

鄱阳湖流域上游铀尾矿库周边水体中铬形态及健康风险评估*

易玲¹, 高柏^{1**}, 丁小燕², 马文洁¹, 杜超超¹, 樊骅¹, 李艳梅¹

(1: 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 水资源与环境工程学院, 南昌 330013)

(2: 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 以鄱阳湖流域上游铀尾矿库周边水体为研究对象, 在研究铬(Cr)污染程度的基础上, 采用水文地球化学模拟软件 PHREEQC 计算 Cr 各不同赋存形态的浓度, 讨论不同条件下 Cr 形态的变换规律以及健康风险评估, 对研究水体中 Cr 生物有效性具有实际意义。结果表明: 铀尾矿区排放水、渗滤水、浅层地下水中的 Cr 浓度均未超出相关标准值。水体中 Cr 主要赋存形态大多为 Cr(III) 的水解产物 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 。pH 和电子活度(pe)共同影响 Cr 在水体中的赋存形态, 当 pH=3~5 时, 以 CrF^{2+} 为优势离子; 当 pH>5 时, 随 pH 递增, pe 值对 Cr 赋存形态的影响增加, pe 值增大, Cr(III) 水解产物浓度逐渐减少, 而 Cr(VI) 氧化产物逐渐增加。浅层地下水中的 Cr 不会对人体产生致癌风险和非致癌风险, 但当 pH、pe 变化时, Cr 致癌风险系数均高于 ICRP 和 USEPA 推荐的最大可接受值。由于 Cr(VI) 的毒性远强于 Cr(III), 故应密切关注水体中 pe 与 pH 值, 避免污染加重。

关键词: 铬(Cr); PHREEQC; 赋存形态; 风险评估; 鄱阳湖流域

Species and health risk assessment of chromium around uranium tailing pond in the upper reaches of Lake Poyang Basin*

YI Ling¹, GAO Bai^{1**}, DING Xiaoyan², MA Wenjie¹, DU Chaochao¹, FAN Hua¹ & LI Yanmei¹

(1: *State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, P.R.China*)

(2: *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China*)

Abstract: Taking the water around the uranium tailing pond in the upper reaches of Lake Poyang Basin as the research object, the pollution characteristics of chromium (Cr) were studied, and the contents of Cr in different speciations were calculated by the hydrogeochemical simulation software PHREEQC. Then the morphological variations under different conditions were discussed, and health risk assessment was realized. The results showed that the concentrations of Cr in the uranium tailing discharge water, tailing leachate and shallow groundwater did not exceed the relevant standard values. It was found that trivalent chromium was the main form with exhibition of $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ and $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ in most samples. Chromium speciation were affected by pH and electron activity (pe) together. In the condition of pH=3-5, CrF^{2+} was the dominant species. When pH>5, the effect of pe value on the chromium speciation was more obvious with the increase of pH. When the pe value increased, the concentration of hydrolysate Cr(III) decreased gradually but the oxidation product Cr(VI) increased gradually. The health risk assessment proves that chromium in shallow groundwater did not cause carcinogenic risk and non-carcinogenic risk to human health. While the pH and pe changed, the carcinogenic risk coefficient of chromium will be higher than the maximum acceptable level recommended by ICRP and USEPA. As the toxicity of hexavalent chromium is much stronger than trivalent, it is necessary to pay close attention to the pe and pH values in the water to avoid the increase of pollution.

Keywords: Chromium(Cr); PHREEQC; speciation; risk assessment; Lake Poyang Basin

* 2019-02-17 收稿; 2019-08-27 收修改稿.

国家自然科学基金项目(41362011, 41502235)和江西省重点研发计划项目(20181ACG70023)联合资助.

** 通信作者; E-mail: gaobai@ecit.cn.

铬(Cr)对人体健康具有双重性,Cr(Ⅲ)是人体必需的微量元素之一,但Cr(Ⅵ)具有明显的致畸、致癌、致突变作用,已被美国的环境保护机构(USEPA)列为17种高度危险的毒性物质之一,且由于Cr的六价可溶性化合物含有剧毒,已被USEPA与国际癌症研究机构(IARC)归类为致癌物^[1-2].水体中的Cr污染一方面源自制革、冶金、电镀等行业含Cr废水的排放^[3-5],另一方面包括矿山开采过程中含Cr矿山废水的排放及尾矿堆的风化、淋滤等作用致使Cr溶解进入水环境造成的污染^[6-7].

目前国内外对于Cr污染研究主要围绕在水体-土壤系统中污染特征、污染评价、污染治理及健康风险评估开展,如:刘昔等^[8]对我国18个湖泊或水域中6种重金属进行生态风险评估,结果表明在相同暴露浓度下重金属Cr对淡水生物造成的生态风险居于第二;赵庆令等^[9]研究表明济南市某废弃化工厂区域土壤Cr富集程度显著,主要是化工厂长期堆放大量铬渣引起的人为污染所致;Zinabu等^[10]监测了Kombolcha工业废水和排放河流中重金属浓度,发现制革厂废水中Cr浓度远超排放标准,且河水中制革厂下游混合区Cr浓度是上游的52倍,给下游造成了极大的生态风险危害.对环境中Cr的赋存形态也开展了一些工作,如赵胜男等^[11]研究了重金属在乌梁素海水体中的赋存形态以及影响因素,主要集中于湖泊、沉积物^[12-13]等介质中重金属形态研究.目前对于铀矿山周边水体放射性元素研究较多,而关于其水体中Cr的赋存形态以及水化学成分、水环境参数对重金属Cr的形态影响研究略显不足.

不同形态Cr的生物毒性差异很大,Cr(Ⅵ)比Cr(Ⅲ)更易溶解、迁移,且毒性是Cr(Ⅲ)的100倍,对人体健康危害更大.研究铀尾矿库周边水体的总Cr浓度,仅能对水中Cr污染状况做出简单判断,未能准确评估Cr生物有效性和潜在风险,存在一定的局限性.Cr对水体的污染以及对人体产生的健康风险,不仅取决于Cr的总浓度,还取决于Cr的赋存形态^[14-16],研究水体中Cr的赋存形态对于后续探讨其生物地球化学过程以及对人类健康的毒害作用具有实际意义.水体中重金属的形态分析方法主要包括数值模拟与实验测定,与痕量、超痕量元素总浓度分析相比,形态分析的要求更高,由于元素的化学形态复杂性和环境因素影响,实验测定开展起来较困难,目前对元素化学形态的研究主要使用水文地球化学模拟软件等来开展^[17].PHREEQC是由美国地调所(USGS)开发的一款用于计算低温环境下多种水文地球化学反应的模拟软件,功能较多,具有很多优点:①设计了Pitzer子程序,可以对活度校正;②几乎能解决水、气、岩土相互作用系统中所有平衡热力学和化学动力学问题,进行存在形式和饱和指数的计算;③能拓展利用其他模拟软件的最新热力学数据库,使用者可根据需要进行选择.由于其广泛的实用性和强大的功能,是目前国际上应用最广的一种地球化学模拟程序^[18-21].

鄱阳湖是我国面积最大的淡水湖,位于其上游的铀矿长期开采冶炼产生大量含Cr废矿石、尾矿砂和废水,通过降水淋滤、风化、渗漏、土壤-地下水迁移等作用进入水体中,最终随地表径流、地下水汇入鄱阳湖.且Cr具有毒性大、易富集、难降解的特性,可以通过生物富集、食物链等过程危害人体健康,进而影响矿区生态环境,可能会对整个鄱阳湖流域生态环境造成污染,因此有必要开展某铀尾矿库周边水体中Cr的赋存特征和潜在风险研究.本文选取鄱阳湖上游铀尾矿库周边水体为研究对象,在研究Cr总量的基础上,采用PHREEQC模拟计算Cr在水体中的赋存形态以及讨论其在不同pH、电子活度(pe)下的变化规律,并对Cr经饮水途径的人体健康风险进行评价,以期研究水体中Cr的生物效应、迁移转化规律以及污染控制提供依据.

1 研究区概况

研究区位于鄱阳湖流域上游,属于亚热带潮湿多雨气候区,年均降雨量为1847 mm.该矿区地势总体上东南高,西北低,沟谷深切,水系发育.赋矿岩石以酸性火山岩为主,属火山岩型铀矿,乃我国较大的铀生产基地之一,已有将近60年的开采历史.尾矿库库区汇水面积为1.63 km²,属三级库,库型为山谷型,周边三面环山,山势陡峻,相对高差150 m左右,库内储存有大量尾矿砂、尾矿浆和尾矿液,目前坝脚长年存在流量较大的废水渗漏问题,坝肩排水沟和副坝排渗体存在季节性渗漏水排出.

2 材料与方法

2.1 样品采集及分析方法

根据对居民居住位置、尾矿库及其周边水体水流方向的调研结果,选取排水口水样(4个)、尾矿区渗滤

水(3个)及浅层地下水(6个)共13个采样点,其采样位置见图1。其中浅层地下水为周边村庄民井和下降泉水,属同一潜水含水层,取样深度为2~8 m。每个采样点用清洗干净的直立式采样器采集两组水样,储存于经样品润洗过的聚乙烯瓶中,一组加入浓硝酸使其pH值小于2,用于阳离子与微量元素的检测;另一组用于阴离子检测。密封放至事先准备好的冰盒中,使温度保持在4℃以下送回实验室待检。野外现场采用S731型便携式测量仪测定pH值、氧化还原电位(Eh)值、电导率、温度(T)等,并根据Eh值和T计算pe值;室内采用滴定方法测定水中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 浓度,采用离子色谱(ICS-1100)测定水样中阴离子(F^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-)浓度,电感耦合等离子发射光谱仪(iCAP7400)测定水样中阳离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+})浓度。Cr浓度通过Agilent电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 7500)进行测定,检出限为0.009 $\mu\text{g/L}$,精密密度为1.88%,加标回收率为95.9%。水样分析过程中设置空白对照,并作平行样重复测定。

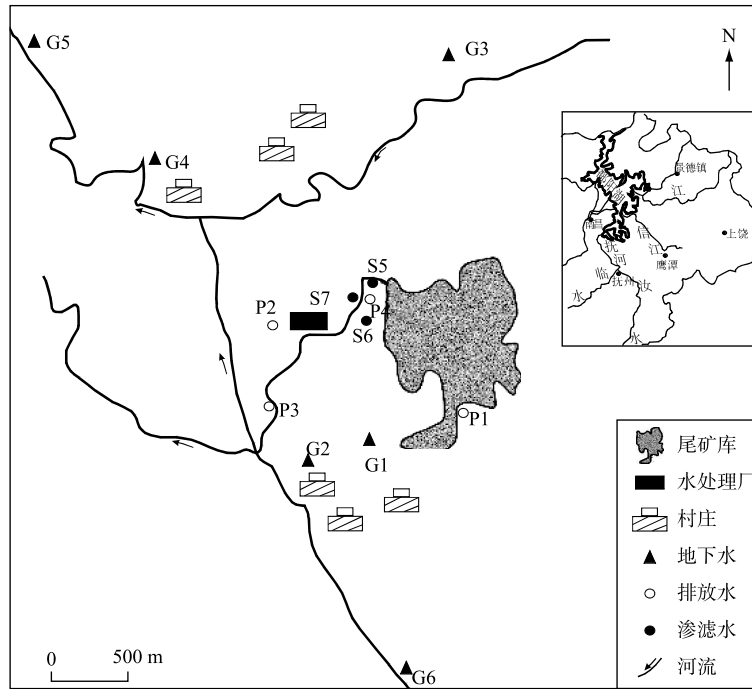


图1 采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites

2.2 健康风险评估模型

本研究采用美国EPA推荐的人体暴露健康风险评估模型,对铀尾矿库周边浅层地下水中Cr进行健康风险评估。本研究地下水中Cr主要是通过饮水暴露途径进入人体,因此本文仅考虑饮水暴露途径的健康风险评估。

按照毒理学性质将Cr(VI)归为具有致癌风险的无阈化合物,通过饮水途径摄入的致癌物致癌风险(R_i)评价模型^[22-24]为:

$$R_i < 0.01 \text{ 时}, R_i = CDI \cdot SF \quad (1)$$

$$R_i > 0.01 \text{ 时}, R_i = 1 - \exp(-CDI \cdot SF) \quad (2)$$

式中, R_i 为污染物经饮水途径的个体终生致癌风险,无量纲; CDI 为单位体重日均暴露剂量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; SF 为致癌斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d})/\text{mg}$ 。

通过饮水途径摄入的Cr非致癌风险评价(H_i)模型为:

$$H_i = CDI / RfD \quad (3)$$

式中, H_i 为非致癌风险指数, 无量纲; RfD 为参考剂量, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$.

通过饮水途径摄入的 Cr 单位体重日均暴露量 CDI 计算公式为:

$$CDI = \frac{CW \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (4)$$

式中, CW 为水体中污染物质量浓度, mg/L ; IR 为日均饮水量, L/d ; EF 为暴露频率, d/a ; ED 为暴露持续时间, a ; BW 为体重, kg ; AT 为平均接触时间, d .

根据国家卫生和计划生育委员会对外公布的 2010 年全国第六次人口普查结果, 江西省人均预期寿命为 74.33 a ^[25]; 参考国家统计局的统计数据, 江西省人均体重 BW 为 63.957 kg ^[26]. USEPA 建议成人每日饮水饮水量 IR 为 $2 \text{ L}/\text{d}$, 饮水暴露参数和致癌强度系数、非致癌物质参考剂量参照 USEPA 标准^[27-28]; $EF = 365 \text{ d}/\text{a}$, $ED = 30 \text{ a}$, $AT_{(\text{致癌})} = 74.33 \times 365 \text{ d}$, $AT_{(\text{非致癌})} = 30 \times 365 \text{ d}$, $SF_{\text{Cr(VI)}} = 41 (\text{kg}\cdot\text{d})/\text{mg}$, $RfD_{\text{Cr(VI)}} = 3 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, $RfD_{\text{Cr(III)}} = 1.5 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$.

3 结果与讨论

研究区各采样点重金属 Cr 浓度及其水化学参数见表 1.

3.1 铀尾矿区周边水体水环境特征

3.1.1 水化学特征 由表 1 可知, 研究区排放水 (P1~P4)、渗滤水 (S5~S7) 和周边浅层地下水 (G1~G6) 阳离子中 Ca^{2+} 浓度最高, 其次是 Na^+ 和 Mg^{2+} . 浅层地下水阴离子中 HCO_3^- 浓度最高, 而排放水和渗滤水 SO_4^{2-} 占绝对优势. 研究区 F^- 浓度偏高, 排放水和渗滤水均超过《污水综合排放标准》(GB 978—1996) 规定的二级标准限值 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 或三级标准限值 $20 \text{ mg}/\text{L}$, 浅层地下水均超过《地下水质量标准》(GB/T 14848—1993) 中氟化物三类标准限值 $1 \text{ mg}/\text{L}$, 主要是由于铀矿开采过程中萤石、氟磷灰石等含氟矿物的释放^[29], 通过饱和带对流迁移、包气带毛细迁移等物理迁移以及淋溶迁移、胶体吸附迁移等化学迁移进入周边地表水和浅层地下水中. 排放水、渗滤水和地下水 pH 值范围分别为 $4.67 \sim 7.38$ 、 $4.52 \sim 8.66$ 和 $5.75 \sim 6.68$, 可知排放水和渗滤水的 pH 值跨度较大. 结合野外调查资料推断其主要是各采样点地理位置分布及矿山活动等因素造成的, 矿区主要采用氧化钙处理废水, 致使尾矿库里排放水 P1、尾矿库水处理厂排放水 P2 及坝顶渗滤水 S5 呈弱碱性; 因矿冶过程中采用硫酸作溶剂, 尾矿砂与硫酸在长期的接触反应下形成大量的 H^+ , 致使水渠水 P4、坝底渗滤水 S6 及坝底旁农田积水 S7 呈酸性. 从表 1 还可看出 3 种类型水体 pe 值在 $2.20 \sim 6.66$ 范围内波动, 表明水体均处于氧化环境, 变化不大.

表 1 各采样点 Cr 浓度及水化学参数分布情况*

Tab.1 Distribution of chromium content and characteristic parameters at each sampling site

采样点(样品)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-	Cr	pH	Eh	pe
P1(尾矿库排放水)	17.30	18.67	12.80	173.14	26.90	53.9	5.45	1297.78	38.44	32.89	3.58	7.38	228	3.86
P2(水处理厂排放水)	32.50	15.94	7.79	172.76	55.62	43.2	4.49	1283.91	42.98	48.47	1.45	7.23	256	4.34
P3(村落排水口)	17.20	16.12	9.89	138.94	28.47	41.7	4.32	1237.71	43.55	29.49	0.88	6.88	276	4.68
P4(村口水渠水)	18.20	26.58	12.30	122.71	12.74	26.3	2.03	1006.93	43.56	74.88	0.56	4.67	339	5.75
S5(坝顶渗滤水)	31.80	31.22	6.10	224.94	26.57	64.4	6.48	1600.55	113.68	127.50	0.78	8.66	130	2.20
S6(坝底渗滤水)	34.20	20.49	4.07	171.34	19.32	83.1	5.21	1322.33	49.4	16.87	1.01	4.97	371	6.29
S7(坝底农田旁积水)	36.00	19.97	5.32	172.51	17.93	83.2	5.43	1317.21	76.96	14.43	2.05	4.52	393	6.66
G1(井水)	8.77	5.37	0.87	12.14	1.42	15.3	2.77	14.40	12.52	32.64	1.52	5.75	389	6.59
G2(废弃井水)	9.26	6.81	1.27	12.56	1.05	15	2.32	10.29	14.02	28.56	0.68	5.81	367	6.22
G3(山泉水)	8.88	5.56	1.23	11.50	1.02	17.8	2.68	9.30	13.40	33.84	1.20	6.68	229	3.88
G4(废弃井水)	9.23	7.74	1.07	12.38	3.74	15.7	2.20	11.54	13.51	32.19	1.65	6.08	274	4.64
G5(井水)	9.93	6.32	1.00	13.70	33.33	16.4	2.19	11.94	14.59	29.92	1.38	6.47	275	4.66
G6(山泉水)	9.75	6.43	1.37	12.52	1.40	15.1	2.51	9.22	13.63	33.31	1.17	6.28	280	4.75

* Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 浓度单位为 mg/L , Cr 浓度单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$, Eh 单位为 mV; Eh 为氧化还原电位; pe 为电子活度.

各采样点 Cr 检出率为 100%,但浓度大小不一,排放水、渗滤水和周边浅层地下水 Cr 浓度范围分别为 0.56~3.58、0.78~2.05 和 0.68~1.65 $\mu\text{g/L}$,平均值为 1.62、1.28 和 1.26 $\mu\text{g/L}$ 。浅层地下水中 Cr 浓度略低于排放水和渗滤水,其中尾矿库排放水 P1 中 Cr 的浓度最高,达到 3.58 $\mu\text{g/L}$,经过水处理厂处理后排放水 Cr 浓度降低,这说明尾矿库周边浅层地下水和地表水中的 Cr 可能来自于尾矿库,尾矿库排放水经渗透等作用进入坝顶和坝底产生渗滤水,进而排放水和渗滤水中 Cr 通过径流、下渗等作用迁移进入浅层地下水中。而随着尾矿砂风化淋滤等作用导致 Cr 的释放,坝底渗滤水和坝底积水 Cr 浓度高于坝顶渗滤水。地下水中 Cr 浓度总体上随着距尾矿库越远呈现下降趋势。G4 采样点 Cr 浓度最高,其次为 G1 采样点,可能因为 G1 井周围为农田土壤,植物等有机物对 Cr 具有一定的吸附作用,因而 G1 略低于 G4。G2 虽距尾矿库较近浓度却最低,这是由于 G2 废井位于地下水上游区域,受尾矿库的影响较小,且该井周边根系发达、土壤发黑、富含腐殖质,能吸附并沉淀重金属^[30]。据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定,总 Cr 浓度最高允许排放标准为 1.5 mg/L,Cr(VI)浓度最高允许排放标准为 0.5 mg/L,说明排放水中 Cr 浓度均未超标;据世界卫生组织颁布的《饮用水准则》(第四版)规定,饮用水中总 Cr 浓度通常低于 2 $\mu\text{g/L}$,则浅层地下水 Cr 浓度未超过标准值;虽渗滤水无相关标准限值,参照《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中 V 类总 Cr 浓度一般用水限值为 0.1 mg/L,表明渗滤水中 Cr 浓度较低。

根据舒卡列夫法对周边水体水化学类型进行分类,并采用 Aquachem 软件绘制 Piper 三线图,获取不同采样点的水化学类型。由图 2 可知,浅层地下水与排放水、渗滤水水化学类型差异显著。研究区内浅层地下水化学类型除 G1 为 $\text{Ca}\cdot\text{Na}\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4$ 型水外均为 $\text{Ca}\cdot\text{Na}\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}$ 型水。由于生产过程中采用硫酸作为溶浸剂且在废水中加入了大量石灰,排放水、渗滤水化学类型为 $\text{Ca}\cdot\text{SO}_4$ 型水。

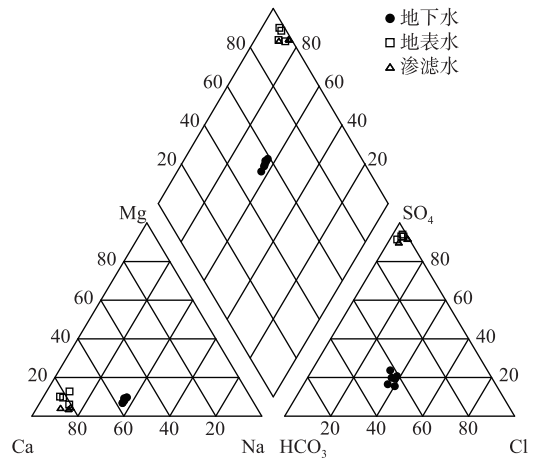


图 2 水化学成分 Piper 三线图

Fig.2 Piper III diagram of water chemical composition

3.1.2 Pearson 相关性分析 采用 SPSS 18.0 统计分析软件对尾矿库周边水体各化学参数之间进行 Pearson 相关分析。计算所得相关系数如表 2~4 所示。

通过离子间的相关性可以判定离子污染源、途径等,如果离子间存在显著或极显著相关性,说明这些元素可能具有同源关系或复合污染,相关系数越接近 1,各组分同源性越好^[28]。由表 2 可知,地下水阴阳离子间 Ca^{2+} 与 F^- 在 0.01 水平上显著相关,相关系数分别为 0.850,说明地下水中 Ca^{2+} 与 F^- 具有同源性;其次, Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 、 K^+ 和 NO_3^- 在 0.05 以上水平显著相关,相关系数分别为 -0.948 和 -0.832,表明各离子来源有一定的关联;Cr 与各离子间相关性不显著,多种因素共同影响水体中的 Cr 浓度,Cr 与 Mg^{2+} 的相关系数最大为 -0.675,相关系数的绝对值大于 0.6,在一定程度上呈中等负相关;与 Ca^{2+} 的相关系数最小,呈弱相关。

由表 3 可知,排放水阴阳离子各组分间不存在显著相关性,表明具有多种因素影响水体中主要阴阳离子浓度,阴离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在 0.01 水平上显著相关,说明 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 具有相同的排放源和相似的化学性质;水中 Cr 与 NO_3^- 在 0.05 水平上呈显著负相关,相关系数为 -0.985,与 Na^+ 、 K^+ 、 F^- 相关系数的绝对值小于 0.3,呈弱相关性。

由表 4 可知,渗滤水阴阳离子间 Ca^{2+} 、 K^+ 分别与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 均在 0.05 水平上显著相关,说明渗滤水中 Ca^{2+} 、 K^+ 的来源与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 具有密切关系,可能来源于水冶铀矿石加入的溶浸剂、生石灰以及矿山开采后的废液、矿渣等。水中 Cr 与 Na^+ 、 F^- 的相关系数分别为 0.907、-0.748,为高等程度相关,与 Mg^{2+} 、 NO_3^- 呈弱相关。

尾矿库周边水体中各阴阳离子在一定程度上能够影响 Cr 的浓度,且不同种类水体中各离子组分间以及与 Cr 的相关性不同,影响程度不同。

表2 地下水水化学参数的相关系数

Tab.2 Correlation coefficients among chemical parameters of groundwater

	Cr	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	pH	pe
Cr	1												
Na ⁺	-0.104	1											
K ⁺	0.038	0.378	1										
Mg ²⁺	-0.675	0.279	0.222	1									
Ca ²⁺	0.023	0.835 *	0.314	-0.210	1								
F ⁻	0.215	0.670	0.030	-0.376	0.850 *	1							
Cl ⁻	0.168	-0.193	-0.364	-0.025	-0.295	0.226	1						
NO ₂ ⁻	0.026	-0.667	-0.832 *	-0.065	-0.715	-0.547	0.177	1					
SO ₄ ²⁻	0.561	-0.289	-0.207	-0.948 **	0.211	0.224	-0.271	0.126	1				
NO ₃ ⁻	-0.368	0.808	0.422	0.315	0.734	0.694	0.103	-0.797	-0.416	1			
HCO ₃ ⁻	0.502	-0.358	-0.359	0.061	-0.650	-0.425	0.368	0.642	-0.124	-0.636	1		
pH	0.095	0.315	-0.178	0.297	-0.004	0.379	0.828 *	-0.042	-0.557	0.401	0.375	1	
pe	-0.219	-0.300	-0.141	-0.360	0.073	-0.233	-0.726	0.200	0.612	-0.361	-0.438	-0.925 **	1

* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关. pe 为电子活度.

表3 排放水水化学参数的相关系数

Tab.3 Correlation coefficients among chemical parameters of tailing discharge

	Cr	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	pH	pe
Cr	1												
Na ⁺	-0.112	1											
K ⁺	-0.296	-0.398	1										
Mg ²⁺	0.372	-0.820	0.654	1									
Ca ²⁺	0.765	0.517	-0.675	-0.299	1								
F ⁻	0.123	0.893	-0.764	-0.863	0.732	1							
Cl ⁻	0.963	0.062	-0.733	-0.043	0.861	0.439	1						
NO ₂ ⁻	0.780	0.138	-0.826	-0.178	0.861	0.530	0.989 *	1					
SO ₄ ²⁻	0.641	0.326	-0.921	-0.401	0.875	0.700	0.931	0.973 *	1				
NO ₃ ⁻	-0.985 *	0.252	0.145	-0.528	-0.645	0.048	-0.779	-0.678	-0.508	1			
HCO ₃ ⁻	-0.528	0.126	0.848	0.173	-0.547	-0.334	-0.851	-0.890	-0.866	0.445	1		
pH	0.632	0.309	-0.926	-0.400	0.862	0.689	0.930	0.973 *	1.000 **	-0.501	-0.879	1	
pe	-0.820	-0.214	0.876	0.176	-0.919	-0.569	-0.988 *	-0.991 **	-0.965 *	0.716	0.820	-0.961 *	1

* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关. pe 为电子活度.

3.2 Cr 赋存形态及讨论

3.2.1 Cr 赋存形态 结合各采样点化学成分及参数,本文应用 PHREEQC 模拟计算水体中 Cr 赋存形态,其结果见图 3.

从图 3 可看出,轴尾矿区周边水体中主要以 Cr(III) 存在. 其中,大多数采样点 Cr(III) 赋存形式以水解产物 $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ 或 $\text{Cr}(\text{OH})_3^+$ 居多; P4、S6、S7 采样点 Cr(III) 赋存形式较为特殊,以 CrF^{2+} 为主.

各采样点 Cr 的赋存形态与各水体中水化学参数不一致有关. 结合表 1 可知,上述差异主要是由各采样点 pH 值引起的,当 pH 呈酸性时,以游离态 Cr^{3+} 或 Cr(III) 络合物为主,随 pH 值递增,络合作用向水解作用逐渐转化,水解产物 $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3^+$ 占优势,随 OH^- 进一步增加,则形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀. 根据表 2~4 可知,Cr 离子浓度与 F⁻ 具有一定相关性,且排放水 P4、渗滤水 S6 和 S7 采样点受铀矿影响,pH 为酸性,故以络合物 CrF^{2+} 居多,而浅层地下水等其他采样点 pH 受人类活动影响较小,呈弱酸-弱碱性,则以水解产物居多.

表4 渗滤水水化学参数的相关系数
Tab.4 Correlation coefficients among chemical parameters of tailing percolation

	Cr	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	pH	pe
Cr	1												
Na ⁺	0.907	1											
K ⁺	-0.671	-0.921	1										
Mg ²⁺	-0.038	-0.456	0.766	1									
Ca ²⁺	-0.625	-0.896	0.998*	0.804	1								
F ⁻	-0.748	-0.958	0.994	0.692	0.986	1							
Cl ⁻	0.643	0.906	-0.999*	-0.789	-1.000*	-0.989	1						
NO ₂ ⁻	-0.507	-0.823	0.979	0.881	0.990	0.951	-0.986	1					
SO ₄ ²⁻	-0.652	-0.911	1.000*	0.780	0.999*	0.991	-1.000*	0.984	1				
NO ₃ ⁻	-0.250	-0.635	0.886	0.977	0.912	0.830	-0.902	0.961	0.897	1			
HCO ₃ ⁻	-0.654	-0.912	1.000*	0.780	0.999*	0.991	-1.000**	0.984	1.000*	0.896	1		
pH	-0.713	-0.942	0.998*	0.728	0.993	0.999*	-0.996	0.996	0.997	0.857	0.977	1	
pe	0.696	0.934	-0.999*	-0.744	-0.996	-0.977*	0.998*	-0.972	-0.998*	-0.870	-0.998*	-1.000*	1

* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关. pe 为电子活度.

3.2.2 Cr 赋存形态变化讨论 水体的酸碱度及氧化还原电位是影响 Cr 赋存形态的关键因素. 故本文只改变各采样点 pH 值与 pe 值,其他化学成分及参数不变,探讨 Cr 主要赋存形态的转化规律,并进行统计分析,其结果见图 4.

从图 4 可清晰地看出,Cr 主要赋存形态受 pH、pe 值的影响较为显著. 具体表现为:①当 pH=3~5 时,Cr 主要赋存形态甚少受到 pe 值的影响,该阶段主要发生络合作用,以 CrF²⁺ 为主;②当 pH=5~6.5, Cr 在水体中的化学反应类型受 pe 值影响较为明显,体现在 pe<9 时,主要表现为水解作用,以 Cr(OH)²⁺ 或 Cr(OH)⁺ 为优势离子;pe>9 时,主要表现为氧化作用,Cr(III) 氧化为毒性更强的 Cr(VI),以 HCrO₄⁻ 赋存;③当 pH=6.5~8.5 时,pe 值对 Cr 赋存形态影响更加显著,CrO₄²⁻ 浓度愈高,表明 pH 值的增加为 Cr 的氧化创造了有利条件;④当 pH=8.5~9 且 pe=5 时,Cr(III) 水解产物与 Cr(VI) 氧化产物达到平衡,体现为 pe<5 时,以 Cr(III) 水解产物为主,pe>5 时,以 Cr(VI) 氧化产物 CrO₄²⁻ 为主. ⑤当 pH>9 时,随 pH 上升,pe 值对 Cr(VI) 赋存形态的影响愈强烈,pe<3 时,以 Cr(OH)₃ 在强碱环境中溶解产物 CrO₂⁻ 为主,pe>3 时,以 Cr(VI) 氧化产物 CrO₄²⁻ 占绝对优势.

综上所述,pH 值与 pe 值通过改变水体中 Cr 化学反应类型,进而改变 Cr 在水体中的主要赋存形态,同时,pH 值增加有利于 Cr 发生氧化,形成毒性更强的 Cr(VI) 氧化物,故 pH 值与 pe 值是影响 Cr 赋存形态的关键因素,应加以重视,避免 Cr 毒性污染加重.

3.3 地下水 Cr 健康风险评估

表 5 是通过 PHREEQC 计算的地下水各采样点以及 pH=8、pe=7 时各采样点的 Cr(III) 和 Cr(VI) 浓度. 根据健康风险评估模型及参数,计算出尾矿库周边浅层地下水中 Cr 饮水暴露途径的致癌风险值(Ri) 及非致癌风险指数(Hi),结果列于表 6.

各采样点 Cr(VI) 浓度因 pH 和 pe 值的共同影响无明显分布规律. 尾矿库周边浅层地下水 Cr 饮水途径

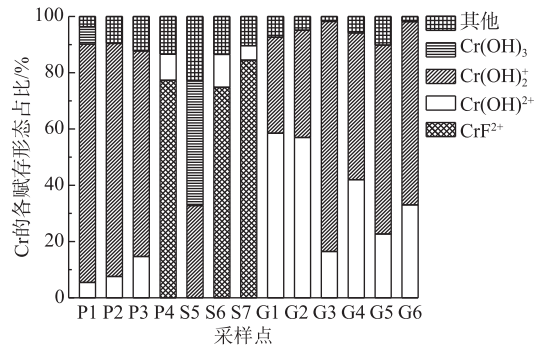


图3 各采样点中 Cr 的赋存形态
(其他中包括 CrOHSO₄、CrSO₄⁺、Cr³⁺、CrO₂⁻、Cr(OH)₄⁻等)

Fig.3 Chromium speciation at each sampling site

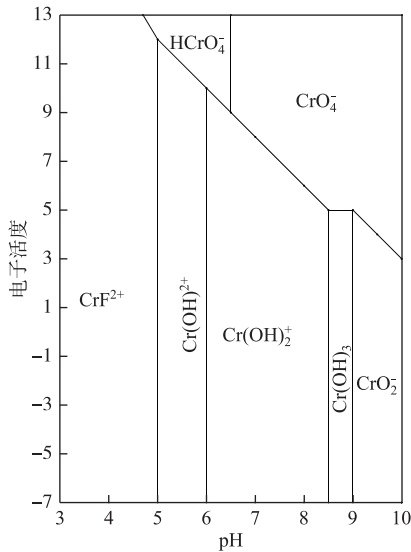


图4 Cr 赋存形态的 pH 与电子活度的关系

Fig.4 The relationship between pH and electron activity of chromium speciation

致癌风险均远低于国际辐射防护委员会 (ICRP) 推荐最大可接受值 5.0×10^{-5} , 与各采样点中 Cr(VI) 浓度相对应, G1 致癌风险最高, 为 1.55×10^{-16} , G4 虽然总 Cr 浓度最高, Cr(VI) 浓度却最低, 因而致癌风险最低, 为 1.94×10^{-20} . 所有采样点 Cr 饮水途径非致癌风险指数均在 10^{-5} 数量级, 均远低于 1, 与各采样点 Cr 浓度相对应, G1 非致癌风险指数最高, 为 3.38×10^{-5} , G2 最低, 为 1.51×10^{-5} , 说明研究区内浅层地下水中 Cr 不会对人体产生致癌风险和非致癌风险.

若浅层地下水中 pH 值、pe 值改变时, Cr(III) 和 Cr(VI) 的浓度也会随之转变. 选取 pH=8, pe=7 时, 浅层地下水各采样点 Cr 饮水途径致癌风险均升高 ($3.65 \times 10^{-4} \sim 8.85 \times 10^{-4}$). 根据美国环境保护局 (USEPA) 规定, 当 $Ri < 10^{-6}$ 时, 风险可以忽略; 当 Ri 介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 时, 对人体具有潜在风险; 当 $Ri > 10^{-4}$ 时, 具有不可接受的风险^[31]. 研究区浅层地下水健康风险值均大于 10^{-4} , 说明对人体具有较强的致癌风险. 其中, G4 因 Cr 浓度最高, 条件改变时转化为 Cr(VI) 的浓度也相应最高, 故而 G4 采样点致癌风险最大, G2 采样点致癌风险最小. 而 Cr(VI) 的非致癌参考剂量小于 Cr(III), 因此 Cr(VI) 浓度提高时非致癌风险值也得到提高 ($7.35 \times 10^{-3} \sim 1.78 \times 10^{-2}$), 与之对应地, G4 非致癌风险指数最大, G2 最小, 但仍均小于 1, 对人体健康不会产生非致癌风险.

虽然目前铀尾矿库周边水体对人体健康危害较小, 但由于 Cr 的富集性、长期残留性、慢性毒性等因素, 为保证居民健康和安, 建议定期对鄱阳湖流域水体中 pH 值、pe 值和 Cr 浓度进行全方位监测, 加强对流域内工业矿区等污染物外排情况的监管, 采取相应的措施防止排放废水、生活污水等对水环境的改变和污染, 避免水体中 Cr(VI) 浓度升高对人体健康造成威胁.

表5 地下水 Cr(III) 和 Cr(VI) 浓度 (单位: $\mu\text{g/L}$)

Tab.5 Concentration of Cr(III) and Cr(VI) from groundwater (Unit: $\mu\text{g/L}$)

采样点	Cr(III)	Cr(VI)	pH=8, 电子活度=7	
			Cr(III)	Cr(VI)
G1	1.52	2.81×10^{-13}	0.04	1.48
G2	0.68	2.23×10^{-14}	0.02	0.66
G3	1.20	3.99×10^{-16}	0.03	1.17
G4	1.65	3.51×10^{-17}	0.04	1.61
G5	1.38	5.65×10^{-15}	0.04	1.34
G6	1.17	7.83×10^{-16}	0.03	1.14

表6 浅层地下水 Cr 健康风险

Tab.6 Health risk of Cr from shallow groundwater

采样点	致癌风险 Ri	非致癌风险 Hi	pH=8, 电子活度=7	
			Ri	Hi
G1	1.55×10^{-16}	3.38×10^{-5}	8.16×10^{-4}	1.64×10^{-2}
G2	1.23×10^{-17}	1.51×10^{-5}	3.65×10^{-4}	7.35×10^{-3}
G3	2.20×10^{-19}	2.67×10^{-5}	6.44×10^{-4}	1.30×10^{-2}
G4	1.94×10^{-20}	3.67×10^{-5}	8.85×10^{-4}	1.78×10^{-2}
G5	3.11×10^{-18}	3.07×10^{-5}	7.41×10^{-4}	1.49×10^{-2}
G6	4.32×10^{-19}	2.60×10^{-5}	6.28×10^{-4}	1.27×10^{-2}

4 结论

1) 研究区内排放水、渗滤水、浅层地下水各组间相关性各有不同, 水化学环境存在显著差异. 排放水、渗滤水、浅层地下水 Cr 浓度分别为 $0.56 \sim 3.58$, $0.78 \sim 2.05$, $0.68 \sim 1.65 \mu\text{g/L}$, 均未超出相关标准.

2) 研究区 Cr 主要以 Cr(III) 形式存在, 大部分采样点均以水解产物 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 或 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 等为优势形态, P4, S6 和 S7 赋存形态以 CrF^{2+} 为主, 这主要是受水环境 pH 值的影响.

3) 水体的 pH 值与 pe 值对 Cr 在水体中化学反应类型起决定性作用, 是影响 Cr 在水体中赋存形态的关

键因素. 当 $\text{pH}=3\sim 5$ 时,以络合作用为主, CrF^{3+} 为优势离子;当 $\text{pH}>5$ 时,Cr 化学反应类型受 pe 值的影响较为显著,表现为随 pe 值增大,Cr(III) 水解产物浓度逐渐减少而 Cr(VI) 氧化产物逐渐增加.

4) 研究区浅层地下水中 Cr 不会对人体产生致癌风险与非致癌风险,但若水体环境 pH 值、 pe 值改变(比如 $\text{pH}=8$, $\text{pe}=7$)时,水中大量 Cr(III) 转化为 Cr(VI),致使 Cr 致癌风险系数均高于 ICRP 和 USEPA 推荐最大可接受值. 虽然目前铀尾矿库周边水体对人体健康危害较小,但由于 Cr 的富集性、长期残留性、慢性毒性等因素,对于鄱阳湖流域水体中 Cr 的研究仍需进一步关注. 从 Cr 价态毒性方面考虑,不仅需关注流域水体中 Cr 的总量,还应密切关注水体中 pe 值与 pH 值及 Cr 的赋存形态,避免 Cr(VI) 浓度的增加导致流域内人体健康潜在风险增大.

5 参考文献

- [1] Yoshinaga M, Ninomiya H, Al Hossain MA *et al.* A comprehensive study including monitoring, assessment of health effects and development of a remediation method for chromium pollution. *Chemosphere*, 2018, **201**: 667-675.
- [2] Liu SY, Yue CS, Peng B *et al.* Research progress on remediation technologies of chromium-contaminated soil: a review. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, **40**(11): 1275-1287. [刘仕业, 岳昌盛, 彭霖等. 铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价. 工程科学学报, 2018, **40**(11): 1275-1287.]
- [3] Borah P, Singh P, Rangan L *et al.* Mobility, bioavailability and ecological risk assessment of cadmium and chromium in soils contaminated by paper mill wastes. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, **6**: 189-199.
- [4] Li XL, Zhang Y, Zhao X *et al.* Study on adsorption of trivalent chromium-containing wastewater by zeolite synthesized from coal fly ash. *Non-Metallic Mines*, 2017, **40**(5): 93-95. [李喜林, 张颖, 赵雪等. 粉煤灰合成沸石吸附含铬废水中 3 价铬的研究. 非金属矿, 2017, **40**(5): 93-95.]
- [5] Zhong JW, Yin WZ, Li YT *et al.* Column study of enhanced Cr(VI) removal and longevity by coupled abiotic and biotic processes using Fe 0 and mixed anaerobic culture. *Water Research*, 2017, **122**: 536-544.
- [6] Wang Y, Chen JF, Gao B. Distribution and formation mechanisms of heavy metals in uranium mines soil and the situation of heavy metal control. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2014, **42**(2): 403-406. [汪勇, 陈建芳, 高柏. 铀矿山附近土壤中重金属的形成机制、分布特征及土壤重金属治理现状. 安徽农业科学, 2014, **42**(2): 403-406.]
- [7] Cai JY, Tan KY, Lu GH *et al.* The spatial distribution characteristics of heavy metals in river sediments and suspended matter in small tributaries of the abandoned Wanshan mercury mines, Guizhou province. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, **38**(3): 305-315. [蔡敬怡, 谭科艳, 路国慧等. 贵州万山废弃矿区小流域系统沉积物及悬浮物重金属的空间分布特征. 岩矿测试, 2019, **38**(3): 305-315.]
- [8] Liu X, Wang Z, Wang XL *et al.* Ecological risks assessment of selected heavy metals in the waters of Chinese lakes based on species sensitivity distributions. *J Lake Sci*, 2018, **30**(5): 1206-1217. DOI: 10.18307/2018.0504. [刘昔, 王智, 王学雷等. 应用物种敏感性分布评价中国湖泊水体中重金属污染的生态风险. 湖泊科学, 2018, **30**(5): 1206-1217.]
- [9] Zhao QL, An MG, Chen HN *et al.* Research on geochemical characteristics of soil in a chemical industrial factory site in Jinan city. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, **37**(2): 201-208. [赵庆令, 安茂国, 陈洪年等. 济南市某废弃化工厂区域土壤地球化学特征研究. 岩矿测试, 2018, **37**(2): 201-208.]
- [10] Zinabu E, Kelderman P, van der Kwast J *et al.* Correction to: impacts and policy implications of metals effluent discharge into rivers within industrial zones: a sub-Saharan perspective from Ethiopia. *Environmental Management*, 2018, **61**(4): 700-715.
- [11] Zhao SN, Shi XH, Zhang HM *et al.* Simulation on the Species of heavy metals in Wuliangshuai Lake water. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, **27**(2): 341-349. [赵胜男, 史小红, 张汉蒙等. 乌梁素海水体重金属元素赋存形态模拟分析. 生态环境学报, 2018, **27**(2): 341-349.]
- [12] Liu YL, Zhang J, He HJ. Speciation and ecological assessment of heavy metals in surface sediments of the Yellow Sea and East China Sea. *Periodical of Ocean University of China*, 2018, **48**(12): 71-78. [刘艳丽, 张劲, 何会军. 黄、东海表层沉积物重金属赋存形态及风险评价. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2018, **48**(12): 71-78.]
- [13] Bao XM, Chao JY, Yin HB. Occurrence characteristics and bioavailability of heavy metals in surface sediments of Lake Gehu, Taihu Basin. *J Lake Sci*, 2016, **28**(5): 1010-1017. DOI: 10.18307/2016.0510. [包先明, 晁建颖, 尹洪斌. 太湖流域湖底泥重金属赋存特征及其生物有效性. 湖泊科学, 2016, **28**(5): 1010-1017.]
- [14] Zhao M. A comparison of Tri- and hexavalent chromium on genetic damage [Dissertation]. Shanghai: Dong Hua University.

- ty, 2013. [赵敏. 两种价态铬(Ⅲ,Ⅳ)遗传损伤研究及机制分析[学位论文]. 上海: 东华大学, 2013.]
- [15] Xu WT, Yuan WY, Li PZ *et al.* Analysis of re-oxidation factors in Cr (VI) contaminated soil after reduction treatment: a review. *Environmental Engineering*, 2018, **36**(10): 130-134, 58. [许维通, 苑文仪, 李培中等. 六价铬污染土壤还原处理后再氧化因素分析综述. 环境工程, 2018, **36**(10): 130-134, 58.]
- [16] Zhu YQ, Liu ZJ, Xia X *et al.* Effectiveness of sugarcane bagasse for decreasing chromium in soils. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11**(4): 2568-2574. [朱优清, 刘增俊, 夏旭等. 甘蔗渣修复铬污染土壤的效果. 环境工程学报, 2017, **11**(4): 2568-2574.]
- [17] Shi XH, Zhao SN, Li CY *et al.* Species distribution and influence factors for arsenic in Wuliangshai Lake Water. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(3): 444-451. [史小红, 赵胜男, 李畅游等. 乌梁素海水体砷存在形态模拟及影响因素分析. 生态环境学报, 2015, **24**(3): 444-451.]
- [18] Liu HY. Distribution of groundwater rare earth elements in the typical region of the North China Plain and modeling study on their complexation with iron and manganese [Dissertation]. Beijing: China University of Geosciences, 2018. [刘海燕. 华北平原典型区地下水稀土元素的分布特征及其与铁、锰络合反应的模拟研究[学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2018.]
- [19] Xia Y, Xu Z, Ma YJ *et al.* Numerical simulation on the species distribution of trace heavy metals in natural seawater. *Journal of Guilin University of Technology*, 2016, **36**(3): 597-602. [夏彧, 徐真, 马英杰等. 天然海水中痕量重金属元素种态分布的数值模拟. 桂林理工大学学报, 2016, **36**(3): 597-602.]
- [20] Obiri-Nyarko F, Kwiatkowska-Malina J, Malina G *et al.* Geochemical modelling for predicting the long-term performance of zeolite-PRB to treat lead contaminated groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, **177/178**: 76-84.
- [21] Pan AR, Shan HM, Peng SX *et al.* Thermodynamic modeling of thioarsenic species distribution in high as groundwater in Hetao Plain. *Advances in Earth Science*, 2018, **33**(11): 1169-1180. [潘放然, 单慧媚, 彭三曦等. 基于热力学模拟河套平原高砷地下水中硫代砷形态分布特征. 地球科学进展, 2018, **33**(11): 1169-1180.]
- [22] US EPA. Available information on assessment exposure from pesticides in food. U.S. Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs, 2000.
- [23] Lee SW, Lee BT, Kim JY *et al.* Human risk assessment for heavy metals and as contamination in the abandoned metal mine areas, Korea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, **119**(1/2/3): 233-244.
- [24] Kong C, Yang LS, Yu JP *et al.* Assessment of arsenic exposure and carcinogenic risk in an endemic arsenism area in Inner Mongolia caused by exposure to arsenic in drinking water. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, **34**(5): 456-462. [孔畅, 杨林生, 虞江萍等. 内蒙古某地区饮用水砷含量与人体暴露及致癌风险分析. 生态与农村环境学报, 2018, **34**(5): 456-462.]
- [25] National Health and Family Planning Commission ed. 2016 China health and family planning statistical digest. Beijing: Peking Union Medical College Press, 2016; 4. [国家卫生和计划生育委员会. 中国卫生和计划生育统计提要 2016 版. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2016: 4.]
- [26] Hu CH, Zhou WB, Huang ZL *et al.* Health risk assessment of heavy metals in rural drinking waters around the district of Poyang Lake. *Journal of Jiangxi Normal University: Natural Science Edition*, 2010, **34**(1): 102-106. [胡春华, 周文斌, 黄宗兰等. 环鄱阳湖区农村饮用水重金属健康风险评价. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2010, **34**(1): 102-106.]
- [27] Zhang QH, Wei YZ, Cao JH *et al.* Heavy metal pollution of the drinking water sources in the Liujiang River Basin and related health risk assessments. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1598-1600. [张清华, 韦永著, 曹建华等. 柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价. 环境科学, 2018, **39**(4): 1598-1607.]
- [28] Liu F, Ge J, Hu X *et al.* Risk to humans of consuming metals in anchovy (*Coilia* sp.) from the Yangtze River Delta. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, **31**(6): 727-740.
- [29] Zhou WB, Shi WJ. The neutralizing reduction mineralization of uranium in the Xiangshan uranium ore field. *Mineral Deposits*, 1996, (4): 64-70. [周文斌, 史维浚. 相山矿田铀的中和还原成矿作用. 矿床地质, 1996, (4): 64-70.]
- [30] Nie YN, Zhang AX, Gao Y *et al.* Distribution of heavy metals in humic acids of iron mine soil in upper area of Miyun reservoir, Beijing. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, **34**(2): 266-273. [聂义宁, 张爱星, 高阳等. 密云水库上游铁矿区分重金属在胡敏酸中的分布特征研究. 农业环境科学学报, 2015, **34**(2): 266-273.]
- [31] Wang H, Sun LN, Liu Z *et al.* Pollution level and probabilistic cancer risk assessment of PAHs in surface water of Daliao River. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, **10**(4): 187-194. [王辉, 孙丽娜, 刘哲等. 大辽河地表水中多环芳烃的污染水平及致癌风险评价. 生态毒理学报, 2015, **10**(4): 187-194.]