

贵州万山汞矿区自然土壤汞污染特征^{*}

戴智慧^{1,2} 冯新斌^{1**} 李平¹ 仇广乐¹ 商立海¹

(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 为阐明万山汞矿区自然土壤汞的污染情况,以汞矿开采冶炼区为起点,沿敖寨河和下溪河等间距(4 km)分层采集0~30 cm厚度的河滩土、灌木土和林地土,测定了其汞含量,分析了自然土壤汞的空间分布特征。结果表明,矿区同种植被覆盖类型的土壤总汞的含量变化范围较大,河滩土为0.16~389 mg·kg⁻¹、灌木土为0.09~312 mg·kg⁻¹、林地土为0.05~299 mg·kg⁻¹,空间分布特征表现为随距污染源距离的增加而降低;同一采样区内河滩土、灌木土、林地土中土壤总汞的含量依次降低,同一采样点的垂向剖面上总汞含量一般从表层向下依次降低。

关键词 总汞;自然土壤;空间分布;汞矿区

中图分类号 S151 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2011)5-0902-05

Mercury pollution in natural soil collected from Wanshan mercury mining area, Guizhou Province. DAI Zhihui^{1,2}, FENG Xinbin^{1**}, LI Ping¹, QIU Guangle¹, SHANG Lihai¹ (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). Chinese Journal of Ecology 2011, 30(5): 902-906.

Abstract To clarify the distribution of mercury pollution in the natural soil in Wanshan mercury (Hg) mining area, total mercury (THg) concentrations were measured in 0-30 cm soil layers of alluvial soil, shrub soil and forest soil along the Aozhai river and Xiaxi river with a interval of 4 km. THg concentrations in the same vegetation cover area varied in a wide range (alluvial soil was 0.16-389 mg·kg⁻¹, shrub soil was 0.09-312 mg·kg⁻¹ and forest soil was 0.05-299 mg·kg⁻¹), and spatial distribution of THg indicated that THg in natural soil decreased with increasing distance from the Hg mining area. Moreover, THg concentrations decreased from alluvial soil, shrub soil to forest soil in a sample site and they decreased with increasing depth in soil profiles.

Key words: total mercury; natural soil; spatial distribution; Hg mining area

汞(Hg)作为一种剧毒元素,可以以气态单质汞在大气中长时间居留(Schroeder & Munthe, 1998),并随大气循环和洋流迁移到偏远地区,最终沉降到地表生态环境,部分沉降的汞会转化为有机态进入食物链,直接危及人类的身体健康(仇广乐, 2005)。土壤是汞的汇,又是汞的源,土壤汞污染是环境管理中的难点,亦是许多地区环境治理中所需面对的普遍性问题(戴前进等, 2002)。

贵州省位于环太平洋汞矿化带(周德忠和李文

炎, 1958; 花永丰和刘幼平, 1996),成型的汞矿床有64个,占全国一半以上,大型矿床占76%(贵州省万山特区地方志编撰委员会, 1993)。作为贵州大型汞矿资源的万山汞矿,是次于西班牙 Almaden 和斯洛文尼亚 Idrija 汞矿的世界第三大汞矿。该矿从明朝采矿冶炼至 2001 年闭矿,为当地人民带来了巨大的经济效益,但也对周围生态环境造成了严重的影响(Horvat et al., 2003; 瞿丽雅, 2004; Li et al., 2009; Qiu et al., 2009)。目前,国内外学者针对矿区土壤污染状况的调查和研究已做了大量工作(Qiu et al., 2005; 仇广乐, 2006; Feng & Qiu, 2008; Meng et al., 2010),但研究多偏向于稻田土或旱地土,而占

* 国家高技术研究发展计划项目(2008AA06Z335)和国家自然科学基金项目(40703024)资助。

** 通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.skl.ec.cn

收稿日期: 2010-10-14; 接受日期: 2011-03-02

有万山总面积近 40% 的自然土壤鲜有研究。大面积的自然土壤是矿区汞迁移和转化的场所, 加之其未施加管理措施, 且受自然因素 (如地表径流和土壤侵蚀) 作用强烈, 对整个矿区汞的分布产生巨大的影响。本文对贵州万山汞矿区自然土壤中总汞的分布特征进行了初步探讨, 旨在阐明矿区自然土壤中汞的分布特征和影响因素, 为汞的赋存状态与迁移机制等问题的深入研究提供基础背景, 同时为矿区污染环境治理提供有力的科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

以万山镇、敖寨乡和下溪乡为研究区, 将汞矿开采冶炼区 (五坑, 文中称为污染源) 作为起点, 分别沿敖寨河和下溪河分别采集河滩土 (HT)、灌木土 (GM) 及林地土 (LD), 采样间隔为 4 km, 采样时间为 2010 年 6 月。每个采样点挖取 30 cm 土壤剖面, 除去表面凋落物后, 按 0~10、10~20 和 20~30 cm 土层分层采集。每层土壤混合均匀后用四分法选取 10~20 g 土壤。样品用聚乙烯密封袋封装贴标签后冷冻保存, 在实验室内冷冻干燥后, 研磨至 < 200 目待测。

1.2 样品测试及质量控制

土壤样品总汞含量利用俄罗斯 Lumex 公司 RA-915+塞曼效应汞自动分析仪及配套的 RP91C 型热解炉进行测定 (Sholupov et al., 2004; Rodríguez et al., 2007)。样品在热解室中先经 800 °C 高温热解, 达到最佳原子化温度, 样品中的汞转化为汞蒸气, 气流将其带入 800 °C 恒定热解室, 利用冷原子吸收光谱分析法对汞蒸气进行检测分析。仪器采用高频塞曼效应背景校正技术减少背景吸收, 检出限为

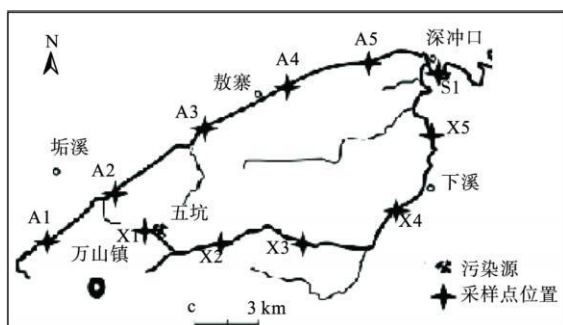


图 1 研究区土壤样品采集示意图

Fig. 1 Map of Wanshan Hg mining area with sampling sites

表 1 标准物质及平行样总汞含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Total mercury concentrations of standard reference materials and Parallel samples

标准物质	参考值	测定值
GBW070009	2.2 ± 0.4	2.3 ± 0.0
GSB 10020	150 ± 20	152 ± 10
样品 1		5.28 ± 0.02
样品 2		0.14 ± 0.00
样品 3		0.13 ± 0.00
样品 4		0.36 ± 0.01

数据为平均值 \pm 标准偏差 ($n=3$)。

$5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。实验质量以平行样和标准物质测定的统计结果控制 (表 1)。

1.3 数据处理

文中数据基于 EXCEL 2007 进行整理, 利用 SPSS 平台进行统计分析。相关性分析中土壤数据经对数转换后符合正态分布, 采用 Pearson 相关分析方法进行分析。

2 结果与分析

2.1 土壤汞在不同植被覆盖类型下的分布特征

对矿区土壤总汞含量进行统计分析 (表 2) 从不同植被覆盖类型看, 河滩土、灌木土和林地土中总汞 (THg) 平均值分别为 40.94、13.24 和 12.12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总体变化范围为 0.16~389.09~312 和 0.05~299 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 研究区土壤中 THg 整体上已远远超过我国土壤环境背景值 (0.07 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (李健和郑春, 1989)。相同植被覆盖类型中各采样点土壤 THg 含量变化较大, 且距污染源越远, THg 含量越低, 甚至在林地土中距污染源最远的采样点 (0.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 已经达到中国土壤环境背景值; 不同植被覆盖类型中, 河滩土的 THg 含量显著高于灌木土和林地土, 灌木土 THg 与林地土中的 THg 含量差异不显著。本研究矿区土壤 THg 含量较已有研究偏低 (丁振华, 2004; Qi et al., 2005; 仇广乐, 2006; 徐小蓉, 2008), 这是由于这些研究多侧重于对水稻田和矿区周围旱地农田土壤, 样品均取自表层, 受人为活动影响较重。而本研究样品为自然土壤, 采集点分布均匀, 且按照深度对土层分别采样、分析。

从土壤汞的空间分布看, 将采样点的 0~30 cm 土层土壤 THg 取均值进行相关性分析 (表 3, 图 2), 灌木土和林地土与距离表现出了显著的负相关, 河滩土也已达到 0.05 负相关性水平, 说明污染源附近的土壤 THg 含量最高, 远离污染源的土壤 THg 含量

迅速下降。这一特征与仇广乐等(2006)对万山土壤的研究一致。对比3种土壤THg发现,在距污染源5 km范围内,河滩土THg含量高于另外2种土壤,而在5 km范围外,3种土壤THg含量无明显差别。另外,图2显示,距离污染源8 km处的2个采样点THg含量差异明显,含量高的土壤采自敖寨河,含量低的采自下溪河,从地理位置看,敖寨河靠近土法炼汞区垢溪(图1),环境汞污染严重(Li et al., 2009),土壤汞含量明显高于下溪。

表2 矿区土壤总汞含量(mg·kg⁻¹)
Table 2 Total mercury concentration in soil samples collected from Hg mining area

		最小值	最大值	平均值	标准差
植被覆盖类型	河滩土	0.16	389.00	40.94*	76.64
	灌木土	0.09	312.00	13.24	53.57
	林地土	0.05	299.00	12.12	51.59
土层深度(m)	0~10	0.11	389.00	53.47	118.32
	10~20	0.07	170.00	17.73	42.90
	20~30	0.05	160.00	15.81	39.64

*数据的显著性水平为0.05 P=30

表3 不同植被覆盖类型的土壤总汞与距离的关系
Table 3 Correlations of sample sites and total mercury in soil collected from Hg mining area

距离	河滩土	灌木土	林地土
距离	1		
河滩土	-0.727*	1	
灌木土	-0.804**	0.834**	1
林地土	-0.802**	0.884**	0.915**

* P<0.05(双尾); ** P<0.01(双尾)。距离指采样点距污染源的直线距离。

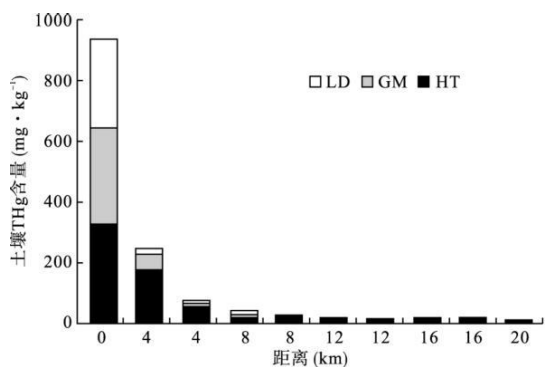


图2 汞矿区土壤汞的空间分布特征
Fig. 2 Spatial distribution of total mercury in soil of Wanshan Hg mining area

横坐标各坐标值依次对应采样点编号为 X1, X2, A2, X3, A3, X4, A4, X5, A5, S1.

2.2 土壤汞在垂直剖面上的分布特征

对土壤垂直剖面的统计分析表明,0~10、10~20和20~30 cm土层THg含量分别为0.11~389、0.07~170和0.05~160 mg·kg⁻¹,表层土壤THg含量显著高于下层土壤(表1),采样点各土层土壤THg含量在垂直方向上变化趋势基本一致,即随着土层深度的增加,土壤THg含量降低。对同一采样区的相同土层而言,土壤THg含量从高到低依次为河滩土、灌木土、林地土(图3)。其中灌木土和林地土THg含量基本表现出表层汞含量高于下层土壤汞含量的特点,而河滩土总汞含量的垂向变化规律并不明显,可能由于河滩土受河流和人为影响较多,汞的来源较复杂。

3 讨论

长期的开采冶炼对周围生态环境造成了严重的破坏,不适当的环境管理又进一步加剧了这种破坏。近年来对万山汞矿区河流和土壤的研究表明,矿区附近旱地土壤THg含量为447 mg·kg⁻¹(刘鹏, 2006)、稻田土壤THg含量高达790 mg·kg⁻¹(Qiu et al., 2009),河流THg含量为9260~12000 ng·L⁻¹(Feng et al., 2003; Zhang et al., 2010)。已有研究对土壤中汞的来源分析主要包括三方面(HeYer et al., 1995; 戴前进等, 2002; 刘鹏, 2006)。一方面,土壤母质是土壤汞的最基本来源,原生岩石中汞的含量,直接决定着土壤中汞的含量。另一方面,汞通过干湿沉降到达土壤,而后被土壤中的粘土矿物和有机物吸附,富集在土壤表层,而土壤接收的汞量受到大气汞浓度等多种因素影响(Wang et al., 2007)。第三,在汞矿区大量露天堆放的尾矿和矿渣不断释放汞到大气中,同时又随地表径流进入土壤和河流,是土壤汞的直接来源。

土壤汞具有明显的空间分布规律,与距离具有极显著相关性。汞矿区中,从矿渣和尾矿冲刷下来的降水经地表径流进入河流,河流中的汞在向下游迁移过程中,经过沉降与再悬浮作用一部分汞被沉积物吸附,下游河水汞含量小于上游河水。大气汞在迁移中也与距离有着密不可分的联系。因此,土壤汞的会呈现本研究所示的分布规律。

从土壤类型看,汞进入土壤后迅速被固定或吸附(William et al., 1992; 付学吾等, 2005),但在有植被覆盖的情况下,土壤THg含量会有所差异,不同植被类型吸收大气汞的能力不同(Ericksen et al.,

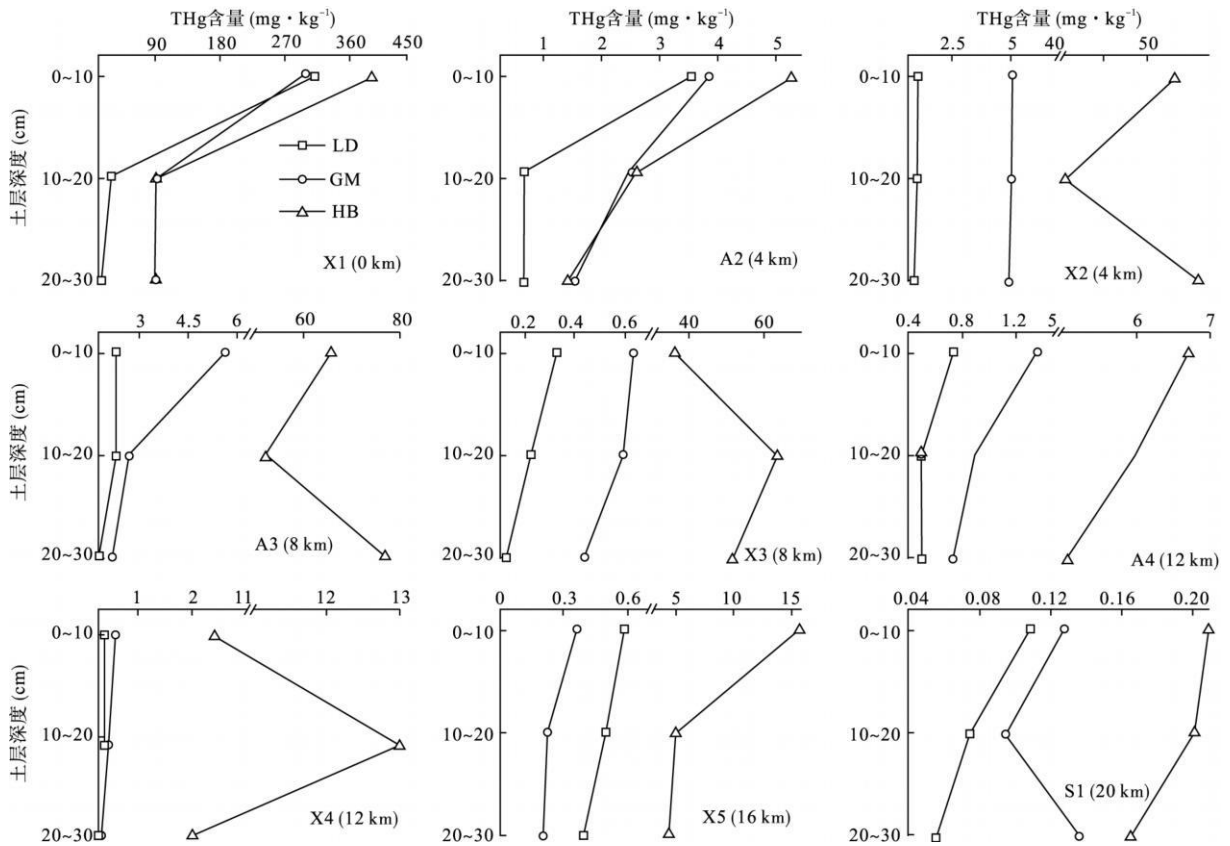


图3 矿区土壤 THg 含量垂直分布特征

Figure 3 Vertical distribution of total mercury in soil of Wanshan Hg mining area

图中公里数表示采样点与污染源的直线距离。

2003; Schwesig & Krey 2003), 植物叶片面积不同, 截持汞的沉降能力亦不同。对于林地土, 汞通过干沉降到达植物叶片表面, 当降雨量较大时, 叶片表面的汞被冲刷到地表 (Koka & Nater 1999), 但随之产生的地表径流将汞溶出并向下迁移 (王文华和刘俊华, 2001)。而在郁闭度稍小的灌木林, 大气汞在沉降中只有小部分被植物叶片吸附, 大部分会直接进入地表。河滩土受到河流水影响的同时, 大气汞沉降直接被固定在土壤表层, 被地表径流冲刷下的汞也会富集在这里, 最终造成这一区域土壤汞含量明显高于另外 2 种土壤。此外, 3 种土壤中 THg 含量的差异是否与植物类型有关, 还有待于进一步研究。

从垂直剖面看, 林地土和灌木土表层土壤较一致地大于下层土壤。汞进入土壤后, 大部分被表层土壤中的粘土矿物和有机质吸附, 使得土壤汞浓度上升 (戴前进等, 2002; Ravichandran 2004)。但在河滩土中, 土壤中 THg 含量并不一致地表现出随土层深度增加呈现递减规律, 造成这一原因主要是由于河滩土处于近裸露状态, 汞的来源和迁移较复杂。

4 结论

通过对万山汞矿区自然土壤中汞浓度在空间及垂直方向上的分布特征分析, 得到以下结论:

1) 汞矿区中, 土壤汞的空间分布特征明显, 含量波动范围大。污染源附近土壤汞含量最高, 距离污染源越远汞含量越低, 且在距离污染源 5 km 范围内, 土壤汞含量迅速降低。

2) 同一采样区内, 不同植被覆盖方式下的土壤汞含量从高到低依次为河滩土、灌木土和林地土。

3) 在垂直剖面上, 同一采样点的土壤汞含量表现为表层向下层依次降低的趋势, 但由于河滩土所受外界因素影响较大, 在垂直方向上的分布规律不明显。

参考文献

- 仇广乐, 冯新斌, 王少锋, 等. 2006 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究. 环境科学, 27 (3): 550-555
- 仇广乐. 2005 贵州省典型汞矿地区汞的环境地球化学研究

- (博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 丁振华, 王文华, 瞿丽雅, 等. 2004 贵州万山汞矿区汞的环境污染及对生态系统的影响. *环境科学*, **25**(2): 111—114
- 戴前进, 冯新斌, 唐桂萍. 2002 土壤汞的地球化学行为及其污染的防治对策. **30**(4): 75—79
- 付学吾, 冯新斌, 王少锋, 等. 2005 植物中汞的研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, **24**(3): 232—238
- 贵州省万山特区地方志编撰委员会. 1993 万山特区志. 贵阳: 贵州人民出版社.
- 花永丰, 刘幼平. 1996 贵州万山超大型汞成矿模式. *贵州地质*, **13**(2): 161—165
- 李健, 郑春. 1989 环境背景值数据手册. 北京: 中国环境科学出版社.
- 瞿丽雅. 2004 贵州汞污染防治研究. 贵阳: 贵州人民出版社.
- 刘鹏. 2006 贵州典型矿区环境中汞的污染研究(硕士学位论文). 贵阳: 贵州大学.
- 王文华, 刘俊华. 2001 降水引起的地表径流中汞来源的研究. *农业环境保护*, **20**(5): 297—301.
- 徐小蓉. 2008 万山汞矿区耐汞植物筛选及耐性机理研究(硕士学位论文). 贵阳: 贵州师范大学.
- 周德忠, 李文炎. 1958 贵州万山汞矿矿床的地质特征. *地质论评*, **18**(1): 11—24
- Ericksen JA, Gustin MS, Schorran DE, et al. 2003 Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment* **37**: 1613—1622
- Feng X, Qiu G, Wang S, et al. 2003 Distribution and speciation of mercury in surface waters in mercury mining areas in Wanshan, Southwest China. *Journal of Physique IV* **107**: 455—458
- Feng X, Qiu G. 2008 Mercury pollution in Guizhou, Southwest China: An overview. *Science of the Total Environment* **400**: 227—237.
- Heyer M, Burke J, Keller G. 1995 Atmospheric sources, transport and deposition of mercury in Michigan: Two years of event precipitation. *Water, Air, and Soil Pollution* **80**: 199—208
- Horvat MN, Nohle N, Fajon V, et al. 2003 Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Science of the Total Environment* **304**: 231—256
- Kolka PK, Naer EA. 1999 Atmospheric inputs of mercury and organic carbon into forested upland/bog watershed. *Water, Soil, and Air Pollution* **113**: 273—294
- Li P, Feng X, Qiu G, et al. 2009 Atmospheric mercury emission from artisanal mercury mining in Guizhou Province, Southwest China. *Atmospheric Environment* **43**: 2247—2251
- Meng B, Feng X, Qiu G, et al. 2010 Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58**: 4951—4958
- Qiu G, Feng X, Wang S, et al. 2005 Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwest China. *Applied Geochemistry* **20**: 627—638
- Qiu G, Feng X, Wang S, et al. 2009 Mercury distribution and speciation in water and fish from abandoned Hg mines in Wanshan, Guizhou province, China. *Science of the Total Environment* **407**: 5162—5168
- Ravichandran M. 2004 Interactions between mercury and dissolved organic matter: A review. *Chemosphere* **55**: 319—331.
- Rodríguez L, Rincón J, Asencio J, et al. 2007 Capability of selected crop plants for shoot mercury accumulation from polluted soils: Phytoremediation perspectives. *International Journal of Phytoremediation* **9**: 1—13
- Schroeder W, Munthe J. 1998 Atmospheric mercury: An overview. *Atmospheric Environment* **32**: 809—822
- Schwesig D, Krebs O. 2003 The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil* **253**: 445—455
- Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, et al. 2004 Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Processing Technology* **85**: 473—485
- Wang S, Feng X, Qiu G, et al. 2007 Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air polluted area, eastern Guizhou, China. *Atmospheric Environment* **41**: 5584—5594
- William S. 1992 Volatilization of mercury from lake surfaces. *Science of the Total Environment* **125**: 47—66
- Zhang H, Feng X, Larssen T, et al. 2010 Fractionation, distribution and transport of mercury in rivers and tributaries around Wanshan Hg mining district, Guizhou province, southwest China. Part 1. Total mercury. *Applied Geochemistry* **25**: 633—641.

作者简介 戴智慧, 女, 1983年生, 博士研究生, 主要从事环境地球化学研究. E-mail: daidai1983821@163.com
责任编辑 魏中青