

## 乌江流域水体中不同形态汞分布特征的初步研究\*

蒋红梅<sup>1,2</sup> 冯新斌<sup>1</sup> 戴前进<sup>1,2</sup> 王雨春<sup>3</sup>

(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, 100039; 3 中国水利水电科学研究院, 北京, 100044)

**摘 要** 探讨了不同水文季节(丰水期和枯水期)乌江河水中汞的赋存形态及其在流域内的时空分布, 结果表明: 乌江流域表层水体总汞的平均浓度分别为: 丰水期  $65.9\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ , 枯水期  $16.6\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ . 乌江河水汞的主要形态为颗粒态, 颗粒态汞占总汞的比例为丰水期 84%, 枯水期 52%.

**关键词** 乌江流域, 汞, 形态.

乌江流域处于全球汞矿化带中<sup>[1]</sup>, 流域内分布着大量的汞矿和铅锌等金属矿床, 汞矿、煤矿等矿床的开发与生产, 使乌江可能成为三峡库区潜在的汞污染源.

本文以乌江为研究对象, 分析了不同水文季节河水中汞的赋存形态及其时空分布, 为了解河流汞的生物地球化学行为及环境影响提供基础的地球化学资料.

## 1 样品的采集和分析

从乌江上游至下游, 共设置了 41 个采样点. 丰水期采样于 2002 年 7 月 15 日至 7 月 30 日进行, 枯水期采样于 2002 年 12 月 9 日至 12 月 25 日进行.

为使样品具有代表性以及避免河岸的影响, 只在河流湍流处或离岸边一定距离处采集水样. 涉水采样时, 应避免搅动河床, 免使水质浑浊. 在船上采样时, 应将船稳定后, 面对水流方向, 在船上方采样. 水样均在距水面 20cm 以下采集.

本次研究中所用的采样器为聚四氟乙烯瓶, 过滤器和水样瓶均为硼硅 (B-Si) 玻璃材料所制. 所有容器和滤膜 ( $0.45\mu\text{m}$  尼龙滤膜) 在采样前均经过严格的预处理, 测定空白合格后再带至野外. 河水样品在现场进行过滤后再装入 100ml 的硼硅 (B-Si) 玻璃瓶内, 装样品前, 先用少量样品水将样品瓶洗涤 3 次.

采集的水样按 0.5% 的比例立即加入经过亚沸蒸馏  $12\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的 HCl, 并用双层塑料袋包装后放入木箱中黑暗保存. 取下的滤膜对折放入无色聚乙烯塑料袋保存. 所有水样带回实验室后放入冰箱中  $+4\text{℃}$  低温保存, 滤膜则冷冻保存.

活性汞和溶解态汞用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法 (Tekran 2500 测汞仪)<sup>[2]</sup> 测定. 颗粒态汞的测定是将滤膜用 4ml  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (3:1V/V) 进行微波消解, 定容至 100ml, 再用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法测定.

2003 年 11 月 28 日收稿.

\* 本项目由中国科学院“海外杰出人才引进计划”、中国科学院创新项目 (KZCX2-105) 和国家自然科学基金 (40173037) 共同资助.

## 2 乌江流域表层水体总汞的分布

乌江流域丰水期总汞的平均值为  $65.9\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ，在  $10.9\text{—}329.6\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  内变化；枯水期总汞的平均值为  $16.9\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ，在  $2.6\text{—}125.7\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  内变化（图 1）。将该流域水体中总汞的浓度与世界上其它河流相比较（表 1），可以发现乌江流域水体中总汞的浓度明显高于其它未受污染的天然河流，与 Carson River 一样已受到明显的汞污染。这主要是因为乌江水化学特征受该流域地质地貌的背景和大气干、湿沉降两方面因素的控制。同时，研究表明贵州燃煤导致了严重的区域大气汞污染<sup>[3]</sup>，大气汞的干、湿沉降也可能造成流域内河流汞浓度偏高。

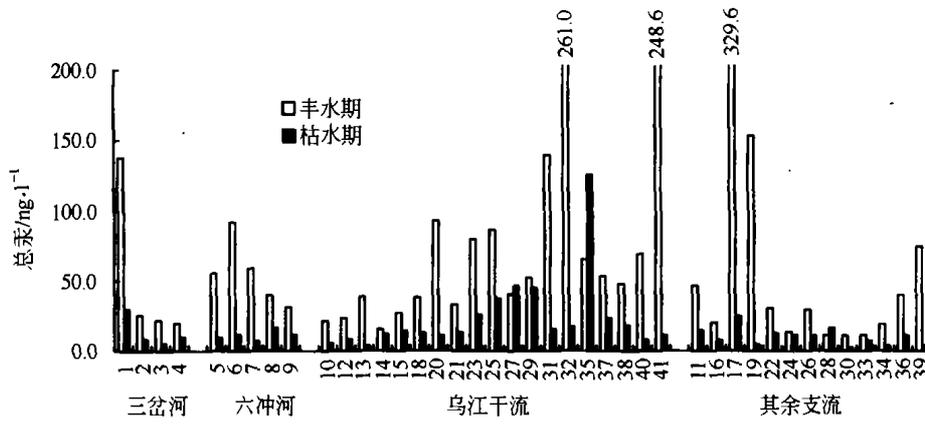


图 1 乌江流域表层水体总汞的分布

Fig. 1 The distribution of total mercury in surface water

乌江流域总汞的分布表现为：（1）下游大于上游，这与乌江流域上游地处偏远山区，受人类活动干扰少于下游相一致；（2）总汞含量相对较高，并且受潜在污染源（汞矿、煤矿、城市等）的影响显著。例如 35#（沿河县）汞含量为枯水期大于丰水期，与整个河流分布情况相反（丰水期 > 枯水期），这主要受城市排污影响所致；（3）水库对汞的沉降作用非常明显，水库样点的总汞明显低于邻近样点。虽然已有报道表明，36# 洪渡河（务川汞矿）已遭到严重的汞污染<sup>[8]</sup>，但我们的研究却发现 36# 洪渡河的汞含量对于整个流域而言并不高，这可能是上游水库有效地阻止了水体汞污染向下游的传播。

表 1 乌江流域水体中不同形态汞含量与其它河流的比较（单位： $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ）

Table 1 Comparison of Hg concentrations and speciation in the Wujiang river with other rivers reported in recent literature

	总汞	颗粒态汞	溶解态汞		总汞	颗粒态汞	溶解态汞
乌江	2.6—329.6	0.7—314.5	0.2—49.2	Yenisey <sup>[6]</sup>	0.2—1.2	0.8—2.1	
Patuxent River estuary <sup>[4]</sup>	0.5—6		0.2—1.5	Carson River, NV <sup>[7]</sup>			
Tapajós River Basin <sup>[5]</sup>	0.77—15.23	0.28—13.13	0.49—2.81	在尾矿以上	4—28		2—7
Ob <sup>[6]</sup>		0.9—6.8	2.4—3.2	在尾矿以下	645—2107		9—46

### 3 乌江流域表层水体活性汞的分布

丰水期表层水体活性汞浓度范围为低于检测限至  $5.1\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ , 平均值为  $1.5\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 枯水期活性汞浓度在  $0.2\text{—}25.7\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  内变化, 平均值为  $2.5\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  (图 2). 总体而言, 乌江流域水体活性汞随季节的变化不明显, 乌江流域水体活性汞在总汞中所占比例很小. 丰水期活性汞/总汞的比值为  $<1\%—12\%$ , 绝大部分在  $5\%$  以下; 枯水期活性汞对总汞的贡献率有所上升, 为  $2\%—34\%$ , 绝大部分在  $20\%$  以下. 少数样点表现出活性汞异常偏高 (如, 27#, 29# 和 35#), 在排除了分析误差的情况下, 初步认为这些样点位于城镇附近, 受采样时城镇排污情况影响所致.

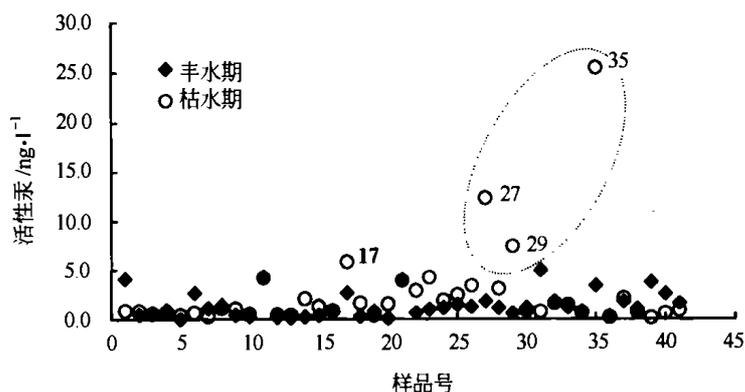


图 2 乌江流域表层水体活性汞的浓度

Fig. 2 The distribution of reactive mercury in surface water

不同水文季节河水活性汞的差异并不明显, 一方面, 丰水期较大的水量可以稀释活性汞, 另一方面, 丰水期强烈的雨水侵蚀和地表径流, 可能从流域中带入较多的活性汞, 因此, 我们并未观察到丰水期由于稀释作用导致河流活性汞明显降低.

### 4 乌江流域表层水体溶解态汞的分布

乌江流域水体溶解态汞的分布为 (图 3): 从源头至大乌江镇 (15#) 溶解态汞的含量为丰水期  $>$  枯水期, 大乌江镇下游丰水期溶解态汞的浓度大幅度下降, 为丰水期  $<$  枯水期 (20# 除外), 至武隆县江口镇 (38# 以后) 转为丰水期  $>$  枯水期. 丰水期溶解态汞的浓度在  $1.0\text{—}49.2\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  内变化, 平均值为  $10.2\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 枯水期溶解态汞的浓度在  $0.5\text{—}41.6\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  内变化, 平均值为  $8.1\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ . 乌江流域水体溶解态汞的浓度明显高于其它未经污染的河流 (表 1).

大气汞的干、湿沉降可能是控制乌江流域内河流汞浓度的重要因素, 丰水期丰富的降水使其通过对大气汞的洗脱以及地表径流等方式带入河流的汞量远远大于枯水期. 河流中颗粒物浓度显然是控制水体中汞固液分配的又一重要因素<sup>[9]</sup>, 丰水期采样时正遇乌江渡水库泄洪, 受乌江渡水库泄洪影响的河段 (18#—37#), 丰水期水样中溶解态汞的浓度明显降低, 这显然与水库下泻水强动力强烈扰动河底沉积物, 使乌江渡水库下游相当长河段的河水中悬浮颗粒物急剧增加, 再加上乌江河水较高的 pH 值使水体中溶解

态汞更倾向被吸附而向颗粒态汞转化有关(38#, 40# 和 41#, 溶解态汞不受泄洪影响主要是因为这三个样点受洪渡、彭水和武隆等城镇排污影响更大)。本次工作表明: 乌江流域水体溶解态汞的分布表现为丰水期 > 枯水期。

乌江流域中, 有少数采样点溶解态汞的异常值, 估计与采样点的人文活动有关, 如干流的 20# 和支流上的 11#, 17#, 39# 等样点因邻近城市或煤矿, 受人为污染较大, 溶解态汞含量相对较高。乌江其余支流的溶解态汞含量均相对干流较低, 其中受乌江渡水库泄洪影响河段的支流丰水期溶解态汞的含量也略低于枯水期。

丰水期溶解态汞占总汞的比例较小, 溶解态汞/总汞为 2%—78%, 平均为 16%。丰水期溶解态汞与总汞之间相关性较显著 ( $R=0.32$ ,  $\alpha < 0.05$ )。反之, 枯水期水质清澈, 悬浮颗粒物浓度大大降低, 对汞的吸附作用也显著降低, 因此, 溶解态汞占总汞的比例明显上升, 溶解态汞/总汞为 8%—89%, 平均为 48%。枯水期溶解态汞与总汞含量之间存在着极显著的线性相关性 ( $R=0.82$ ,  $\alpha < 0.01$ )。

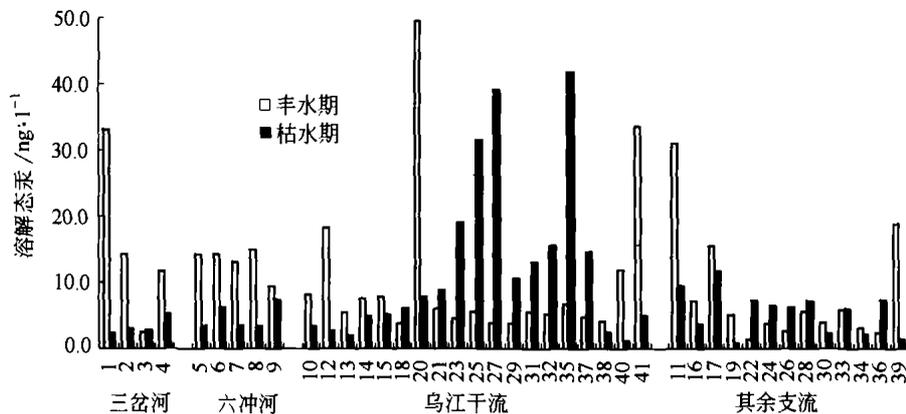


图 3 乌江流域表层水体溶解态汞的分布

Fig. 3 The distribution of total dissolved mercury in surface water

## 5 乌江流域表层水体颗粒态汞的分布

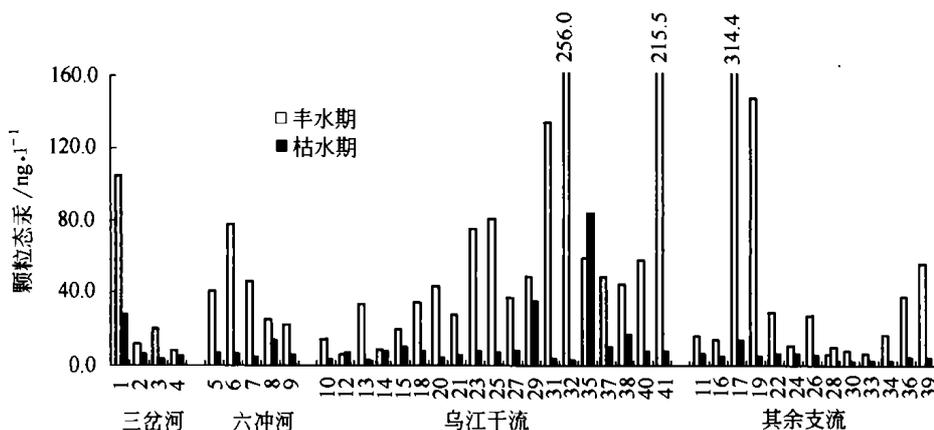
乌江流域丰水期颗粒态汞浓度在  $5.2\text{—}314.4\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  内变化, 平均值为  $55.7\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 枯水期颗粒态汞在  $0.7\text{—}84.1\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  内变化, 平均值为  $8.9\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  (图 4)。乌江流域水体颗粒态汞的含量已远远高于其它未受污染的河流 (表 1)。

乌江 (包括支流) 水体颗粒态汞的分布明显表现为丰水期 > 枯水期, 这主要是因为丰水期侵蚀作用加强, 使河水中颗粒物显著增加, 由于颗粒物对汞有强烈的吸附作用, 因此, 伴随带入的颗粒态汞量明显提高; 再加上丰水期河水水动力增强以及水库泄洪扰动河底沉积物, 使表层沉积物发生再悬浮, 将沉积态汞转变为悬浮态汞, 这两种作用显著提高了水体中颗粒态汞的含量, 因此, 丰水期颗粒态汞明显高于枯水期, 尤其是丰水期在乌江渡水库下游干流的颗粒态汞显著提高。

水库对颗粒态汞的沉降作用非常明显。例如, 三岔河上因水库较多, 其水力停留时间较长, 有利于悬浮物和泥沙自然沉降, 大部分汞得以以颗粒态形式沉降, 除 1# 样点受铅锌矿的影响, 颗粒态汞浓度较高外, 其余样点颗粒态汞的浓度明显低于六冲河。从

干流来看, 由于10<sup>#</sup>—15<sup>#</sup>区间水库较多, 水库对颗粒态汞的沉降作用同样明显, 这些样点的颗粒态汞较干流其余样点明显偏低. 从支流的11<sup>#</sup>, 17<sup>#</sup>, 39<sup>#</sup>三个受人为干扰较大的样点也可以进一步看出水库对颗粒态汞的沉降作用, 如11<sup>#</sup>猫跳河因上游存在百花湖和红枫湖两个水库, 水体中颗粒态汞的含量明显下降, 反之, 另外两个样点都有较高的颗粒态汞.

此外, 因19<sup>#</sup>采样点位于一个水电站下游, 丰水期采样时正好遇上电站排水, 水流急促, 水质浑浊, 因此, 其丰水期的颗粒态汞含量也很高.



- [ 6 ] Coquery M, Cossa D, Martin J M, The Distribution of Dissolved and Particulate Mercury on Three Siberian Estuaries and Adjacent Arctic Coastal Waters [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, **80**:653—664
- [ 7 ] Bonzongo J C, Heim K J, Warwick J J et al., Mercury Levels in Surface Waters of the Carson River — Lahontan Reservoir System, Nevada: Influence of Historic Mining Activities [J]. *Environmental Pollution*, 1996, **92**:193—201
- [ 8 ] 徐小清, 张晓华, 勒立军等, 三峡水库汞活化效应对鱼汞含量影响的预测 [J]. *长江流域资源与环境*, 1999, **8** (2) :198—204
- [ 9 ] Susanne M, Ullrich Trevor W, Tanton, Svetlana A, Abdrasshitova, Mercury in the Aquatic Environment: a Review of Factor Affecting Methylation [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, **31** (3) :241—293

## PRILIMINARY STUDY ON SPECIATION AND DISTRIBUTION OF MERCURY IN WUJIANG RIVER

JIANG Hong-mei<sup>1,2</sup>    FENG Xin-bin<sup>1</sup>    DAI Qian-jing<sup>1,2</sup>    WANG Yu-chun<sup>3</sup>

(1 State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002; 2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences,  
Beijing, 100039; 3 China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing, 100044)

### ABSTRACT

The speciation and distribution of mercury were studied in the Wujiang river during the high flow and low flow periods. The concentrations of average total mercury were  $65.9\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  in high flow period and  $16.6\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  in low flow period, respectively. The mercury in Wujiang river was mostly associated with suspended particles, and the particulate mercury constituted on an average of 84% of the total mercury in high flow period, of 52% of the total mercury in low flow period, respectively.

**Keywords:** Wujiang river, mercury, speciation.