

文章编号:1672-9250(2004)3-4-0077-06

贵州省万山汞矿区地表水中不同形态汞的空间分布特点

仇广乐^{1,2}, 冯新斌¹, 王少锋^{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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:利用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法,对贵州省废弃汞矿山万山矿区地表水不同形态汞(活性态、溶解态、颗粒态)的含量进行测定。样品活性态汞为 1.04~402 ng/L;溶解态汞为 12.5~426 ng/L;颗粒态汞变化很大,最低只有 1.38 ng/L,最高达 4 427 ng/L。研究表明:(1)直接与矿山冶炼活动排放物炉渣接触的溪流水污染程度最高,总汞高达 4.46 $\mu\text{g/L}$;(2)与矿山开采活动排放的废石或贫矿石接触的溪流水污染程度较低;(3)远离汞矿开采、冶炼活动区的地表水总汞接近汞矿化带背景参考值。

关键词:分布特点;汞形态;地表水;汞矿区

中图分类号:X142 **文献标识码:**A

随着人类对汞危害认识的深入,自上个世纪 80 年代以来,汞的全球需求量不断减少、价格不断降低,导致世界各地许多汞矿山陆续停产。矿山开采产生的废弃物,在全球汞污染中举足轻重。富含易溶汞化合物的“遗留文化”——矿山废弃物^[1-3]和汞元素其特有的生物积累效应,最终对周边生态系统造成危害。

万山汞矿位于贵州省东部,具有 630 多年开采冶炼史,矿区累积了大量的炉渣、脉石等废弃物。据估计,仅 1954 至 1990 年,该矿山排出的炉渣达 1 210 万 t,约 250 t 金属汞进入周围环境,导致矿区地表水汞含量剧增^[4-5]。万山汞矿体多赋存于碳酸盐岩石中,由于水岩反应及炉渣的淋滤作用,矿区地表水多呈碱性或强碱性。作者拟对万山汞矿区地表水中汞的存在形态、迁移方式进行研究,了解矿区地表水汞污染现状,探讨水环境中汞的地球化学行为,为有效治理矿山生态系统提供科学依据。

1 研究区域

万山矿区河流为山区雨源型河流,降水补给溪

河径流。研究选取汇入锦江的敖寨河、下溪河两水系(图 1)。该流域上游多出露白云岩、石灰岩及白云质灰岩等碳酸盐类岩石,属典型的岩溶区;中下游地区出露砂页岩,为非岩溶区且支流发育。岩溶区少河流溪沟,井泉水发育;非岩溶区受强烈风化和水流冲刷,溪沟发育。

根据流域内汞矿冶炼厂、尾矿库的所在位置及两河上游河段河床堆积的废弃物(下溪河以炉渣为主,敖寨河以废弃贫矿石为主),将研究区划分为:重污染区、轻污染区及背景参考区。重污染区指与炉渣直接接触的溪流区域,集中于下溪河上游大水溪河段;轻污染区指受废矿石影响的流域,分布在敖寨河上游支流梅子溪河段;背景参考区指均未遭受上述两类废弃物影响的区域(即两条河流中下游支流区)。

2 样品采集及实验方法

2.1 水样采集

2002 年 11 月 16 日至 2002 年 11 月 24 日,以重污染区为重点,进行水样采集。重污染区采样时,还对贵汞大水溪尾矿库内不同位置的表层水分别取样,包括矿库的入水和出水。共采集水样 32 个:重污染区 20 个(其中尾矿库 6 个);轻污染区 6 个;背景参考区 6 个(图 1)。

样品采集均采用 250 mL 聚四氟乙烯取样瓶,

收稿日期:2004-03-03;修回日期:2004-09-21

基金项目:国家自然科学基金项目(40173037);中国科学院创新项目(KZCX2-105)

第一作者简介:仇广乐(1971-),男,博士研究生,从事汞环境地球化学研究。

用孔径为 0.45 μm 国产醋酸纤维微滤膜现场对水样过滤。过滤水样装入 100 mL 超净硼硅玻璃瓶保存,收集过滤滤膜留备颗粒态汞的测定。取样、过滤及保存前,所有使用器皿,包括聚四氟乙烯取样瓶、过滤器及硼硅玻璃瓶等,必须在操作前先润洗 3 遍。水样入瓶后,24 h 内加入体积分数为 0.5% 的亚沸蒸馏—超纯 HCl,密封后双层保鲜袋包装,带回实验室置于冰箱内(+4 C)保存。所有采样操作严格按照 US EPA 1631 方法^[6],最大限度减少操作过程中带入的人为汞污染。

2.2 样品测定

天然水体中汞形态划分,常按化学形态和操作流程两种方式。按操作程序划分的水体汞形态主要有:可溶性气态汞(本文未作讨论)、活性态汞、溶解态汞和颗粒态汞。活性态汞是溶解态汞的一部分,

也是最容易在环境中发生转化的汞形态;颗粒态汞惰性最强,只有在强氧化条件下才发生形态的转化;溶解态汞的活性远高于颗粒态汞,是环境中发生甲基化的主要汞源。采用按操作程序划分的不同形态汞,实验测定方便、快捷,本文采用该分类方法进行研究。

运用两次金汞齐预富集与冷原子荧光光谱相结合的分析方法(CVAFS, Tekran Model 2500)^[7-9],对活性态、溶解态、颗粒态汞进行测定^[10]。测定工作在样品采集后 28 日内完成,具体方法及步骤见表 1。仪器绝对最低检出限为 0.1 μg ,方法最低检出限为 0.02 ng/L ^[11]。样品测定的同时,进行样品平行检验及实验系统空白的测定,平行样品误差 $\leq 10\%$ 。实验操作严格按照 US EPA 1631 方法。测定结果统计见表 2。

表 1 不同形态汞的分析方法及步骤

Table 1. The analytical method and procedure of Hg speciations

汞形态	分析步骤	方法	样品量/ml
活性态	$\text{HNO}_3 + \text{SnCl}_2$ (40%, m/V) BrCl 氧化,放置 24 h	两次金汞齐预富集 CVAFS(Tekran 2500)分析法	5~10
溶解态	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (25%, m/V) 去除游离态卤素 $\text{HNO}_3 + \text{SnCl}_2$	同上	5
颗粒态	HNO_3/HCl (1:3) 消解滤膜 消解液稀释至 100 mL 其它步骤同溶解态	同上	5

3 结果与讨论

3.1 背景参考区

背景参考区由于远离了矿山开采冶炼等人为活动的影响,各种形态汞整体含量较低。总汞平均含量为 26.4 ng/L ,颗粒态汞变化稍大,活性态及溶解态汞含量变化很小(表 2)。尽管总量很低,溶解态汞在背景参考区占总汞比率可高达 91%,这与地处汞矿化带有关。不同背景区颗粒态汞的微小变化,反映了采样点地质背景的差异。对比国家环境保护总局 I、II 类地表水饮用标准($\leq 50 \text{ ng/L}$ ^[12]),背景参考区地表水总汞在标准范围内。但稍高于全球天然水总汞含量 0.1~20 ng/L ^[13-17],作为全球汞矿化带地表水汞含量,此背景值仍是合理的。

3.2 轻污染区

轻污染区集中于梅子溪地区,见图 1。该区河

床内堆满脉石及可见红色辰砂的贫矿石,局部夹少量炉渣。18 号矿坑水直接流经脉石、贫矿石。由于河床废弃物堆积很高,水流从坑口流出后,便很快渗入堆积物成为暗流,约 200 m 后流出与另一支流汇合。图 1 所示的 24 号点为坑道水,25 号点为渗滤水。

研究区颗粒态汞及溶解态汞的最大值,均出现在 25 号点的渗滤水样,分别为 214 ng/L 和 52.0 ng/L 。该点总汞含量为 266 ng/L ,远高出其它水样总汞含量变化范围 23.1~86.5 ng/L ,说明渗滤水明显受到了河床废弃物的影响。尽管如此,活性汞在该区域含量范围变化很小,只有 1.81~4.00 ng/L ,充分说明河库内矿山废弃物向水体提供的汞的形态多以颗粒态和溶解态为主。溶解态汞的来源可能与上述少量的炉渣有关,许多研究也证实冶炼炉渣内含有大量的易溶汞化合物^[3,18]。

3.3 重污染区

重污染区主要位于大水溪上游,区域内有汞矿冶炼厂、尾矿库、矿坑口及大量的炉渣与废矿石堆。贵汞大水溪尾矿库主要接纳贵汞冶炼厂排放的尾矿及废渣水,该尾矿库下游约 500 m 为 5 坑汞沉淀池,样品采集点详见图 1。5 坑沉淀池两侧堆积了大量的炉渣和坑道废石,池水除接纳周围炉渣堆的淋滤水外,池中底部有一洞口,通过该洞口由暗河流入 5 坑矿坑水汇入的上游水塘水(A),池水与炉渣作用后从远离公路的一角溢出(B),而在池的另一角有渗滤水流出(C),详见图 1-(I)。池底部有大量的白色沉淀物,下游河床呈白色,河水 pH 值高达 11.8。

表 2 万山汞矿区地表水中不同形态汞含量

Table 2. Concentrations of different Hg species in surface water collected from the Wanshan mining district

		ng/L			
研究区	样品号	总汞	活性态	溶解态	颗粒态
	1	816	39.9	111	705
	2	3083	33.8	87.1	2996
	3	1658	6.34	31.5	1626
	4	4462	7.08	34.3	4427
	5	1832	7.22	26.4	1806
	6	490	6.82	22.0	467
	7	1073	6.85	21.9	1051
重污染区	8	300	5.42	19.4	281
	9	194	4.68	24.6	169
	10	255	4.39	19.5	235
	11	429	13.9	31.9	397
	12	60.2	2.14	15.3	45.0
	13	281	1.04	22.7	258
	14	616	8.53	85.8	530
	15	703	10.7	88.0	615
	16	1301	402	426	875
	17	348	5.30	41.6	307
	19	21.8	5.32	17.4	4.48
	22	37.3	2.48	28.3	8.98
	23	19.4	2.03	12.5	6.86
	均值	899	28.8	58.4	841
	24	86.5	4.00	25.7	60.7
轻污染区	25	266	3.14	52.0	214
	26	64.2	3.70	23.9	40.3
	27	23.1	3.25	15.3	7.75
	28	25.4	2.29	16.6	8.86
	32	26.3	1.81	16.7	9.58
	均值	81.9	3.03	25.0	56.9
	18	38.3	2.48	16.8	21.5
背景参考区	20	15.3	1.55	13.9	1.38
	21	26.8	1.48	17.2	9.56
	29	24.2	1.87	21.0	3.15
	30	33.0	1.24	22.7	10.3
	31	20.8	1.84	18.8	2.00
	均值	26.4	1.74	18.4	7.98

注:总汞 = 溶解态汞 + 颗粒态汞

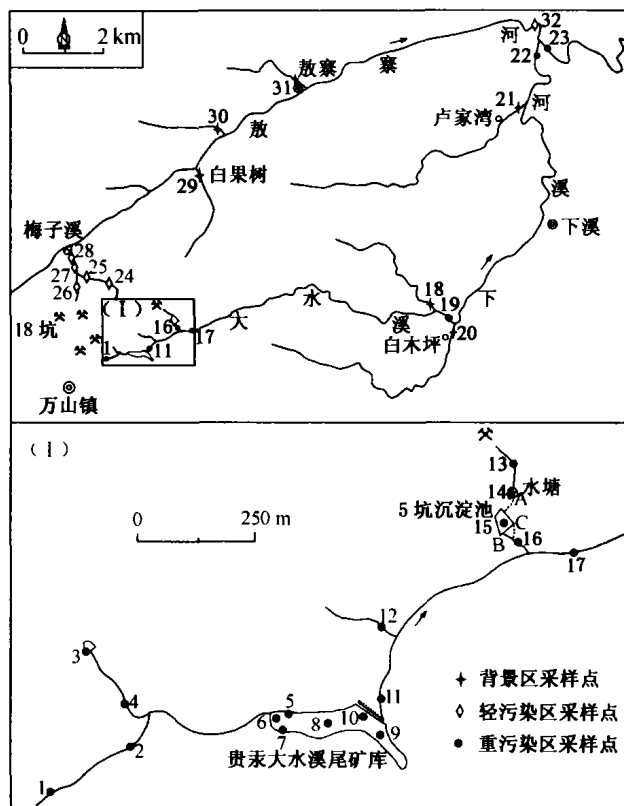


图 1 研究区域及采样点位置

Fig. 1. The study area and sampling sites in the Wanshan district.

重污染区总汞含量变化大,含量为 19.4~4 462 ng/L。大水溪尾矿库不同位置表层水样分析结果显示,颗粒态汞含量高且变化范围大,介于 169~1 806 ng/L 之间;活性态汞及溶解态汞含量稳定,分别为 4.39~7.22 ng/L 与 19.4~26.4 ng/L,均不随颗粒态汞的变化而改变。对比含量变化大的颗粒态汞发现,采样位置与含量高低关系密切:高含量者位于尾矿库的入水侧,而且边部含量高于中部;低含量者正好相反。由于不同位置活性态及溶解态汞变化非常小,入水侧高颗粒物含量可能是由于水流的冲刷作用以及水流本身含的颗粒物所致。

从图 2 可以看出,大水溪尾矿库入水 1-4 号水样总汞,明显高于库内 5-10 号水样总汞,也高于出水 11 号水样总汞。但是,由于 5 坑沉淀池周围堆积了大量的炉渣,并常年接纳淋滤水,矿坑水(A)不断从池底冒出使池水及其中的炉渣悬浮物处于非静止状态。使沉淀池流出的 16 号点水样总汞高达 1 301 ng/L,并含有很高的活性汞及溶解态汞,分别为 402

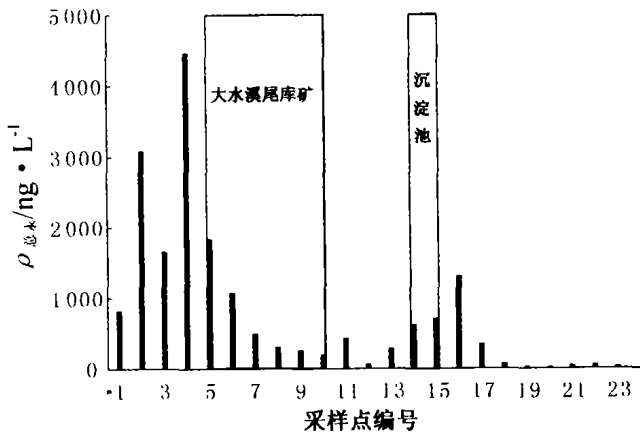


图2 大水溪一下溪河地表水总汞含量变化趋势

Fig. 2. Variation trend of total Hg concentrations in surface water from the Dashui Stream and Xiaxi River.

ng/L 和 426 ng/L。不仅说明该区域炉渣是水体中汞的重要来源,而且说明炉渣内含有大量的易溶、亚稳态汞。造成5坑沉淀池与大水溪尾矿库内迥然不同的汞地球化学行为,暗示颗粒物能否顺利沉降是富汞矿山水处理中应考虑的一个重要因素,冶炼炉渣的妥善处理,矿山治理过程中首要解决的问题。

3.4 不同形态汞对比

不同污染区域地表水中活性汞、溶解态汞、颗粒态汞与总汞之间的关系见图3。背景区地表水中活性汞与溶解态汞含量较稳定,与总汞含量无明显的相关性。污染区活性汞、溶解态汞随总汞含量的增加,具有上升的趋势,但是不明显。不同于活性汞、溶解态汞,颗粒态汞,尤其是污染区的颗粒态汞,与总汞之间呈明显的相关性。通常在污染区地表水中,颗粒态汞占总汞含量为90%以上,表明地表水中大部分汞是以颗粒态形式附着于悬浮物上。因此,颗粒态汞是矿区地表水中汞迁移的主要方式,河水将会携带大量富汞颗粒物迁移很远,进而造成更大范围的污染。但是随着颗粒物的沉降,地表水中的汞在河流下游会迅速下降,显示了河流自身较强的净化能力(图2)。

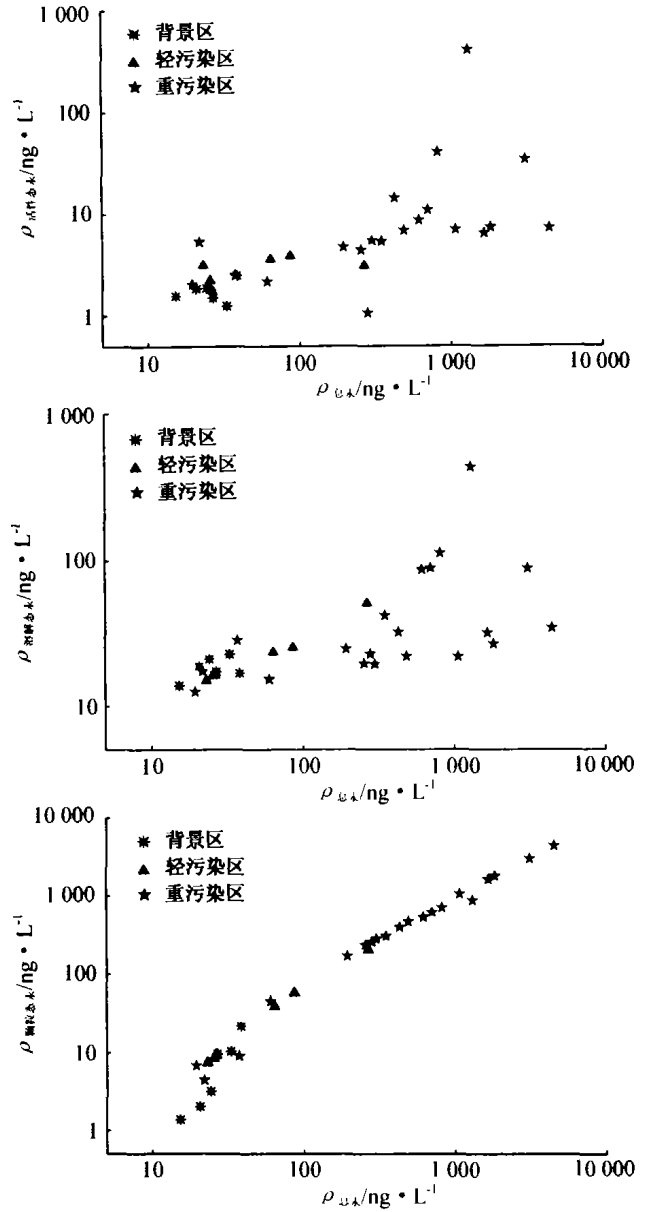


图3 不同研究区总汞与活性汞、溶解态汞及颗粒态汞含量变化关系

Fig. 3. Total Hg concentrations vs. active Hg, dissolved Hg and particulate Hg in surface water samples collected from different study areas.

4 结语

尽管汞矿开采、冶炼活动已经停止,万山矿区汞污染仍在继续。大水溪上游及5坑沉淀池附近汞污染严重。地表水中的高汞含量,受控于其接触的矿山废弃物,冶炼炉渣对地表水汞污染起着举足轻重的作用。因此,矿区附近严重的汞污染,将会对矿区农田复垦生态农业构成严重威胁,亦将成为矿区重大的农业生态污染源。

参 考 文 献

- [1] Rytuba J J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact[J]. *Environ. Geology*, 2003, 43:326-338
- [2] Gray J E, Greaves I A, Bustos D M, et al. Mercury and methylmercury contents in mine-waste calcine, water, and sediment collected from the Palawan Quicksilver Mine, Philippines[J]. *Environ. Geology*, 2003, 43:298-307
- [3] Kim C S, Jr Brown G F, Rytuba J J. Characterization and speciation of mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy[J]. *Sci. Total Environ.*, 2000, 260:157-168
- [4] 张梁. 贵州万山特区贵州汞矿存在的问题与建议[EB/OL]. http://www.chinamining.com.cn/default.asp?V_DOC_ID=1413.
- [5] Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China[J]. *Sci. Total Environ.*, 2003, 304:231-256
- [6] US EPA(United States Environmental Protection Agency). Method 1631, Revision B: Mercury in water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry[R], 1999. 1-33
- [7] 冯新斌,洪业汤,朱卫国. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. *中国环境监测*, 1997, 13(3):9-11
- [8] 冯新斌,洪冰,洪业汤. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态汞[J]. *环境化学*, 1998, 17(1):387-392
- [9] Feng X B, Sommar J, Katarina G, et al. Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season[J]. *Science in China (Series D)*, 2002, 45(3):211-220
- [10] Lindqvist O, Johansson K, Asatrup M, et al. Mercury in the Swedish Environment - recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. *Water, Air and Soil Pollut.*, 1991, 55: 1-13
- [11] 阎海鱼,冯新斌,商立海,等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. *分析测试学报*, 2003, 25(5):10-13
- [12] GHZB 1-1999. 地表水环境质量标准[S]. 国家环境保护总局
- [13] Nriagu J O. Human influence on the global cycling of trace metals[J]. *Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 1990, 82: 113-120
- [14] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1994, 58: 3 191-3 198
- [15] Louis lépine, André Chamberland. Field Sampling and Analytical Intercomparison for Mercury and Methylmercury Determination in Natural Water[J]. *Water Air and Soil Pollut.*, 1995, 80:1 247-1 256
- [16] Mastrine J A, Bonzongo J C, Berry Lyons W. Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining areas in southeastern USA[J]. *Appl. Geochem.*, 1999, 14:147-158
- [17] Amyot M, Auclair J C, Poissant L. In situ high temporal resolution analysis of elemental mercury in natural waters[J]. *Analytica Chimica Acta.*, 2001, 447:153-159
- [18] Biester H, Gosa M, Müller G. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine[J]. *J. Geochem. Explor.*, 1999, 65:195-204

MERCURY SPECIATIONS AND THEIR DISTRIBUTION IN SURFACE WATER FROM WANSHAN MERCURY MINING DISTRICT, GUIZHOU PROVINCE

QIU Guang-le^{1,2}, FENG Xin-bin¹, WANG Shao-feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Active, dissolved, particulate and total Hg concentrations were measured in surface waters originated from mercury mining areas to evaluate Hg contamination in fluvial systems in the Wanshan district, Guizhou Province. The concentrations of total Hg in water samples varied from 15.3 ng/L to 4 462 ng/L and were elevated relative to total mercury concentrations in natural waters. The total dissolved Hg concentrations generally range from 12.5 to 426 ng/L, active Hg varies from 1.04 to 402 ng/L, and particulate Hg changes between 1.38 and 4 427 ng/L, respectively. It is suggested that the fluvial systems in the Wanshan area have been heavily Hg-contaminated due to long-time mining activities and Hg release from the wastes even after the mining activity has been ceased.

Key words: characteristics of Hg distribution; mercury speciations; surface water; mercury-mining district