

贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征^{*}

包正铎^{1,2} 王建旭^{1,2} 冯新斌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 利用优化 Tessier 连续化学浸提法对贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布进行研究。结果表明, 稻田土壤中汞主要以残渣态形式存在 (79.65%), 其次为有机结合态 (19.97%), 氧化态 (0.31%), 特殊吸附态 (0.04%) 和溶解态与可交换态 (0.03%); 除特殊吸附态外, 其他各形态汞含量均随距污染源距离增加而降低, 特殊吸附态汞在分析土壤含量变化不明显; 生物可利用性 (溶解态与可交换态和特殊吸附态) 汞占总汞比例较低, 但在污染土壤中其含量明显高于未受污染地区。

关键词 汞矿区; 土壤; 化学形态; 生物有效性

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2011)5-0907-07

Distribution of mercury speciation in polluted soils of Wanshan mercury mining area in Guizhou. BAO Zhengduo², WANG Jianxu², FENG Xinbin¹, SHANG Lihai^{1**} (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): 907-913.

Abstract The optimized Tessier sequential extraction procedure (SEP) method was used to analyze the speciation and bioavailability of mercury (Hg) in pollution soils of Wanshan mercury mining area, Guizhou Province. The results indicated that the concentration of Hg in rice paddies was dominated by residual fraction (79.65%), followed by organic bound fraction (19.97%), oxide bound fraction (0.31%), specifically sorbed fraction (0.04%) and exchangeable fraction (0.03%). The content of mercury species in soil samples were found to decrease with distance increasing from pollution sources, except specifically sorbed fraction; the proportion of bioavailable (exchangeable fraction and specifically sorbed fraction) mercury was very low in contaminated area, but the content was obviously higher than those in reference soil.

Key words mercury mining area; soil; chemical speciation; bioavailability

汞是一种人体非必需的有毒重金属元素, 由于其毒性的持久性、生物积累性和神经毒性, 已被列为《土壤环境质量标准 (GB 15618-1995)》中规定含量的 8 种重金属污染元素之一 (王济和张凌云, 2006)。美国环保局 (USEPA) 也将甲基汞和氯化汞列为 RIS 中“C 类”危险致癌物质之一。汞污染已受到全世界关注, 1990-2008 年已经分别在瑞典、美国、加拿大、德国、巴西、日本、斯洛文尼亚和中国召开的 9 届“汞全球污染物”国际学术会议, 专门讨论汞污染问题。

* 国家高技术研究发展计划项目 (2008AA06Z335)、国家自然科学基金项目 (40703024) 和广西环境工程与保护评价重点实验室基金项目 (桂科能 0804K026) 资助。

** 通讯作者 E-mail: shanglihai@vip.sj.cn

收稿日期: 2010-11-03; 接受日期: 2011-02-25

长期汞矿开采和冶炼活动已经导致周围土壤中汞含量严重超标。例如, 西班牙 Almadén 汞矿区土壤汞含量达到 2700 mg·kg⁻¹ (Molina et al., 2006); 斯洛文尼亚 Idrija 汞矿区土壤汞含量高达 970 mg·kg⁻¹ (Gosar et al., 2006); 菲律宾 Manib 汞矿区土壤汞含量最高为 170 mg·kg⁻¹ (Maramba et al., 2006)。我国汞矿主要分布在贵州、湖南、云南、青海和陕西等地区, 粗放式开采造成以上地区土壤汞含量严重超标。据报道, 贵州万山汞矿区汞污染农田土壤汞含量可以达到 790 mg·kg⁻¹ (仇广乐等, 2005), 贵州务川汞矿区土壤汞含量最高为 320 mg·kg⁻¹ (Qiu et al., 2006)。在汞矿区, 由于大量农田遭受汞污染导致当地农作物中汞含量也严重超标, 仇广乐等 (2005) 研究发现, 在贵州滥木场汞矿

区种植的卷心菜可食部分总汞含量高达 $0.1 \sim 18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。据最新研究表明,食用稻米是万山汞矿区居民最主要的甲基汞暴露途径 (Zhang et al., 2010)。

总汞含量的分析可以反映土壤污染程度,但不能有效地反映汞在土壤中的潜在环境风险 (Milčič et al., 2006)。据报道,环境中重金属的生物可利用性和生物毒性与重金属总量并没有直接对应关系,而主要取决于其在环境中的存在形态 (刘清和王子健, 1996; 王学锋和杨艳琴, 2004)。通过研究重金属在土壤中的化学形态可以反映重金属的生物有效性。研究元素在土壤中形态分布的方法和技术一般有:同步辐射技术、核磁共振技术、热解技术以及化学连续浸提法等 (Li et al., 2009)。其中化学连续浸提法利用不同化学提取剂,依据元素在土壤中的移动性或有效性强弱依次将不同形态元素从土壤中提取出来,该方法能有效反映元素在土壤中生物有效态分布情况。已有很多研究利用化学连续浸提法研究元素在土壤或沉积物中的分布情况 (Nirel & Morel 1990; Han et al., 2006)。利用化学连续浸提法对土壤和沉积物中汞的形态研究也有学者做了专门的论述 (Issario et al., 2009)。由于各方法所选用的化学提取试剂以及对所提取组分的定义不同,得到的结果具有一定差异,但在一定程度上均反映该元素的生物有效性情况。

本研究利用化学连续浸提法对土壤中不同形态汞进行提取,对万山汞污染土壤汞的形态分布特征进行研究并对其生物有效性进行分析,为今后土壤汞的形态研究提供数据支持,而且为该区进行汞污染土壤修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

万山特区位于贵州省东部边缘,是中国最大的汞工业基地,汞资源储量和汞产量分别列亚洲之首和世界第三,被誉为中国的“汞都”。于 2009 年 8 月沿大水溪自上游 (五坑) 至下游 (深冲口) 采集河流沿岸稻田土壤 (其中 4 个采样点地势高于河流水位), 并采集万山地区远离矿坑和矿渣堆的稻田土壤作为矿区地质背景样品, 共计 10 样, 其中污染地区土壤 8 样, 背景地区土壤 2 样, 样品详细分布见图 1 (其中背景地区样品未标出)。采样过程中每个采样点在 2 m^2 范围内按 \times 型采集表层土壤 (0 ~ 10 cm),



图 1 土壤样品采集点

Fig 1 Location of soil samples

去除石块碎屑后均匀混合, 从中取约 1 kg 聚乙烯密实袋封装保存, 防止交叉污染。样品带回实验室后冷冻干燥, 玛瑙研钵研磨后过 100 目尼龙筛, 封装于聚乙烯密实袋待测。

1.2 土壤中汞的形态测定

样品总汞的消解参照李仲根等 (2005) 的方法。本文在 Tessier 化学连续浸提法 (Tessier et al., 1979) 的基础上做了以下优化: 氧化态汞的提取剂选用 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) (溶于 20% HAc (V/V)) 替代 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (溶于 25% HAc (V/V)); 有机结合态汞的提取剂选用过氧化氢 (H_2O_2) (用 HNO_3 调至 $\text{pH}=2.0$) 替代 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸 (HNO_3) + 30% H_2O_2 (用 HNO_3 调至 $\text{pH}=2.0$), 水浴温度从 85°C 改为 80°C ; 残渣态汞的浸提采用李仲根等 (2005) 的方法替代氢氟酸 (HF) 高氯酸 (HClO_4) 混合酸法进行消解。

具体操作步骤如下:

(1) 溶解态与可交换态。准确称取 1.0 g 土壤样品, 加入 $8 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) (用硝酸 (HNO_3 调至 $\text{pH}=7.0$), 室温下振荡 1 h 离心 20 min ($3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 取上清液分析。

(2) 特殊吸附态。经步骤 1 处理后的残留物中, 加入 $8 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸钠 (NaAc) (用冰醋酸 (HAc) 调至 $\text{pH}=5.0$), 室温下振荡 5 h 离心 20 min 取上清液分析。

(3) 氧化态。经步骤 2 处理后的残留物中, 加入 $20 \text{ mL } 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) (溶于 20% HAc (V/V)), 96°C 水浴 6 h 离心 20 min 取上清液分析。

(4) 有机结合态。经步骤 3 处理后的残留物中, 加入 8 mL 过氧化氢 (H_2O_2) (用 HNO_3 调至 $\text{pH}=$

2.0), 80 °C水浴 2 h 再加入 3 mL H_2O_2 80 °C环境中水浴 3 h 离心 20 min 取上清液分析。

(5) 残渣态。经步骤 4 处理后的残留物中, 加入 10 mL 王水 (浓 HNO_3 : 浓 $HCl=1:3$ (v/v)), 95 °C 水浴消解 (李仲根等, 2005)。

土壤样品中总汞、氧化态、有机结合态和残渣态汞的测定采用原子吸收光谱法 (AAS P732-S 型, 中国), 仪器最低绝对检出限为 $0.1 \mu g \cdot L^{-1}$ 。溶解态与可交换态和特殊吸附态汞采用冷原子荧光法 (CV-AFS 测定, 分析仪器为 Tekran 2500 型 (美国)) 测汞仪, 仪器最低绝对检出限为 $0.1 pg$ 。

1.3 实验数据质量控制

分析所用试剂均为优级纯 (GR), 实验用水为去离子水 (DDW, Minipore 18.2 $M\Omega \cdot cm$)。实验过程用空白试验、标准工作曲线、标准物质 (GBW 07405) 对实验数据进行质量控制, 土壤标准物质的总汞测定值为 $0.30 \pm 0.01 mg \cdot kg^{-1}$ ($n=3$), 参考值为 $0.29 \pm 0.04 mg \cdot kg^{-1}$ 。实验数据均用 Excel 2003 处理, 用 Origin 8 作图。

2 结果与讨论

2.1 矿区土壤中总汞含量

由图 2 可见, 土壤中总汞含量在 $9 \sim 222 mg \cdot kg^{-1}$, 平均值为 $76 mg \cdot kg^{-1}$, 远远超出国家土壤环境质量二级标准 (GB 15618—1995) 所规定的最大汞浓度负荷值 $0.5 mg \cdot kg^{-1}$ 。距离汞矿冶炼渣堆越近, 土壤总汞含量越高, 而随距冶炼渣堆距离增大, 含量迅速降低, 例如, 冶炼渣堆附近土壤总汞含量最高可以达到 $222 mg \cdot kg^{-1}$, 到 15 km 深冲口村附近土壤总汞含量低至 $15 mg \cdot kg^{-1}$ 。而在距渣堆 5 km 处的水稻田土壤总汞含量明显低于上下游, 仅为 $9 mg \cdot kg^{-1}$ 左右。同时, 万山地区位于西南低温成矿域, 在岩石风化成土作用过程中母岩中的汞也进入土壤, 因此, 万山地区背景土壤中汞含量也高达 $6 mg \cdot kg^{-1}$ (表 1), 远远高于贵州背景土壤汞平均水平。

一般认为, 河流是矿区周围稻田土壤的主要汞

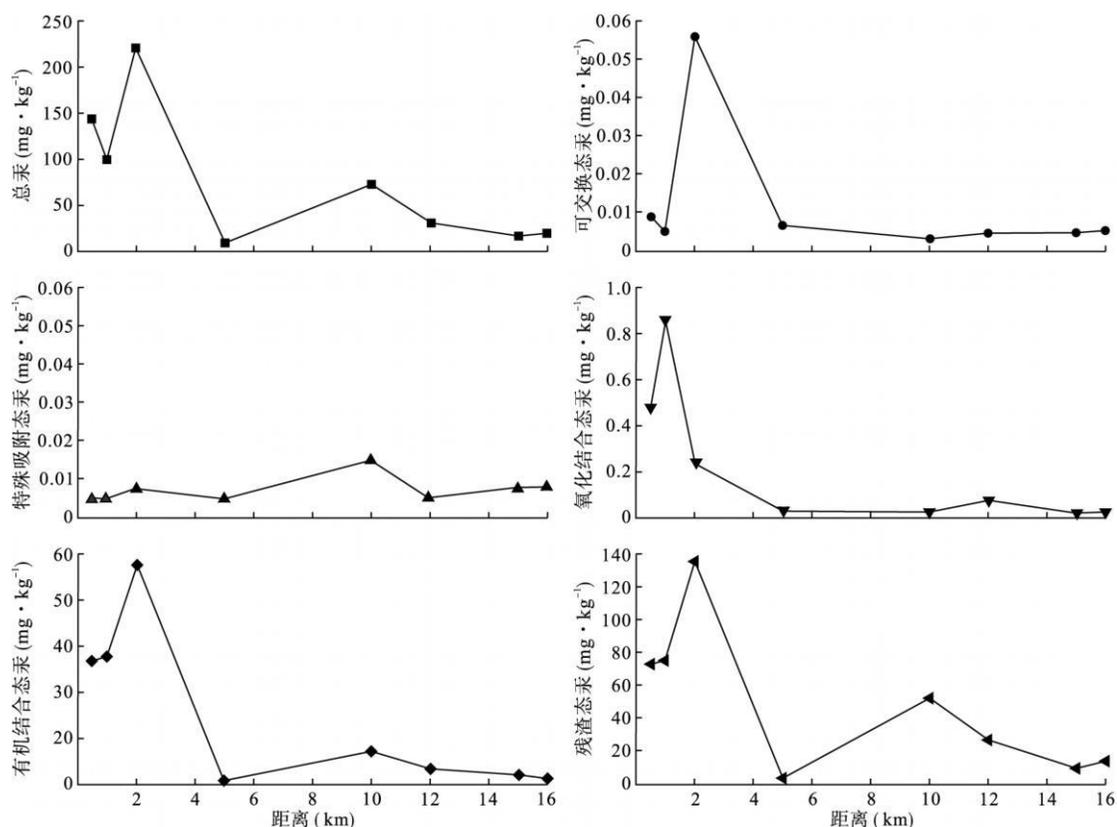


图 2 五坑渣堆到下游不同稻田土壤汞形态分布

Fig. 2 Distribution of Hg fractions in rice paddies from 5# residue heap to catchment area

污染源头 (Lin et al., 2010)。大水溪上游是万山汞矿五号冶炼矿渣堆 (图 1) 冶炼渣堆含汞废水的排入, 导致水体汞含量远远超过背景地区河流。在夏季, 渣堆附近河流总汞含量最高可以达到 $5880 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 下游 (深冲口) 也能达到 $110 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (Qiu et al., 2006)。夏季由于干旱少雨, 河流常作为灌溉稻田主要水源, 矿区附近土壤受到严重的汞污染, 土壤呈现高含量汞特征。但是, 在 5 km 处土壤汞污染水平远低于其他区域, 这主要是由于该采样点地势稍高于河流, 农田以井水等水源作为灌溉用水。因此, 土壤受河流汞污染影响较小。

2.2 土壤中不同形态汞的分布特征

由于连续化学浸提法中对所提取组分的定义及所选用提取试剂不同会造成结果具有一定差异性 (Nirel & Morel 1990; Issaro et al., 2009)。本研究通过对连续萃取分离得到各形态汞含量之和与王水直接消解土壤得到总汞含量进行相关性分析, 发现二者相关性达到 0.97 (图 3)。表明本研究采用的提取试剂和提取步骤能有效地将土壤中不同形态汞提取出来, 该方法可以应用于土壤汞形态提取研究。

土壤汞总量分析是确定矿区土壤汞污染水平及

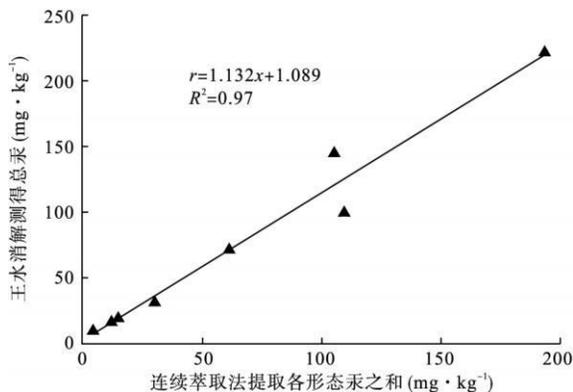


图 3 土壤中不同形态汞之和与单独消解总汞之间的相关性

Fig. 3 Correlation between Hg concentration obtained from single digestion and summation of each fractions

表 1 万山污染水稻田土壤和矿区地质背景水稻田土壤中不同形态汞分布

Table 1 Distribution of Hg fractions in rice paddies between contaminated area and background area

形态	污染土壤 (n=8)		背景土壤 (n=2)	
	含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	百分比	含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	百分比
溶解态与可交换态	0.0118 ± 0.0179	0.03	0.0051 ± 0.0005	0.08
特殊吸附态	0.0074 ± 0.0034	0.04	0.0192 ± 0.0036	0.31
氧化态	0.20 ± 0.30	0.31	0.0405 ± 0.0527	0.64
有机结合态	17.49 ± 20.90	19.97	2.34 ± 0.37	37.17
残渣态	48.77 ± 45.07	79.65	3.89 ± 1.84	61.80

其环境容量的重要手段, 但不同形态汞生物有效性和环境毒性迥异 (李永华等, 2005), 汞的形态研究能够很好地反映矿区土壤中汞的环境行为和污染特征 (李永华等, 2007)。残渣态是矿区稻田土壤中汞的主要存在形式 (79.65%), 其次为有机结合态 (19.97%)、氧化态 (0.31%)、特殊吸附态 (0.04%) 和溶解态与可交换态 (0.03%)。土壤中汞主要以惰性形态存在, 残渣态和有机结合态占总汞的 99%。这与已有研究相近, 李永华等 (2007) 利用 BCR 法对贵州茶田汞矿区和云场坪汞矿区采用进行土壤中汞的形态分析, 发现残渣态和有机硫化物结合态汞占总汞的 97%。

2.2.1 溶解态与可交换态 由图 2 可知, 冶炼矿渣堆附近土壤中溶解态与可交换态汞含量较高, 可以达到 $0.056 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随距渣堆距离增加其含量急剧降低, 距渣堆 5 km 后溶解态与可交换态汞含量趋于稳定, 仅为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过矿区土壤和矿区地质背景土壤对比研究发现, 矿区土壤中以溶解态与可交换态形式存在的汞占总汞比例低于背景区, 但是, 由于矿区土壤总汞含量远高于背景区土壤, 使得溶解态与可交换态汞含量 ($0.003 \sim 0.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 明显高于背景区 ($0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (表 1)。土壤中溶解态与可交换态汞占总汞比例很低, 仅为 0.03% (图 4)。

可交换态是指吸附在粘土、腐殖质以及其他成分上的金属 (李宇庆等, 2004)。以该形式存在的金属属于专性吸附, 与土壤颗粒结合较弱, 可进行离子交换。一般认为, 含有过量阳离子的溶液可以将这部分金属释放出来 (Issaro et al., 2009)。比如, 利用 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等可以将汞离子从土壤颗粒中置换出来 (Panda et al., 1990; McLaughlin et al., 2000)。

2.2.2 特殊吸附态 如图 2 所示, 土壤中特殊吸附态汞含量较低, 仅为 $0.005 \sim 0.008 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最高值为 $0.015 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。特殊吸附态汞与其他形态汞

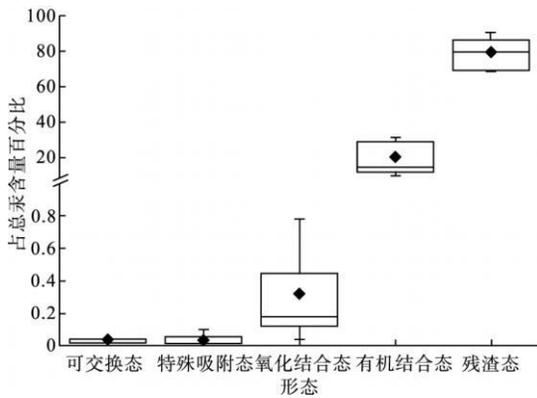
图 4 水稻田中不同形态汞的分布 ($n=8$)

Fig. 4 Distribution of Hg fractions in rice paddies

分布特征不同,其含量并没有随污染源距离增加而变化。Singh等(1999)研究发现,以特殊吸附态存在的金属元素对土壤环境条件特别是 pH 值最敏感,当 pH 值下降时特殊吸附态重金属易重新释放进入环境,具有生物有效性。万山地区为喀斯特地貌,土壤主要来源于石灰岩的风化,土壤和水系均为中性或弱碱性, pH 无明显变化,这可能是矿区土壤中特殊吸附态汞含量分布相对均匀的主要原因。

特殊吸附态,也称为碳酸盐结合态,是指土壤中重金属元素在碳酸盐矿物上形成的共沉淀结合态(魏俊峰等,1999)。这种形态的重金属主要以特殊吸附形式与碳酸盐矿物结合,结合强度较弱,通过稀酸即可将其释放(蔡美芳等,2004)。研究中用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠 (NaAc) 作为提取试剂,振荡 5 使碳酸盐矿物溶解,与之结合的汞离子释放到溶液中。

2.2.3 氧化态 土壤中氧化态汞占总汞比例为 0.31% (表 1 和图 4)。氧化态汞含量在 $0.2 \sim 0.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 冶炼矿渣堆附近含量可以达到 $0.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远离污染源的土壤中含量迅速降低(图 2)。氧化态汞主要与土壤中易还原性铁、锰氧化物结合,当土壤氧化还原条件发生变化,这部分形态汞可以向溶解态与可交换态和特殊吸附态转化,具有潜在环境威胁(冯新斌等,1996)。氧化态汞的形成与土壤氧化还原条件密切相关,在氧化环境中汞元素容易与铁锰氧化物结合形成氧化态汞,当土壤氧化还原电位 (Eh) 降低时,以氧化态形式存在的汞容易重新释放到土壤溶液中。稻田在作物生长期间长期保持水分饱和, Eh 较低,处于中等还原环境,铁、锰被还原为低价离子,这样导致与之结合的汞被释放出来,成为 Hg^{2+} 和 Hg^0 或者转化成 HgS (Du Laing et al., 2009)。因此,稻田土壤中氧化态汞含量相对较低。

铁锰氧化物一般以矿物的外裹物或细散颗粒存在,高活性的铁锰氧化物比表面积大,极易吸附或共沉淀阴离子和阳离子,形成氧化态重金属(杨宏伟和王明仕,2001)。Tomiyasu等(1992)尝试用 H_2SO_4 提取样品中的氧化态汞,冯新斌等(1996)研究表明, $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HC}$ 也可以用于氧化态汞的提取。本研究在弱酸性环境中加入 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HC}$, 高温水浴 6 使土壤中氧化态汞充分释放到溶解中。

2.2.4 有机结合态 如表 1 和图 4 所示,有机结合态汞在矿区土壤中占总汞比例平均值达到 19.97%。冶炼矿渣堆附近有机结合态汞含量最高可以达到 $57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随距污染源距离增加含量逐渐降低,但是由于矿区土壤中总汞含量较高,即使在深冲口(距冶炼矿渣堆 16 km)稻田土壤中有机结合态汞含量仍可以达到 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 2)。莫争和王春霞(2002)研究发现,稻田在烤田期土壤中氧化态金属离子含量急剧上升,而在淹水期其含量明显降低。土壤中氧化态和有机结合态金属含量主要取决于环境 Eh 当环境 Eh 降低,氧化态重金属含量明显下降,而有机结合态重金属则会增加(魏俊峰等,1999; 齐雁冰等,2008)。汞属于亲硫元素,土壤中存在丰富的含硫功能基团的腐殖酸类物质,汞与这些腐殖酸类物质结合后很难移动 (Du Laing et al., 2009)。稻田长期处于淹水状态,以氧化态形式存在的汞在还原条件下很有可能被释放出来,部分释放的汞与有机物质络合而被固定在土壤中 (Schuster, 1991)。

有机结合态重金属是土壤中各种有机物如动植物残体、腐殖质及矿物颗粒的包裹层等与重金属螯合而成(李宇庆等,2004)。有机结合态汞以 Hg^{2+} 为中心离子,与有机活性基团配位(李永华等,2007)。在强氧化条件下,有机络合物被氧化,与其结合的汞离子被释放出来。例如, Renneberg 和 Duda (2001) 分别用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 3%、30% H_2O_2 提取有机酸结合态汞和不溶性有机态汞; Biester 和 Scholz (1997) 利用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 、30% H_2O_2 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Ac}$ 提取有机-硫化物结合态汞; Zagan 等 (2005) 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 $\text{HA} (4\% \text{ (v/v)})$ 提取土壤中有有机结合态汞; Wang 等 (2003) 用浓 HCl $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBrO}_3$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KB}$ 提取有机结合态汞。

2.2.5 残渣态 矿区土壤中残渣态汞占总汞的

80% (图4) 是土壤中汞的主要存在形式。残渣态汞在土壤中的分布表现为与污染源距离呈反相关关系, 在冶炼渣堆附近土壤中, 残渣态汞含量为 70~130 mg·kg⁻¹, 而到距渣堆 16 km 的深冲口降至 10 mg·kg⁻¹ (图3)。李永华等 (2007) 报道, 贵州茶田汞矿区和云场坪汞矿区土壤中残渣态汞含量可以达到 90 mg·kg⁻¹, 占总汞的 86%。大量研究结果表明, 汞矿石的冶炼是不完全和不充分的, 汞矿冶炼废渣中含有高含量的汞 (Rytuba 2003; Gray et al., 2004)。比如, 西班牙 Añadón 汞矿冶炼废渣总汞含量高达 34000 mg·kg⁻¹ (Gray et al., 2004); 中国万山汞矿冶炼废渣中总汞含量也高达 4400 mg·kg⁻¹ (Qiu et al., 2005)。汞矿区土壤中汞主要以硫化汞 (HgS) 形态存在, 可能来源于矿山活动产生的冶炼炉渣 (冯新斌等, 1996; Higuera et al., 2003)。此外, 水稻田淹水后其氧化还原电位变低, SO₄²⁻ 容易被土壤中存在的细菌还原形成 S²⁻ 或者单质 S 大量 S²⁻ 游离在土壤中, 容易与 Hg²⁺ 形成 HgS 矿物 (Schuster 1991)。

残渣态金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中 (李宇庆等, 2004)。土壤中以残渣态形式存在的汞由于性质稳定, 在自然界正常条件下不易释放, 能长期稳定在沉积物中, 而不易被植物吸收, 对食物链影响较小 (冯新斌等, 1996)。通常利用不同浓度的强氧化性酸或混合酸如 HNO₃ (Han et al., 2006)、王水 (浓 HNO₃: HCl=1:3 (V/V)) (Lechler et al., 1997; Wang et al., 2003) 等提取残渣态汞。

3 结论

万山汞矿区土壤受到严重的汞污染, 污染稻田中各形态汞含量分布为: 残渣态 > 有机结合态 >> 氧化态 > 特殊吸附态 ≈ 溶解态与可交换态。

除特殊吸附态外, 各形态汞均表现为随污染源距离增加逐渐降低的趋势, 特殊吸附态汞在土壤中的含量变化不大。

生物有效态 (可交换态和特殊吸附态) 汞占总汞的比例较小, 但是, 由于矿区土壤中总汞含量很高, 导致生物可利用性汞含量远远高于背景区域。

参考文献

蔡美芳, 党志文, 文震, 等. 2004 矿区周围土壤中重金属危害性评估研究. 生态环境, 13(1): 6-8

- 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 1996 土壤中汞存在形式的研究. 矿物学报, 16(2): 218-222
- 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 2005 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量. 环境科学, 26(5): 187-191
- 李永华, 杨林生, 李海蓉, 等. 2007 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征. 环境科学, 28(3): 654-658
- 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 2004 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析. 生态环境, 13(2): 154-155
- 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 2005 王水水浴消解冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞. 矿物岩石地球化学通报, 21(2): 140-143
- 刘清, 王子健. 1996 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展. 环境科学, 17(1): 89-92
- 莫争, 王春霞. 2002 重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化. 农业环境保护, 21(1): 9-12
- 齐雁冰, 黄标, Dariek J. 等. 2008 氧化与还原条件下水稻土重金属形态特征的对比. 生态环境, 17(6): 2228-2233
- 仇广乐. 2005 贵州典型汞矿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.
- 王济, 张凌云. 2006 贵阳市表层土壤重金属污染元素之间的相关分析. 贵州师范大学学报 (自然科学版), 24(3): 33-36
- 王学锋, 杨艳琴. 2004 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展. 化工环保, 24(1): 24-28
- 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 1999 广州城市水体沉积物中重金属形态分布研究. 土壤与环境, 8(1): 10-14
- 杨宏伟, 王明仕. 2001 黄河 (清水河段) 沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究. 环境科学研究, 14(5): 20-22
- Bjester H, Scholze C. 1997. Determination of mercury phases in contaminated soils: Hg-pyrolysis versus sequential extractions. Environmental Science and Technology 31: 233-239
- Du Lang G, Rinklebe J, Vandecasteele B, et al. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. Science of the Total Environment 407: 3972-3985
- Gosar M, Sajin R, Bjester H. 2006. Binding of mercury in soils and attic dust in the Hrija mercury mine area (Slovenia). Science of the Total Environment 369: 150-162
- Gray JE, Hines ME, Higuera PL, et al. 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes stream sediments and surface waters at the Añadón mining District Spain. Environmental Science and Technology 38: 4285-4292
- Han FX, Su Y, Monts DL, et al. 2006. Binding distribution and plant uptake of mercury in a soil from Oak Ridge Tennessee USA. Science of the total Environment 368: 753-768
- Higuera P, Oyarzun R, Bjester H, et al. 2003. A first insight in mercury distribution and speciation in soils from the Añadón mining district Spain. Journal of Geochemical Exploration 80: 95-104
- Issaro N, AbiGhanem C, Bernond A. 2009. Fractionation

- studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta* **631**: 1—12.
- Lechler PJ, Miller R, Hsu L, et al. 1997. Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west central Nevada, USA: Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. *Journal of Geochemical Exploration* **58**: 259—267.
- Li Y, Yang L, Ji Y, et al. 2009. Quantification and fractionation of mercury in soils from the Chatian mercury mining deposit, southwestern China. *Environmental Geochemistry and Health* **31**: 617—628.
- Lin Y, Larssen T, Vogt RD, et al. 2010. Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province, China. *Applied Geochemistry* **25**: 60—68.
- Maramba NPC, Reyes JP, Francisco Rivera AT, et al. 2006. Environmental and human exposure assessment monitoring of communities near an abandoned mercury mine in the Philippines: A toxic legacy. *Journal of Environmental Management* **81**: 135—145.
- McLaughlin MJ, Zarcinas BA, Stevens DP, et al. 2000. Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **31**: 1661—1700.
- Millán R, Gamara R, Schmid T, et al. 2006. Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). *Science of the Total Environment* **368**: 79—87.
- Molina JA, Oyarzun R, Esbrí M, et al. 2006. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: One of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health* **28**: 487—498.
- Niel BMV, Morel FMM. 1990. Pitfalls of sequential extraction. *Water Research* **24**: 1055—1056.
- Panda KK, Lenka M, Panda BB. 1990. Monitoring and assessment of mercury pollution in the vicinity of a chloralkali plant. I. Distribution, availability and genotoxicity of sediment mercury in the Rushikulya estuary, India. *Science of the Total Environment* **96**: 281—296.
- 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, southwestern China. *Applied Geochemistry* **20**: 627—638.
- Qiu G, Feng X, Wang S, et al. 2006. Environmental contamination of mercury from Hg mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China. *Environmental Pollution* **142**: 549—558.
- Renneberg AJ, Dudas MJ. 2001. Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere* **45**: 1103—1109.
- Ryuba JJ. 2003. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology* **43**: 326—338.
- Singh AK, Hasnain SI, Banerjee DK. 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River, a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology* **39**: 90—98.
- Schuster E. 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes: A review of the literature. *Water, Air, and Soil Pollution* **56**: 667—680.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**: 844—851.
- Tomiyasu T, Sakamoto H, Yonohara N. 1992. Spectrophotometric determination of trace amounts of iodide by its catalytic effect on the chlorpromazine—hydrogen peroxide reaction. *Analytical Sciences* **8**: 293—298.
- Wang D, Shi X, Wei S. 2003. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Science of the Total Environment* **304**: 209—214.
- Zagury GJ, Neculita CM, Bussière B. 2005. Passive biological treatment of acid mine drainage: Challenges of the 21st century. 2e Symposium sur l'environnement et les mines organique par l'ICM—Rouyn-Noranda.
- Zhang H, Feng X, Larssen T, et al. 2010. In inland China, rice rather than fish is the major pathway for methylmercury exposure. *Environmental Health Perspectives* **118**: 1183.

作者简介 包正铎,男,1988年生,硕士研究生,研究方向为汞的生物地球化学。E-mail: bao_zh@139.com
责任编辑 魏中青