系,地表岩层破坏致还原状态较为惰性的 Tl 被活化,进入地下含水层。上述地层中的地下水样除 HS102 号污染指数略小外,其它所有地下水样中 Tl 污染指数 $P_i \geq 0.68$ 。

(3) 对地下水 Tl 元素异常地段应集中供水,不能继续饮用铊超标地下水。区内尽可能不用地下水进行灌溉。改善农作物结构,在 Tl 浓度较高的地段改种景观植物等。

(4) 合理规划基础设施建设,不在富铊地层中大挖大建。避免更多的富铊岩层暴露于地表,致使铊元素被活化迁移至地下水中。

参考文献:

[1] 陈红兵,高金燕.铊人体的杀手[J].化学世界,2005,46(12):763-766.
 [2] 李汉帆,朱建如,付洁.铊的毒性及对人体的危害[J].中国公共卫生管理,2007,23(1):77-79.
 [3] 王春霖,陈永亨.环境中的铊及其健康效应[J].广州大学学报(自然科学版),2007,6(5):50-54.
 [4] 许世龙,陈秋平,石国宁.铊在环境介质中的迁移机制及

其对人体健康的影响[J].微量元素与健康研究,2015,32(3):67-69.

- [5] 邓红梅,陈永亨,刘涛,吴翠琴,仇荣亮,巫贵明,曾冬媚.铊在土壤-植物系统中的迁移积累[J].环境化学,2013,32(9):1749-1757.
 [6] 陈永亨,张平,吴颖娟,齐剑英,刘娟,王津,邓红梅,张海龙,苏龙晓.广东北江铊污染的产生原因与污染控制对策[J].广州大学学报(自然科学版),2013,12(4):26-31.
 [7] Zhang Z, Chen G L, Zhang B G. The Lanmuchang Tl deposit and its environmental geochemistry [J]. Science in China (Series D), 2000, 43 (1): 50-62.
 [8] 张忠,张兴茂,张宝贵.南华铊矿床元素地球化学和成矿模式[J].地球化学,1998,27(3):269-275.
 [9] 陈永亨,谢文彪,吴颖娟,王正辉.中国含铊资源开发与铊环境污染[J].深圳大学学报(理工版),2013,18(1):57-63.
 [10] Xiao T F, Guha J, Boyle D. High thallium content in rocks associated with Au -As -Hg -Tl and coal mineralization and its adverse environmental potential in SW Guizhou, China [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2004, 4(3): 243-252.
 [11] 张忠,张宝贵,龙江平.中国铊矿床开发过程中铊环境污染研究[J].中国科学(D辑),1997,27(4):331-336.
 [12] 聂爱国,龙江平.贵州西南地区慢性铊中毒途径研究[J].环境科学与技术,1997(1):12-14.
 [13] 蓝郁,梁荣昌,赵学敏,马千里,许振成,苟婷,王丽,卓琼芳.突发镉、铊环境污染事件及应急处置对贺江生态风险的影响[J].环境科学学报,2017,37(9):3602-3612.
 [14] 张鲲,胡俊良,刘孟合,李振华,李堃,程顺波,崔森,夏杰,赵武强,刘飞,彭三国.广西贺州石龙河上游地下水铊污染机理探讨[J].华南地质与矿产,2020,36(1):65-71.
 [15] 余昌训,彭渤,唐晓燕,谢淑容,吴甫成,尹春艳,杨广,涂湘林.黑色页岩与土壤重金属污染[J].矿物岩石地球化学通报,2008,27(2):137-144.
 [16] 宁增平,蓝小龙,黄正玉,陈海燕,刘意章,肖唐付,赵彦龙.贺江水系沉积物重金属空间分布特征、来源及潜在生态风险[J].中国环境科学,2017,37(8):3036-3047.
 [17] 康志强,黄春阳,黄之巍,贝为昶,梁爽,黄秀凤,钟春里,周博武,农少年,烁荣,玉秋明.西南岩溶地区1:5万水文地质环境地质调查报告[R].广西壮族自治区地质调查院,2016.