

贵州万山汞矿区土壤汞污染现状的初步调查

仇广乐¹, 冯新斌¹, 王少锋^{1,2}, 付学吾^{1,2}

1 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

2 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要:运用 AAS 和 GC-CVAFS 法分别测定了贵州万山汞矿区表层土壤中的总汞 (THg) 和甲基汞 (MeHg), 探讨了土壤中 THg 和 MeHg 的含量分布特征: 矿区土壤 THg 和 MeHg 含量分别为 1.1~790 mg/kg 和 0.13~15 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 对照区土壤 THg 和 MeHg 含量分别为 0.10~1.2 mg/kg 和 0.10~0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。矿区不同耕作类型土壤中, 稻田和菜地土壤 MeHg 含量明显高于旱田土壤。

关键词:土壤; 总汞; 甲基汞; 万山汞矿; 贵州

为了探索汞矿山开发释放的汞元素对周围土壤环境的影响, 笔者采取贵州万山汞矿区周围环境中的表层土壤样品, 测定了总汞和甲基汞含量, 揭示了矿区土壤汞污染过程中汞的甲基化特点, 初步探讨了影响汞甲基化的因素。

1 样品采集与实验方法

样品于 2002 年 11 月 16~24 日采自贵州万山汞矿区及沿河流附近表层土壤。土壤样品包括稻田、旱田和菜地等不同耕作类型, 远离矿区且未直接受污染的土壤作为对照区样品。共采集土壤样品 19 个, 其中稻田土样 9 个, 旱田土样 3 个, 菜地土样 2 个, 对照区样品 5 个, 样点分布详见图 1。待所有样品在实验室内室温下风干后, 研磨至 120 目以下, 待测。

样品总汞和甲基汞的测定分别采用冷原子吸收光谱法 (CVAAS) 和气相色谱与冷原子荧光光谱结合的分析方法 (GC-CVAFS)。实验质量以平行样、空白及标准物质的测定结果控制。GBW07405 总汞值为 $0.30 \pm 0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ ($n=5$), 参考值为 $0.29 \pm 0.04 \text{ mg}/\text{kg}$; IAEA405 甲基汞测定值为 $5.67 \pm 0.25 \text{ }\mu\text{g}/\text{kg}$ ($n=5$), 参考值为 $5.49 \pm 0.53 \text{ }\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 1)。

表 1 土壤总汞和甲基汞的含量分析结果 (干重)

| 样号 | 不同耕作类型 | 总汞 | 甲基汞 |
|-----|--------|----------------------------------|------------------------------------|
| | | $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ |
| M1 | 稻田 | 790 | 4.0 |
| M2 | 玉米田 | 450 | 1.2 |
| M3 | 玉米田 | 5.8 | 0.13 |
| M4 | 玉米田 | 5.1 | 0.19 |
| M5 | 稻田 | 130 | 0.26 |
| M6 | 稻田 | 1.1 | 1.6 |
| M7 | 稻田 | 16 | 1.0 |
| X1 | 稻田 | 7.6 | 0.17 |
| X2 | 稻田 | 130 | 0.90 |
| X3 | 复垦稻田 | 77 | 15 |
| X4 | 稻田 | 270 | 1.7 |
| X5 | 菜地 | 160 | 7.0 |
| X6 | 稻田 | 89 | 1.5 |
| X7 | 对照区玉米田 | 0.30 | 0.25 |
| X8 | 对照区稻田 | 1.2 | 0.10 |
| X9 | 对照区玉米田 | 0.80 | 0.28 |
| X10 | 对照区玉米田 | 0.80 | 0.25 |
| X11 | 对照区稻田 | 0.10 | 0.24 |
| X12 | 菜地 | 740 | 3.4 |

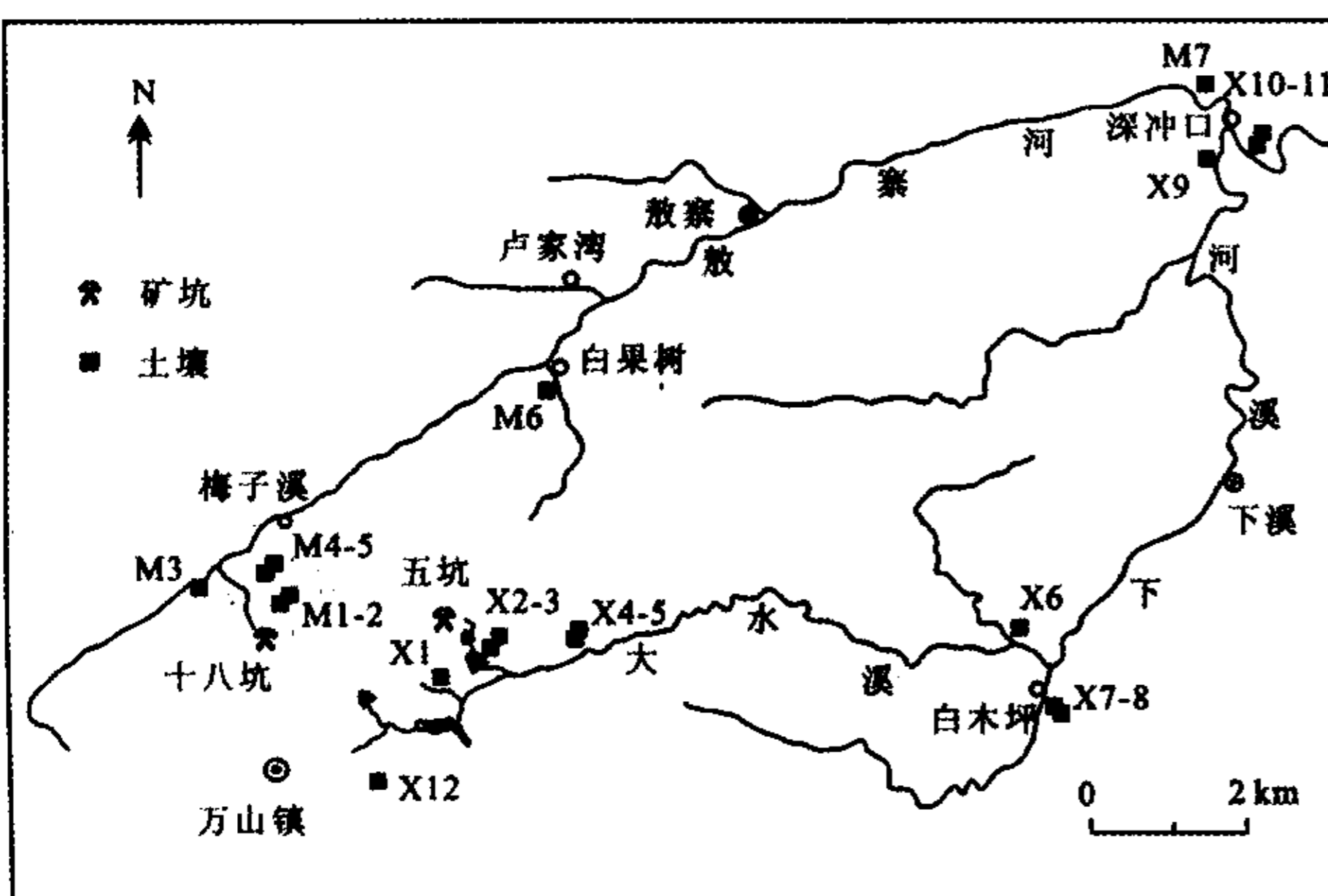


图 1 土壤样品点分布图

收稿日期: 2006-04-05 收到

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40503009); 中国科学院创新项目资助 (KZCX3-SW-443)

第一作者简介: 仇广乐 (1971-), 男, 博士, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: qiuguangle@vip.skleg.cn.

2 结果与讨论

(1)总汞的分布特征:矿区土壤总汞含量为 1.1~790 mg/kg,显著高出对照区土壤的 0.10~1.2 mg/kg。数据表明:1)高汞含量的土壤均靠近或与矿区炉渣堆接触。如汞矿区梅子溪第十八号矿坑炉渣附近稻田土壤 M1 号,总汞含量达 790 mg/kg,大水溪第五号矿坑炉渣附近稻田土壤 X2 号,总汞含量 130 mg/kg。由于含汞很高的炉渣不断向周围环境释放大量的汞,如活性态的 Hg(II)等^[1],使炉渣附近的土壤含汞量很高。2)河流沿岸的稻田土壤总汞含量普遍高。汞矿区敖寨河下游 M7 号和大水溪下游 X6 号稻田土壤,总汞含量分别为 16 mg/kg 和 89 mg/kg。其原因是稻田污灌水源为上游汞污染水体。3)对照区土壤中总汞含量低于矿区土壤中总汞含量,接近全球土壤总汞含量的背景值 0.01~0.50 mg/kg^[2]。

汞矿山的冶炼炉渣常被直接排放于矿坑口,或矿区附近河谷及河流两岸。炉渣是矿石高温焙烧的产物,辰砂在高温下形成大量汞的次生矿物^[3],在地表营力作用下会不断释放进入环境。同时,夏季频繁的洪水会迁移、携带大量炉渣中的富汞颗粒物至河流下游,造成二次汞污染。因此,矿山的冶炼炉渣是矿区土壤汞的主要来源,而地表径流是造成下游稻田土壤汞污染的主要途径。土壤总汞含量高于世界土壤总汞背景值的对照区土壤的汞来源可能与富汞矿化带有关。

(2)甲基汞的分布特征:矿区土壤甲基汞含量为 0.13~15 $\mu\text{g}/\text{kg}$,显著高于对照区土壤 0.10~0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 1)。X3 号复垦稻田土壤甲基汞含量达 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$,暗示复垦稻田土中汞的甲基化作用非常活跃。矿区土壤甲基汞的含量同时还有随总汞含量升高而增加的趋势。土壤甲基汞的含量通常取决于土壤中易甲基化形态汞的含量。矿区土壤汞的一个重要来源是炉渣,冶炼炉渣经淋滤作用而释放的汞活性更强、更易于甲基化。因此随着土壤总汞含量的增加,受炉渣影响的矿区土壤中有利于甲基化的、生物有效态的汞含量也不断增加。对照区土壤则不同,其汞源主要来自区域地质背景,易于甲基化的汞含量相对较低。

尽管汞矿区土壤甲基汞含量高于对照区,但其甲基汞/总汞比率却明显低于对照区。数据显示,对照区土壤甲基汞/总汞比率可达 0.24%,而汞矿区

土壤甲基汞/总汞比率小于 0.1%。造成这种现象的主要原因是:1)尽管矿区土壤甲基汞的绝对含量高于对照区,由于受高含量汞炉渣的影响,其总汞含量远远高于对照区,遂使甲基汞/总汞比率较低。2)无机汞转化为甲基汞时,土壤中也会同时产生一种有机汞化合物的裂解酶,不断破坏 Hg-C 有机键而生成可溶 Hg(II)和 CH_4 ,抑制了土壤中高含量甲基汞的生成^[4]。

(3)不同耕作类型土壤汞含量特征:矿区菜地土壤总汞平均含量稍高于矿区稻田和玉米田土壤,但矿区不同耕作类型土壤中甲基汞含量特征非常明显:稻田和菜地土壤甲基汞含量偏高,平均含量分别为 2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 5.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均高于矿区玉米田土壤甲基汞的平均值含量 0.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$,说明稻田和菜地土壤中汞的甲基化能力强于玉米田(图 2)。

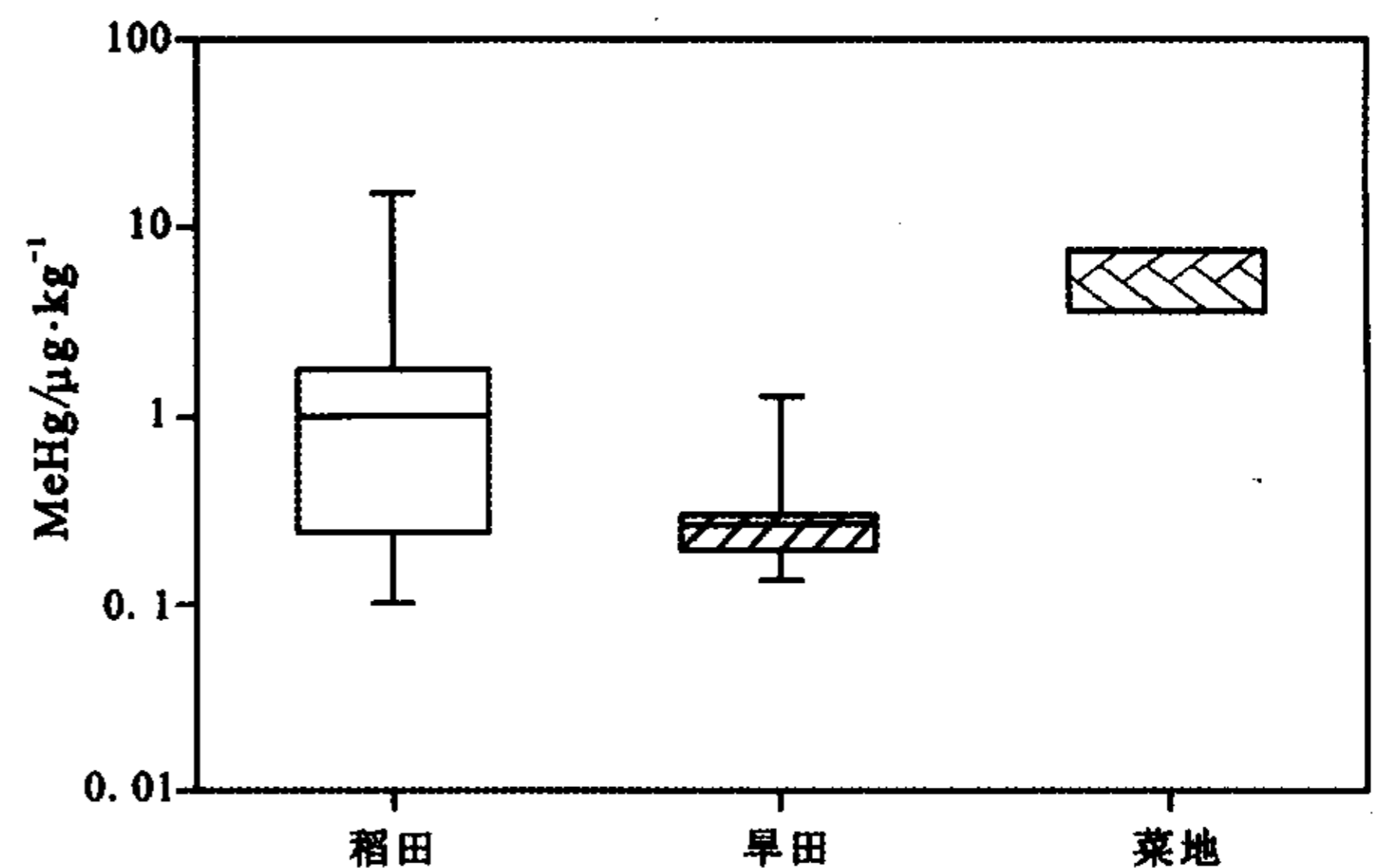


图 2 不同耕作类型土壤中甲基汞的含量特征

汞矿区不同耕作类型土壤中,稻田是一种独特的湿地生态系统,是汞甲基化的有利场所^[5,6]:1)稻田中丰富的可溶性碳和腐殖酸为甲基化细菌提供了理想的生存条件;2)水稻生长期内季节性灌溉,导致土壤表层形成一种有利于汞甲基化的厌氧环境^[7];3)大量的汞污染灌溉水源为稻田提供充足的汞源。旱田则不然:水源来自大气降雨,为好氧环境,不利于汞的甲基化,使土壤中甲基汞含量较低。菜田土壤环境类似于旱田,但蔬菜生长期不间断的浇灌与施肥,会造成土壤有机质含量的明显升高^[8],使菜田土壤 MeHg 含量升高,且明显高于旱田土壤。

3 结 论

万山汞矿区土壤已受到汞的严重污染,矿区土壤 THg 及 MeHg 含量分别为 1.1~790 mg/kg 和 0.10~15 $\mu\text{g}/\text{kg}$,受炉渣影响的土壤含汞尤高;矿区不同地段土壤 MeHg 含量有不同的特点:稻田和菜

地土壤 MeHg 含量明显高于旱田土壤。汞是一种对人类有害的重金属元素,毒性取决于其化学形态,且不同毒性的环境地球化学行为和生物效应也不同。汞矿区不同耕作类型土壤中 MeHg 含量特征表明,矿区水田的甲基化作用强于旱田。应该采取措施调整汞矿区农业生产结构,以有效控制或降低土壤中 MeHg 的转化,降低汞污染对人类造成的危害。

参考文献:

- [1] Bailey E A, Gray J E, Theodorakos P M. Mercury in vegetation and soils at abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA[J]. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 2002, (2):275-285.
- [2] Senesi G S, Baldassarre G, Senesi N, *et al.* Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health[J]. *Chemosphere*, 1999, 39:343-377.
- [3] Kim C S, Brown-Jr G E, Rytuba J J. Characterization and speciation of mercury-bearing mine waste using X-ray adsorption spectroscopy[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 261:157-168.
- [4] Hines M E, Bailey E A, Gray J E, *et al.* Transformations of mercury in soils near mercury contaminated sites in the USA [A]. 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant[C], Proceedings, Vol. 1, CETEM, Rio de Janeiro, 1999. 471.
- [5] Roulet M, Guimarães J-R D, Lucotte M. Methylmercury production and accumulation in sediments and soils of an Amazonian floodplain effect of seasonal inundation[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, 128:41-60.
- [6] 王起超, 刘汝海, 吕宪国, 等. 湿地汞环境过程研究进展[J]. *地球科学进展*, 2002, 17:881-885.
- [7] Porvari P, Verta M. Methylmercury production in flooded soils: a laboratory study[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80:765-773.
- [8] Qiu G, Feng X, Wang S, *et al.* Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20:627-638.