

陕西省潼关采金地区汞污染的初步研究^{*}

戴前进^{1,2} 冯新斌¹ 仇广乐^{1,2} 蒋红梅^{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, 贵阳, 550002;

2 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

摘 要 对采金地区水样、沉积物、土壤及部分水藻和苔藓的分析表明: 潼关采金地区已经受到严重的汞污染, 水体总汞浓度最高达 $258.62 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 且水样中的汞以颗粒态为主, 大都占 50% 以上, 而活性汞和溶解态汞的平均浓度分别为 $0.182 \pm 0.242 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $0.72 \pm 0.79 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 沉积物中平均汞浓度为 $34.98 \pm 25.39 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 最高达 $1196 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 而土壤中汞的浓度最高也只有 $19.50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词 混汞法, 汞, 污染.

混汞法提金过程中产生的汞污染约占整个人为源的十分之一, 全球在过去 400 年内向环境释放的汞中, 约有 65%—87% 进入大气中循环, 其余部分随废液和尾矿渣直接或间接进入水生生态系统和陆生生态系统^[1,2]. 在应用混汞法炼金的地区, 大气、水、土壤以及生物体 (包括人体发样、尿样和血液样等) 样品中的汞浓度, 一般要高出背景值数十倍之多^[3].

本文选择陕西省潼关县为研究对象, 着重分析水样中不同形态汞的分布和迁移规律.

1 样品的采集与分析

样品采自潼关地区东桐峪 (1 号, 2 号, 3 号, 4 号, 7 号, 8 号, 9 号)、善车峪 (5 号, 6 号)、太峪 (10 号, 11 号, 12 号)、麻峪 (13 号)、蒿岔峪 (14 号, 15 号)、西潼峪 (16 号, 17 号). 水样均沿着河流采集, 并采集与之对应的沉积物样品, 但 7 号、8 号、12 号、13 号、15 号、16 号以及 17 号点由于河床为块状砂石, 无法取得沉积物. 其中, 4 号点为一炼金厂常年排放废水的尾矿库, 11 号点为水库, 在 15 号点附近和渭河畔取得泉水样, 而雨水样在潼关县城里取得. 同时, 在 1 号和 13 号点分别采集了河流中的水藻样品, 在 4 号、6 号、16 号和 17 号点附近分别采集了农田土壤样品, 并选择采集了两个苔藓样品和氰化法炼金的尾矿渣 (简称氰化渣) 作对照分析.

在 2002 年 10 月, 对潼关地区进行了为期 20 天的考察和采样工作. 水样采用 $0.22 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维素滤膜现场过滤, 过滤水盛入事先处理过的纯净的聚四氟乙烯采样瓶 (100ml), 同时加入 0.5ml 亚沸蒸馏的 HNO_3 溶液, 运回后立即储藏在低于 4°C 的冰箱里, 并保证在一个星期内分析不同形态的汞含量. 滤膜和其它样品均用聚乙烯自封口袋盛放, 冷冻贮藏直至分析.

2003 年 10 月 2 日收稿.

^{*}中国科学院“海外杰出人才引进计划”项目资助.

水样中的活性汞以 SnCl_2 还原冷原子荧光法(CVAFS)测定^[4, 5]; 水样中加入 BrCl 溶液氧化 24h 后, 加入盐酸羟氨溶液还原过量的卤素, 再用 SnCl_2 还原冷原子荧光法测定溶解态汞^[4, 5]; 颗粒态汞则通过滤膜加入 4ml 王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$) 用微波消样炉消解, 消解液定容到 100ml, 其分析方法同溶解态汞的测定; 水样中总汞含量为溶解态汞和颗粒态汞含量之和; 其它样品经过冷冻干燥后, 碾磨过 200 目筛, 取 0.5g 加入 6ml 王水和 2ml HF 以微波消样炉消解, 用冷原子吸收法(CVAAS)测定汞含量^[6].

2 水样中汞的形态分布

水样中活性汞的浓度在 $0.008-0.683\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间, 平均为 $0.182\pm 0.242\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; 溶解态汞的浓度在 $0.11-3.10\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间, 平均为 $0.72\pm 0.79\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; 而颗粒态汞的浓度在 $0.13-255.52\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间, 平均为 $37.10\pm 69.48\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. 由图 1 可见, 活性汞与溶解态汞之间具有显著的相关性($r=0.82, p<0.01$), 而且部分样品的溶解态汞主要是由活性汞组成, 尤其是 15 号样的活性汞约占溶解态汞的 62%, 这是由于混汞法提金过程中释放的汞主要以零价为主. 通过不同形态汞含量的比较(图 2), 很容易发现颗粒态汞是水样中最主要的形态, 在总汞中的比例大都超过 50%, 最高达 99.7%. 这是因为采样期间河道水流虽小但很急, 将河底的沉积物冲刷悬浮起来, 增加了颗粒物的量. 通过对进入水库前后(10 号、11 号、12 号点)水中汞含量的分析, 不难看出经过水库的沉淀作用以及在水库中发生形态转化, 水中活性汞和颗粒态汞的含量都呈明显下降趋势; 但是, 由于水库能够大面积的接受大气汞沉降, 而且沉积物可能发生沉积后作用, 使得库中水的溶解态汞相对偏高. 由于河流沿途炼金厂排放废液废渣的累积, 因而在溪流的下游 8 号点出现最大总汞浓度为 $258.62\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 但随着水流汇合(7 号和 8 号汇合到 9 号)后流速的减小汞浓度又有所降低.

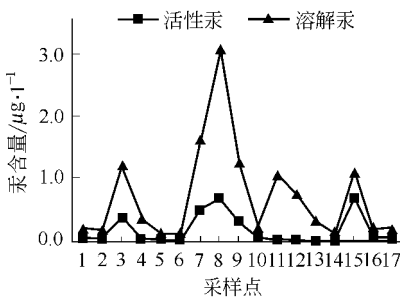


图 1 水样中活性汞和溶解态汞的分布

Fig. 1 The distribution of reactive and dissolved mercury in waters

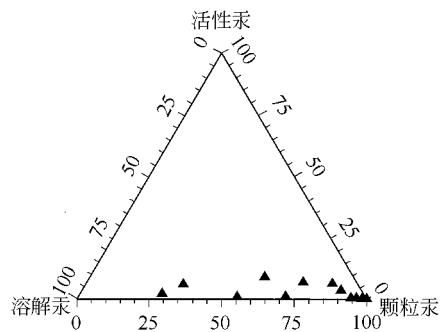


图 2 水样中不同形态汞的百分含量

Fig. 2 The percents of different mercury species in waters

在离潼关县城不远的一户农家取得的井水样中总汞浓度为 $0.245\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 与该地区雨水中总汞($0.259\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) 大抵相当, 达到国家地下水水质标准(GB/T14848-93)的 II 类要求($<1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), 同时也达到了国家生活饮用水卫生标准(GB5749-85, $<1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$); 在井水总汞浓度中, 溶解态汞($0.145\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) 占有较高的比例, 在 15 号点附近采集的泉水

样是在泉眼附近汇集的小池里取得, 溶解态汞浓度竟高达 $2.209 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 且几乎全部以活性汞的形式存在, 同时总汞也高达 $2.651 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 而在离金矿较远的渭河畔采得的两个泉水样 (直接在泉眼上取得), 活性汞浓度分别为 $0.023 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $0.016 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 对应的溶解态汞浓度也分别仅有 $0.221 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $0.126 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. 可见, 15 号点附近的泉水可能在汇集后受大气沉降和人为污染导致汞含量异常偏高.

3 沉积物中汞的分布

潼关地区河道里的沉积物主要是由沿途分布的炼金厂排放的尾矿 (粉砂) 沉淀而成, 所采集的沉积物中汞含量平均为 $34.98 \pm 25.39 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (不计 3 号点), 如图 3 所示. 另外, 3 号点沉积物中汞的含量竟高达 $1196 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是由于长期受 3 号点附近炼金厂汞排放的直接影响; 11 号水库沉积物中汞的含量也高达 $76.70 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

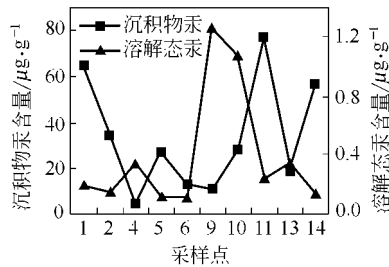


图 3 沉积物汞与对应水样溶解汞的关系

Fig. 3 The relationship between mercury levels in sediments and dissolved mercury in waters

沉积物汞含量与对应水样溶解态汞含量的变化趋势基本一致, 但由于样品取自不同的河流 (包括水库), 而不同流域的炼金活动状况、其它人为活动以及水流的动力学参数都不尽相同, 所以两者之间并不能表现出显著的相关性 (图 3). 4 号点为炼金厂的尾矿库, 库内废水的汞含量相对较高, 而沉淀在尾矿中的汞含量却相对较低; 11 号点为水库, 由于长期多途径地接受外来汞的输入, 使得其沉积物中汞的含量大大高于其它沉积物; 而其它河流的取样点, 河水均处于流动状态, 水在流动的过程中能冲刷沉积物使之悬浮成为颗粒物, 并发生物质交换: 水可以将沉积物中的汞部分地溶出, 同时悬浮颗粒物也可以吸附水中的汞, 进而沉淀成为沉积物, 两者之间的交换程度决定了其汞含量的变化关系.

4 其它样品中汞的分布

在 1 号和 13 号点采集的水藻样中汞含量分别为 $148.20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $18.98 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 两者间的差异与水中汞含量和水藻的类型有关. 1 号点水中总汞 ($2.78 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) 明显高于 13 号点 ($1.24 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$); 同时, 1 号点采集的水藻为絮状苔藻类, 不仅能很好地吸收水中的汞, 而且能够吸附水中的颗粒物, 导致其汞含量大大偏高. 此外, 1 号点水藻汞含量要高出 1 号点沉积物汞的 10 倍之多, 也很好反映了汞在生物体内的富集作用.

在 4 号点旁农田采集的土壤中汞的含量与 4 号点的沉积物 (尾矿渣) 均为 4.68

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能与该处农田长期用 4 号点的水源灌溉等因素有关。炼金厂附近农田土壤汞的含量分别为 $9.62\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $9.36\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 它们因为同受当地大气沉降的影响而大抵相当, 而距离较远的田间土壤汞含量又有所下降 ($5.98\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 但在公路旁的土壤汞由于人为活动的加剧而显著偏高 ($19.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。该地区土壤汞含量要高出我国北方土壤汞背景值 ($0.17\text{--}0.24\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[7] 的 50 倍左右, 而同在该地区采集的受人为活动干扰相对较少的黄土样中汞含量仅为 $0.40\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, 氰化渣样中汞的浓度高达 $62.66\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是因为氰化法提金的原料多是私人利用混汞法提金后的尾矿或废渣, 使得氰化渣中相应保留了高含量的汞。已有研究表明^[8], 苔藓类植物可以很好地指示大气中的汞含量, 反映大气沉降的水平。在潼关矿区采集的苔藓样中汞含量为 $49.92\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 与贵州红枫湖背景区苔藓中汞的含量 ($450.45\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 王少锋、冯新斌等未发表数据) 相比, 高出近 100 倍; 而在相对远离炼金厂地区采集的苔藓样中汞含量也有 $10.40\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明采金区大气拥有相当高的汞含量和汞沉降水平。

5 结论

(1) 潼关地区水体总汞浓度最高达 $258.62\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 沉积物中汞的平均含量为 $34.98\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 土壤中汞浓度最高为 $19.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2) 潼关地区被污染水体中的汞以颗粒态为主, 而活性汞和溶解态汞在某些样品中也占有较高的比例。

(3) 可以反映该地区汞背景水平的泉水样中溶解态汞的浓度为 $0.221\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $0.126\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 黄土样品中汞含量也仅为 $0.40\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 可见潼关地区汞的污染主要来源于当地的采金活动。

致谢: 本研究得到了陕西省潼关县矿山管理局的有关领导和工作人员的大力支持和帮助, 在此表示衷心地感谢!

参 考 文 献

- [1] Pfeiffer W C, Lacerda L D, Mercury Inputs into the Amazon Region, Brazil [J]. *Environm. Technol. Lett.*, 1988, 9:325
- [2] Farid L H, Machado J E B, Silva A Q, Control da Emissao e Recuperacao de Mercúrio em Rejeitos de Garimpo. Uma Experiencia do Projeto Pocone, In: Ann. Isymp. Int. Studies Tropical Rain Forest Ecosystems. 1991
- [3] Lin Y, Guo M, Gan W, Mercury Pollution from Small Gold Mines in China [J]. *Water Air Soil Pollut.*, 1997, 97: 233—239
- [4] 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 (4): 388—392
- [5] 闫海鱼, 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, 22 (5): 10—13
- [6] Akagi H, Malm O, Branches J et al., Human Exposure to Mercury due to Gold Mining in Tapajos River Basin, Amazon, Brazil; Speciation of Mercury in Human Hair, Blood and Urine [J]. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80:85—94
- [7] 牟树森, 青长乐, 环境土壤学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1993, 69—90
- [8] Ikingua J R, Akagi H, Lichens as a Good Bioindicator of Air Pollution by Mercury in Small-Scale Gold Mining Areas, Tanzania [J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2002, 68:699—704

PRELIMINARY STUDY ON MERCURY CONTAMINATION IN GOLD MINING IN TONGGUAN COUNTY OF SHANXI PROVINCE

DAI Qian-jin^{1, 2} *FENG Xin-bin*¹ *QIU Guang-le*^{1, 2} *JIANG Hong-mei*^{1, 2}

(1 State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039)

ABSTRACT

Many samples collected from gold mining were analyzed, including water, sediments, soil and some alga and moss samples. The results indicated that Tongguan county has seriously suffered mercury. In water samples, the maximum total mercury concentration was $258.62 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, but in most water samples, the percentage of the particulate mercury exceeded 50%, and the average concentrations of the reactive mercury and the dissolved mercury were respectively $0.182 \pm 0.242 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ and $0.72 \pm 0.79 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Meanwhile, the average mercury concentration in sediment samples was $34.98 \pm 25.39 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, with the maximum of $1196 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, and the maximum mercury concentration in soil was $19.50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ as well.

Keywords: mercury amalgamation technique, mercury, pollution.