

文章编号:1000-4734(2004)03-0231-08

# 贵州万山汞矿尾矿堆及地表水的 环境地球化学特征

张国平<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 吴攀<sup>1</sup>, 杨元根<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:**对贵州万山汞矿区尾渣堆(主要为炉渣组成)、地表水及河流沉淀物的汞迁移进行了研究。由于赋矿岩石为白云岩,高温煅烧的炉渣中含CaO等碱性物质,炉渣的风化作用释放出汞以及碱性水。流经尾渣堆的地表水碱性强(pH 10.6~11.8)、电导率高,且具有明显不同的主要离子组成。万山汞矿矿石单一,主要为辰砂,其他矿石极少,因此炉渣及其渗滤水中除汞外的重金属含量很低。尾渣堆中的汞及碱性物质是对周围环境的主要威胁。在尾渣堆下游汞含量很快降低,约300 m范围内水中的溶解汞从300~1900 ng/L降至72 ng/L,而且水的碱性也被中和。但是,由于尾渣堆中的汞及碱性物质含量高,尾渣堆的长时间风化及水流的溶解会将大量汞搬运到周围的土壤及水体并对生物产生不利影响。

**关键词:**汞矿;矿山水;尾矿堆

**中图分类号:**X142 **文献标识码:**A

**作者简介:**张国平,男,1966年生,副研究员,主要从事环境地球化学研究。

贵州省是中国的主要汞产区,废弃汞矿是一个重要的环境问题。万山汞矿是中国最大的汞矿,矿石主要为辰砂,围岩为寒武系白云岩、灰岩及砂岩。矿石的提炼是采用高温焙烧并冷凝收集汞。焙烧后的炉渣以及废石堆放在几个山谷中,没有得到适当的处置。炉渣及其渗滤水均含汞高。尾渣堆由于含有CaCO<sub>3</sub>和CaO,在风化作用下不仅释放汞,同时也形成碱性水。本文着眼于研究尾渣堆对周围环境的潜在影响,为了评价元素从尾渣堆向地表水的迁移,着重研究地表水对尾渣堆的渗滤作用。

## 1 研究区域简介

万山汞矿位于贵州省东部,其汞产量约占中国的一半。该矿到2001年关闭为止,已生产大量固体废弃物,包括焙烧炉渣和废石。这些炉渣和废石堆放在几个山谷中。有些炉渣堆上面覆盖有土壤,上面种植有庄稼。另有些炉渣堆没有被覆盖,部分炉渣堆下有水流出,在下游被用来

灌溉稻田。

本文的研究对象为一个尾渣堆(约1000万t)及其周围的水(图1)。该尾渣堆包含炉渣和废石,炉渣在废石堆中呈胶结物形式存在。该尾渣堆没有覆盖物,呈完全暴露状态。其上游约400 m处有一废石堆,由汞矿的围岩组成,不含炉渣。矿井水(W13, W14)和地表水(W15)流过废石堆注入一天然池塘(W12)。池塘水从尾渣堆下渗流,并在尾渣堆的另一边脚下流出。有些炉渣被水流冲刷出来。当地政府在尾渣堆的下游建一沉淀池以挡住炉渣碎屑。W10代表受炉渣影响的池水。除了地表水外,一股地下水(来源于矿山的矿井)从沉淀池中的一个洞涌出,与池水混合然后流出。W8为完全由尾渣堆渗滤形成的渗滤水。W9是沉淀池的溢流水。W5是从另一采矿区(位于上游约2 km)流下来的溪流水。最远的1号采样点离尾渣堆约10 km远。在6~9号样点,溪流底部有黄白色沉淀物。

收稿日期:2004-01-09

基金项目:中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX2-105);国家自然科学基金(40273039)

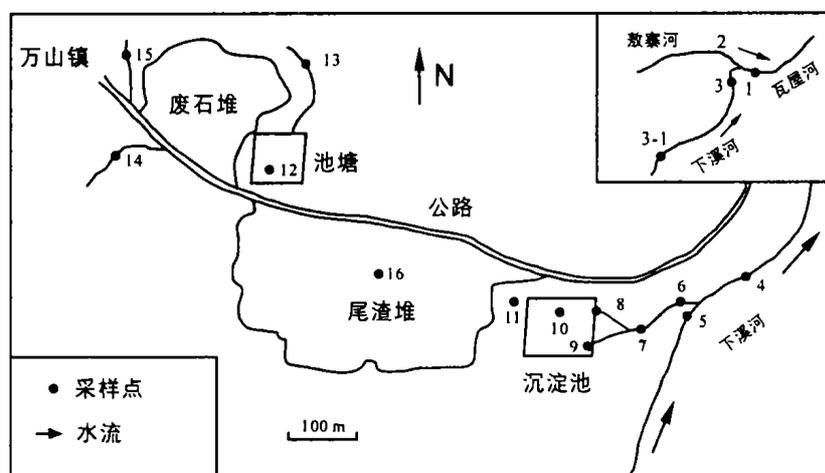


图1 万山汞矿周围采样图

Fig. 1. Sketch map showing sample localities in the Wanshan mine area.

## 2 采样与实验

我们于2003年7月采集了尾矿堆炉渣、溪流沉淀物、地表水、矿井水和渗滤水样品(图1和表1)。在6~9号样点采有溪流沉淀物样。在1~5号样点因为没有沉积物,只采有水样。

表1 万山地区采样描述

Table 1. Description of sampling sites in the Wanshan mine area

样点	样品	描述
1, 3, 3-1, 4	水	下游
2, 5	水	下游
6, 7	水, 沉淀物	水和沉淀物
8	水, 沉淀物	渗滤水和沉淀物
9	水, 沉淀物	矿井水与渗滤水混合; 沉淀物
10	水	沉淀池水
11	水	死水
12	水	尾渣堆上游池塘水
13, 14	水	矿井水
15	水	地表流水
16	炉渣	从表层到底部共采6个样品

水样的pH、EC(电导率)均现场测定。 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 含量在采样24 h内用滴定法测定。水样用0.22  $\mu\text{m}$ 的纤维素滤膜过滤。一部分水样立即用亚沸蒸馏 $\text{HNO}_3$ 酸化,用于阳离子分析。用于阴离子分析的水样不酸化。水样装于预先洗净的聚乙烯瓶中。用于汞分析的水样按如下步骤处理:原地过滤后,水样装于特氟龙瓶中(在采样前,特氟龙瓶已按美国EPA-METHOD1631<sup>[1]</sup>方法严格清洗),水样中按0.5%比例加入BrCl,然后避光保存。炉渣和溪流沉淀物装于聚乙烯袋中,然后风干、磨碎至小于100目(0.15 mm),待测。所有固体样品的分析结果均为干重。

对于炉渣和沉淀物样品,用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 全部消解后测定主成分和重金属,硫含量用重量法测定。炉渣及溪流沉淀物的矿物组成用X射线衍射仪测定。对于水样,测定了主成分、重金属含量及 $\delta^{34}\text{S}$ 值。主成分用原子吸收仪(PE5100PC)测定,阴离子成分用离子色谱测定,重金属含量用ICP-MS测定。

对于汞的测定,加有BrCl的水样先用HCl酸化,再用 $\text{SnCl}_2$ 将溶解汞还原为 $\text{Hg}^0$ ,用 $\text{N}_2$ 将 $\text{Hg}^0$ 吹出并捕集在金管上,然后用两阶段金汞齐-冷原子荧光法(CVAFS-Tekran2500)<sup>[2]</sup>测定。当水样用量为100 mL时,汞的检测限为0.1 ng/L,方法精度小于10%。每次分析均用一个自配标准、一个空白样和一个重复样控制实验的可靠性。固体样品先用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 消解,分析程序同水样。

对于硫同位素测定,样品中的硫先转化为 $\text{BaSO}_4$ ,然后在900  $^\circ\text{C}$ 下用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Cu}$ 法<sup>[3]</sup>分解。分解产物 $\text{SO}_2$ 导入质谱仪(MAT-252)分析同位素比值。同位素结果最终表示为CDT(Canyon Diablo Troilite,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0.0450045 \pm 93$ )标准值。实验中采用实验室自备 $\text{BaSO}_4$ 标准,用两个国际硫同位素参考样(No.220海水硫酸盐, NBS127; No.253硫化银, IAEA-S-1)来校对测定过程,分析误差小于 $\pm 0.1\%$ 。

## 3 结果

### 3.1 炉渣和溪流沉淀物

炉渣主要成分为 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO}$ (表2)。 $\text{SiO}_2$ 来源于围岩中少量的砂岩。溪流沉淀物由Ca-

CO<sub>3</sub>和少量 SiO<sub>2</sub>组成。X 射线衍射结果也显示炉渣和沉淀物中的主要矿物是方解石。炉渣中的汞含量为 12~41 mg/kg, 高于万山地区岩石中汞的背景值 0.35 mg/kg<sup>[4]</sup>。沉淀物含汞 4.4~13 mg/kg, 低于炉渣

中的含量。由于万山矿的矿石主要为辰砂, 炉渣和溪流沉淀物中的重金属含量低: Cu 为 5.1~52 μg/kg, Pb 为 36~99 μg/kg, Zn 低于 41 mg/kg, Cr 为 2.6~90 μg/kg, Cd 为 3.5~11 μg/kg。

表 2 万山尾渣堆和溪流沉淀物的主成分(%)

Table 2. Major-element oxide concentrations(%) in calcines and stream sediments of the Wanshan mine

样品	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	挥发份	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	总计
C1	14.49	0.07	0.34	0.16	0.63	0.04	8.58	41.39	0.39	0.45	0.7	0.14	32.4	99.78
C2	14.08	0.35	0.25	0.91	0.27	0.05	14.55	33.34	0.28	0.55	0.8	0.033	4.1	99.56
C3	13.45	0.17	1.47	0.92	0.35	0.08	10.11	33.45	0.4	0.3	3.07	0.1	35.63	99.5
C4	12.86	0.12	1.23	0.8	0.26	0.06	10.49	33.37	0.3	0.3	4.14	0.12	35.4	99.45
C5	17.38	0.12	0.98	0.88	0.66	0.07	9.47	29.67	0.3	0.4	8.46	0.03	31	99.42
C6	13.56	0.16	0.98	0.6	0.15	0.07	9.55	35.88	0.3	0.2	5.2	0.17	32.7	99.52
S6	5.06	0.14	0.25	0.18	0.1	0.04	1.06	50.01	0.3	0.2	3.15	0.15	39.05	99.69
S7	4.22	0.11	0.29	0.16	0.05	0.05	1.16	49.98	0.3	0.2	3.8	0.01	39.15	99.48
S8	7.57	0.04	0.1	0.28	0.1	0.04	3.06	46.79	0.3	0.2	4.4	0.09	36.6	99.57
S9	8.4	0.14	0.13	0.25	0.05	0.04	1.13	47.86	0.3	0.3	4	0.15	36.9	99.65

3.2 水

水样的主要离子成分作于三角图中(图 2)。水样可以分为三组:尾渣堆上游水(W12-W15), 呈

Mg<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型;尾渣堆下游水(W6-W11), 呈 Ca<sup>2+</sup>-(贫 Mg<sup>2+</sup>)-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>型;下游河水(W1-W5), 呈 Mg<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型。

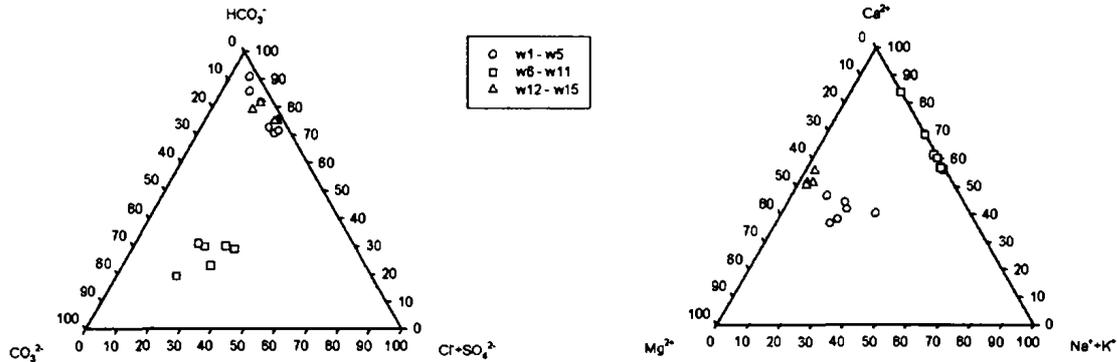


图 2 万山地表水样主要离子三角图解, 数值为离子毫摩尔数的百分比

Fig. 2. Triangle diagram showing major anion and cation distributions in surface water samples near the Wanshan Hg mine.

Values are expressed as the percentages of the total milliequivalents per liter of the anions and cations.

由于受到尾渣堆的影响, 尾渣堆下游水 pH 和 EC 均很高, 分别为 10.6~11.8 和 460~1840 μS/cm, 而尾渣堆上游水和下游河水呈现低的 pH 值(分别为 7.97~8.20 和 8.17~8.91)和 EC 值(分别为 356~371 和 282~396 μS/cm)(图 3)。与尾渣堆上游水和下游河水相比, 尾渣堆下游水由于 pH 值高而呈现明显不同的主元素组成: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 K<sup>+</sup>含量高, 而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 Mg<sup>2+</sup>含量低(图 3, 4)。三组水具有相对稳定的 Cl<sup>-</sup>(0.9~5.8 mg/L)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(<4.0 mg/L)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(18~70 mg/L)、Ca<sup>2+</sup>(18~74 mg/L, 除 W11 为 230 mg/L 外)和 Na<sup>+</sup>(0.71~6.7 mg/L)含量。

水样的汞含量变化明显: 尾渣堆下游水汞含量最高, 为 570~1900 ng/L, 而尾渣堆上游水和下游河水仅为 10~200 ng/L 和 5.2~72 ng/L(图 4)。与炉渣样相似, 水样中除汞以外的其他重金属含量很低, 做讨论。只有死水样(W11)的 Zn 含量异乎寻常地高达 11,000 μg/L, 其原因不明。

3.3 硫同位素

炉渣的 δ<sup>34</sup>S 值为 +8.99‰~+13.2‰(平均 +10.6‰), 低于万山汞矿的辰砂的 δ<sup>34</sup>S 值(+14.1‰至 +26.0‰, 平均 +17.5‰<sup>[4]</sup>)。溪流沉积物的 δ<sup>34</sup>S 值稍高于炉渣, 范围为 +11.3‰~+13.0‰。

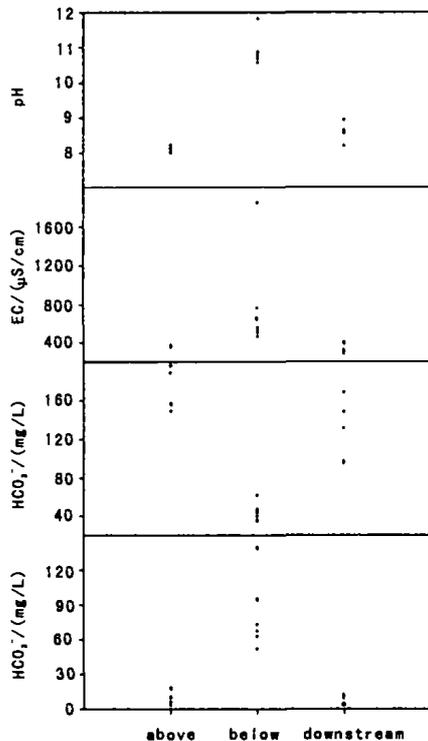


图3 万山尾渣堆上游水、下游水、下游河水 pH、EC、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的变化

Fig. 3. The variations of pH, EC,  $\text{HCO}_3^-$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  in the above pile, below-pile, and downstream water samples of Wanshan Hg mine area.

与炉渣和溪流沉积物相比,地表水的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围大,从  $-1.60\text{‰}$  ~  $+9.73\text{‰}$ 。尾渣堆下游水的  $\delta^{34}\text{S}$  值最大,为  $+8.13\text{‰}$  ~  $+9.73\text{‰}$ (图4)。下游河水的  $\delta^{34}\text{S}$  值较低,变化也大,为  $-1.6\text{‰}$  ~  $+5.07\text{‰}$ 。

## 4 讨论

### 4.1 水及溪流沉淀物的化学组成

矿井水(W13, W14)和池塘水(W12)与地表流水(W15)的主要离子组成相似。由于 W13-15 先流过一个废石堆然后流入池塘(图1),这些水主要离子组成的相似性表明废石堆对水的主离子成分没有影响。尾渣堆上游水和下游河水的主要离子成分也相似。

炉渣的风化对水化学成分影响显著,这可以从尾渣堆上游水和尾渣堆下游水的成分对比看出。在流经尾渣堆后,水的 pH 和 EC 升高(图3),表明水对炉渣发生了强烈的淋滤作用。

尾渣堆下游水的主化学成分显著不同。当上游水流经尾渣堆时与炉渣发生反应,  $\text{Mg}^{2+}$  含量急

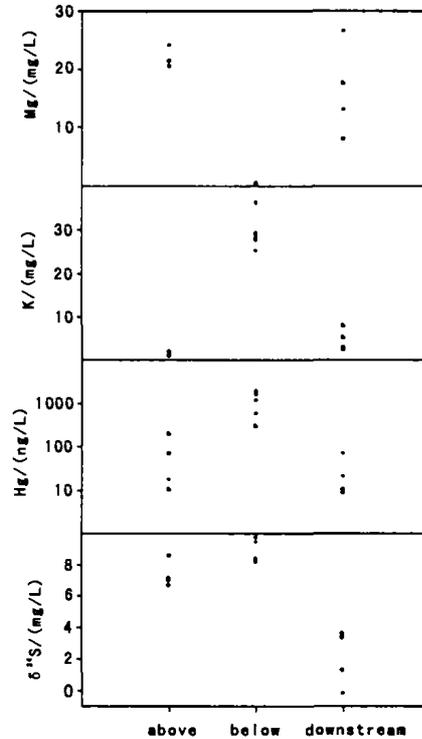


图4 万山尾渣堆上游水、下游水、下游河水 Mg、K、Hg 和  $\delta^{34}\text{S}$  的变化

Fig. 4. The variations of Mg, K, Hg, and  $\delta^{34}\text{S}$  in the above pile, below pile, and downstream water samples from the Wanshan Hg mine area.

剧减少,直到与下游支流水 W5 混合后才恢复。 $\text{Mg}^{2+}$  含量的变化与 pH 值有关,因为在高 pH 时  $\text{Mg}^{2+}$  容易形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀 ( $K_{sp} = 10^{-10.7}$ ,  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )。由于尾渣堆为强碱性,大部分 Mg 在水流经尾渣堆时沉淀下来。这还可以从 X 射线衍射结果得到证明, X 射线衍射结果表明尾渣堆中有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  存在。尾渣堆下游水中  $\text{K}^+$  的升高是由于炉渣中  $\text{K}^+$  的淋滤。尾渣堆上游水的主要阴离子是  $\text{HCO}_3^-$ 。当水与尾渣堆发生淋滤作用时  $\text{HCO}_3^-$  含量减少,而  $\text{CO}_3^{2-}$  含量增加(图3),表明大量  $\text{HCO}_3^-$  转化成了  $\text{CO}_3^{2-}$ 。但是尾渣堆下游水中的  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  总量与上游水相比有所降低。尾渣堆下游水中  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  的降低是由于样点 6~9 水流底部形成了  $\text{CaCO}_3$  沉淀。在这段水流底部,有黄白色的沉淀。在样点 10 和 11 还有松散的钙华(样品未采),这些都表明尾渣堆下游水处于  $\text{CaCO}_3$  饱和状态。在  $\text{CaCO}_3$  的沉淀过程中,许多元素(包括 Hg)可以与由离子置换的方式而与  $\text{CaCO}_3$  共沉淀(这将在稍后讨论)。

水中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量变化不大,可能是由于与尾渣

堆反应前上游水的  $\text{SO}_4^{2-}$  就已经较高了。W1 和 W3 的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量显著降低是由于下游小溪流的稀释作用。

#### 4.2 汞

尾渣堆含汞达 41 mg/kg。由于水对炉渣的淋滤作用,炉渣中的汞可以被释放进入水中,导致尾渣堆下游水中汞含量升高。尾渣堆上游水含汞(本文所测水体中的汞均为溶解态总汞)相对较低,为 10~200 ng/L。流经尾渣堆后,水中的溶解态汞显著增加,达 300~1900 ng/L(图 4)。当地居民使用这些水灌溉稻田,稻田土中的汞含量可达 6.8~170 mg/kg<sup>[5]</sup>。这与炉渣中的汞含量相当,田中的水稻可能会含汞高,进而通过食物影响人们的健康。

另一个尾矿区大水溪尾矿区(1960 年以前用于堆放尾渣和废石)位于样点 5 上游约 2 km 处。但是 W5 汞含量仅为 23 ng/L。此外, W4 离 W5 与 W6 的交汇点仅 100 m,但由于 W5 的稀释作用汞含量仅 72 ng/L。而且,在样点 4 的下游,汞含量很快减少,这与 Horvat 等<sup>[6]</sup>的结论一致,表明汞容易吸附在悬浮颗粒物上。

溪流沉淀物中汞含量达 4.3~12.6 mg/kg(平均 8.4 mg/kg),相当于炉渣汞含量的 1/3,这说明水中汞可以与方解石一道沉淀或者被方解石吸附,从而被沉淀下来。汞与方解石共沉淀的机制包括  $\text{Hg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的取代。在方解石沉淀过程中许多金属离子可以取代  $\text{Ca}^{2+}$ , 比如  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  可以取代  $\text{Ca}^{2+}$  在晶格中的位置<sup>[7,8]</sup>。对于 Hg,天然水中方解石对 Hg 吸附强烈,可以导致河流中 Hg 显著的自净作用<sup>[9]</sup>。

将本研究的尾渣堆、沉淀物和水中的汞含量与世界上其他受汞矿影响地区的结果相比较(表 3), Horvat 等<sup>[6]</sup>和 Feng 等<sup>[10]</sup>所做的万山地区的数据也包括在内。本研究与 Horvat 等<sup>[6]</sup>的尾渣堆下游水的溶解态汞数据相近。类似地, Horvat 等<sup>[6]</sup>和 Feng 等<sup>[10]</sup>与本研究都得出的下游河水中溶解态汞的含量接近。对于沉积物(沉淀物)中的汞含量, Horvat 等<sup>[6]</sup>报道了一个数据 30.1 mg/kg,这一值显著高于本研究的 4.3~13 mg/kg,其原因可能是采样点和介质不同。Horvat 等的采样点位于本文 6~9 号样点下游约 35 km 处,本文的样品不是一般意义上的沉积物,而是由于过饱和形成的化学沉淀物  $\text{CaCO}_3$ 。

表 3 万山地区与其他受汞矿影响地区汞含量的比较

Table 3. Comparison of Hg concentrations of the Wanshan Hg mine with those of other Hg mining areas throughout the world

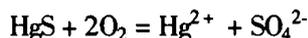
地区	总产量/t	炉渣/(mg/kg)	取样位置	沉积物/(mg/kg)	全水/(ng/L)	过滤水/(ng/L)	文献
万山	20000	15~35	尾渣堆上游			10~200	本文
			尾渣堆下游	4.3~13		300~1900	
			下游河流			5.2~72	
			尾渣堆下游		550~10600	655	[6]
			河流	30.1	20~1500	3.8~38	
			河流		17~590	12.5~52	[10]
斯洛文尼亚 Idrija 汞矿	105000	43~1640	矿区上游	2	<3		[11~13]
			矿区下游	300~1000	>300		
美国 Humboldt Basin	10200	1.9~2000	Humboldt 河	0.008~0.28	2.2~9.0	<5	[14]
			Rye Patch 水库	0.05~0.15	2.1~8.0		
			矿区下游	0.80~170	3.1~13		
美国 Alaska 西南部	1400		矿区上游	<1.0	0.1~14		[15]
			矿区下游	0.90~5500	500~2500	<50	
美国 Sulphur Bank 汞矿	4400~7000	250		0.5~83	5~700	2~8	[16,17]
菲律宾 Palawan			水井		12~66		[18]
			矿区下游	6.9~400	120~34000		
美国 Coast ranges	>1700	20~150	矿区排水		2~11000	1~3700	[19]
			与尾渣反应的水混合水		2100~450000	870~280000	
					1400~19600	120~16220	

与表 3 的其他汞矿相比,万山汞矿沉积物(沉淀物)的汞含量属中等,但是尾渣堆中的汞含量稍低,这可能是由于炉渣中没有可见的颗粒态辰砂

矿物。表 3 中除美国 Humboldt Basin 以外的其他矿区水中总汞含量都高。万山矿区溶解态汞高,仅次于美国的 Coast Ranges。

### 4.3 硫同位素

辰砂风化氧化时,  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Hg}^{2+}$  一道释放, 该过程可以描述如下:



由于硫化物氧化过程中, 硫同位素分异, 可以忽略不计<sup>[20]</sup>, 所以硫同位素可以被用来示踪硫化物的风化, 评估矿山物质的影响<sup>[21, 22]</sup>。本文尝试用硫同位素组成示踪尾渣堆中汞的迁移。

万山汞矿的辰砂的  $\delta^{34}\text{S}$  为  $+14.1\% \sim +26.0\%$  (平均  $+17.5\%$ )<sup>[4]</sup>。尾渣堆的  $\delta^{34}\text{S}$  为  $+8.99\% \sim +13.2\%$  (平均  $+10.6\%$ ), 低于辰砂的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 表明在矿石处理冶炼过程中硫同位素发生了分异。

通常由于煤层及煤燃烧的影响, 贵州省的地表水  $\delta^{34}\text{S}$  为负值<sup>[23]</sup>。但是在本文研究区, 尾渣堆上游水的  $\delta^{34}\text{S}$  平均为  $+7.34\%$ 。由此可推知, W12-15 的  $\delta^{34}\text{S}$  值可能受到了汞矿物(辰砂)的影响, 汞矿物的溶解导致 W12-15 的汞含量和  $\delta^{34}\text{S}$  值偏高。

尾渣堆的  $\delta^{34}\text{S}$  高于尾渣堆上游水。当水流经尾渣堆时,  $\delta^{34}\text{S}$  平均值从  $+7.34\%$  增至  $+8.70\%$  (W6-11)(图 3b), 而  $\text{SO}_4^{2-}$  含量变化不大。这意味着水与尾渣堆之间发生了硫的交换, 导致水中  $\delta^{34}\text{S}$  值略增。这也说明当水流经尾渣堆时, 水与尾渣堆之间可以发生元素交换, 水中汞和  $\delta^{34}\text{S}$  值都升高。此外, 当溪流沉积物形成时, 硫可以被嵌入方解石, 很可能是由于  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{CO}_3^{2-}$  有置换作

用<sup>[24]</sup>。在 6 号样点的下游,  $\delta^{34}\text{S}$  值的变化也与汞一样, 呈降低趋势。

硫同位素的这些结果表明, 在尾渣堆的风化淋滤过程中, 硫和汞有着类似的迁移趋势。硫同位素的变化对汞的迁移有一定的指示作用。

## 5 结 论

在万山汞矿, 尾渣堆中汞和碳酸盐矿物含量高。由于矿石单一, 主要为辰砂, 尾渣堆风化氧化释放的重金属主要为汞, 其他重金属极少。

由于尾渣堆的影响, 地表流水由弱碱性变为强碱性, 电导率由  $360 \sim 370 \mu\text{S}/\text{cm}$  升高至  $460 \sim 1800 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。水化学的变化趋势是从  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$  型变为  $\text{Ca}^{2+} - (\text{贫 } \text{Mg}^{2+}) - \text{CO}_3^{2-}$ , 然后在与下游水流混合后又变为  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$  型。尾渣堆下游水极度贫  $\text{Mg}^{2+}$  是由于高 pH 时形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀。

尾渣堆下游的水和溪流沉淀物均含汞高。当地居民用这些水灌溉农田, 农田里的水稻可能会含汞高, 对人们的健康形成危害。

在氧化过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Hg}^{2+}$  一道被释放。 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  可以分别通过对  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的置换与  $\text{CaCO}_3$  一道沉淀。溶解态总汞与  $\delta^{34}\text{S}$  的变化趋势相似,  $\delta^{34}\text{S}$  的变化对汞的迁移有一定的指示作用。

致谢: 感谢阎海鱼博士和商立海博士在汞含量测定方面的帮助。

### 参 考 文 献:

- [1] USEPA. Method 1631: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry[Z]. Washington: Environmental Protection Agency, EPA-821-R-96-001, 1996.
- [2] Feng X, Sommar J, Gardfeldt K, Lindqvist O. Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season [J]. *Science in China*, 2002, 45(3): 211 - 220.
- [3] Yanagisawa F, Sakai H. Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements[J]. *Anal Chem*, 1983, 55: 985 - 987.
- [4] 花永丰, 崔敏中. 贵州万山汞矿[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- [5] 吴攀. 碳酸盐岩地区矿山环境地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所(博士论文), 2002.
- [6] Horvat M, Nolde N, Fajon V, Jereb V, Logar M, Lojen S, Jacimovic R, Falnoga I, Qu L, Faganeli J, Drobne D. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China[J]. *The Science of the total Environment*, 2003, 304: 231 - 256.
- [7] Temman M, Jaquette J, Vali H. Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(14): 2417 - 2430.
- [8] Huang Y, Fairchild I J. Partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  into calcite under karst-analogue experimental conditions [J]. *Geochim Cosmochim Acta*,

- 2001, 65(1): 47 ~ 62.
- [9] Bilinski H, Kozar S, Plavsic M, Kwokal Z, Branica M. Trace metal adsorption on inorganic solid phases under estuary conditions[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 32(2-4): 225 ~ 233.
- [10] Feng X, Qiu G, Wang S, Shang L. Distribution and speciation of mercury in surface waters in mercury mining areas in Wanshan, Southwestern China[J]. *Jurnal de Physique IV* 2003, 107:455 ~ 458.
- [11] Biester H, Gosar M, Müller G. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 65: 195 ~ 204.
- [12] Gosar M, Pirc S, Bidvoc M. Mercury in the Idrija river sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 58:125 ~ 131.
- [13] Hines M E, Horvat M, Faganeli J, Bonzongo J-C J, Barkay T, Major E B, Scott KJ, Bailey E A, Warwick J J, Lyons W B. Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste [J]. *Environmental Research Section A*, 2000, 83:129 ~ 139.
- [14] Gray J E, Crock J G, Fey D L. Environmental geochemistry of abandoned mercury mines in West-Central Nevada, USA [J]. *Appl Geochem*, 2002, 17: 1069 ~ 1079.
- [15] Gray J E, Theodorakos P M, Bailey E A, Turner R R. Distribution, speciation, and transport of mercury in stream-sediment, stream-water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 260: 21 ~ 33.
- [16] Kim C S, Rytuba J J, Jr Brown G E. Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine waste: an EXAFS spectroscopy study [J]. *Appl Geochem*, 2004, 19(3): 379 ~ 393.
- [17] Suchanek T H, Mullen LH, Lamphere B H, Richerson P J, Woodmansee C E, Slotton D G, Hamer E J, Woodward L A. Redistribution of mercury from contaminated lake sediments of Clear Lake, California [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1998, 104: 77 ~ 102.
- [18] Gray J E. An overview of mercury transport, cycling, and environmental effects of mercury mining [J]. *Materials Geoenviron*, 2001, 48: 2 ~ 7.
- [19] Rytuba J J. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 260: 57 ~ 71.
- [20] Taylor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Stable Isotope Geochemistry of Acid Mine Drainage: Experimental Oxidation of Pyrite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 48:2669 ~ 2678.
- [21] Ostlund P, Torssander P, Morth C-M, Claesson S. Lead and Sulfur Isotope-Dilution During Dispersion from the Falun Mining Area [J]. *J Geochemical Exploration*, 1995, 52(1-2): 91 ~ 95.
- [22] Haefner R J. A sulfur-isotope mixing model to trace leachate from pressurized fluidized bed combustion byproducts in an abandoned-coal-mine setting [J]. *Fuel*, 2001, 80(6): 829 ~ 836.
- [23] Hong Y, Zhang H, Zhu Y, Piao H, Jiang H, Liu D. Sulfur Isotope Characteristic of Rain Water in China [J]. *Progress in Natural Science (in Chinese)*, 1994, 4(6): 741 ~ 745.
- [24] Paquette J, Reeder R J. Relationship between surface structure, growth mechanism and trace element incorporation in calcite. *Geochim [J]. Cosmochim Acta*, 1995, 59: 735 ~ 749.

## ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MINE WASTES FROM THE WANSHAN MERCURY MINE, GUIZHOU, CHINA

ZHANG Guo-ping<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, WU Pan<sup>1</sup>, YANG Yuan-gen<sup>1</sup>

(1. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

**Abstract:** The main purpose of this study is to assess the potential impact of mining activities of the Wanshan mercury deposit in Guizhou Province, China, on the surrounding environment. A study was conducted on the distribution of mercury in mine-waste calcine, surface waters, and stream sediments in the mining area. Host rocks of the Wanshan mercury deposit are carbonate rocks. Weathering makes the waste pile release not only mercury, but also alkaline water. Surface waters flowing through the furnace calcines pile show clearly higher pH values ranging from 10.6 to 11.8, higher EC values and different compositions of major ions. The primary ore of the Wanshan deposit is simple, dominantly cinnabar, lacking other sulfides. As a result, other heavy metals are very rare in the calcines and water drained from the mine. The high Hg concentrations and alkalinity of the calcine pile are the major threat to the surrounding environment. Dissolved Hg concentrations drop from 300 – 1900 ng/L to 72 ng/L and the alkalinity is also neutralized, indicating natural downstream attenuation. However, due to the high concentrations of Hg and alkaline substances in the calcines, weathering, erosion and mine runoff may deliver significant Hg to downstream environments with potential adverse effects on the sediment, aquatic and biological columns.

**Key words:** Mercury mine; mine-waste; surface waters