

湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量

李永华, 王五一, 杨林生, 李海蓉

(中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要:以湘西典型多金属矿区为现场, 研究了矿区土壤中汞、铅等重金属污染状况及成因。结果表明, 湘西矿区是汞、铅污染严重的区域, 与中国土壤元素背景值相比, 汞矿区土壤中汞、铅含量分别增加 1.315 倍和 3.1 倍, 铅锌矿区土壤中汞、铅含量分别增加 14.8 倍和 16.1 倍。运用 Muller 地积指数进行风险评价, 证实湘西矿区是汞、铅等重金属的复合污染区, 汞矿区汞污染以极重污染为主, 铅污染以中度和轻污染为主, 铅锌矿区铅污染以中度和中-重污染为主, 汞污染以中-重污染为主。矿区土壤中的重金属污染物来源和分布受原生地球化学条件的控制, 而人为采矿活动对矿区土壤中汞、铅的污染格局产生重要影响。

关键词:汞; 铅; 土壤; 环境质量; 湘西

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0187-05

Environmental Quality of Soil Polluted by Mercury and Lead in Polymetallic Deposit Areas of Western Hunan Province

LI Yong-hua, WANG Wu-yi, YANG Lin-sheng, LI Hai-rong

(Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: The environmental quality of soil polluted by mercury and lead in typical polymetallic deposit areas of western Hunan province and its natural and human causes were studied. It was found that western Hunan province is a high regional geochemical abnormal region on mercury and lead. The concentrations of mercury and lead in soils in mercury deposit areas were 1.315 and 3.1 times higher than that of the average background of soils in China respectively, while those in soils in lead-zinc deposit areas were 14.8 and 16.1 times higher. Using geoaccumulation index developed by Muller, it was found that either mercury deposit area or lead-zinc deposit area in western Hunan province is polluted by the two elements, the majority soils in mercury deposit areas are seriously polluted by mercury with middle polluted or light polluted by lead, while the majority soils in lead-zinc deposit areas are middle polluted or middle-heavily polluted by lead and middle-heavily polluted by mercury. The sources of metal pollutants in soils in the deposit areas are natural and human causal, the spatial distribution of mercury and lead are dominated by original geochemical situation but seriously affected by human mining activities.

Key words: mercury; lead; soil; environmental quality; west Hunan province

湘西是汞、铅等重金属的重要成矿带, 其中, 湘西汞矿带又称凤(凰)-铜(仁)汞矿带, 矿带全长约 150 km, 宽 5 ~ 10 km, 汞地质储量约占中国汞总量的 50 %^[1, 2]。同时在该矿带内探明多处地质储量较高的铅锌矿床, 与带内的汞矿床交错分布。原生环境的汞、铅异常同环境汞、铅污染相互交织, 使得本区汞、铅所致环境污染多元化和健康危害复杂化。其中, 采矿、冶炼过程中汞、铅的人为排放对环境的污染和对健康的危害更是不容忽视。由于矿床开采和利用等一系列人为活动, 汞、铅从地下相对封闭的环境进入地表开放的环境并进行重新分配, 其间所发生的迁移、转化已成为它们在生物圈内循环的一个重要途径。

目前有关本区的研究大多集中在地层构造、成矿物质来源和矿床成因等地质地球化学方面^[1~5]。20 世纪 90 年代以来, 我国学者开展了对湘西微量元素区域地球化学研究并取得了一定的成果, 如

卢新卫等研究表明, 湘西出露岩石中汞的移动性较弱, 主要以残渣态存在^[6]; 花永丰探讨了汞矿带内风化环境中汞的表生活动机制, 指出汞矿物的风化以化学风化为主, 其活动能力受控于外部的气候条件^[7]。但总体而言, 该区域微量元素地球化学研究, 尤其是主要成矿元素汞、铅的表生环境地球化学行为研究严重滞后。本论文以湘西典型矿区为研究对象, 研究矿区土壤中汞、铅等元素的环境质量状况, 为开展矿区特殊生态环境类型污染元素的暴露途径、人为生产活动对健康风险的影响和矿区环境治理提供依据。

收稿日期: 2004-10-15; 修订日期: 2004-12-22

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KZCX3-SW-437); 国家自然科学基金项目。

作者简介: 李永华 (1971 ~), 男, 湖南衡南人, 博士, 副研究员, 主要从事微量元素环境行为与健康效应研究。E-mail: yhli@igsnnr.ac.cn

1 材料和方法

1.1 工作区的选择

选择茶田汞矿区和云场坪汞矿区、官寨铅锌矿区和花垣铅锌矿区分别作为湘西汞矿和铅矿的典型区,并选择凤凰县齐良桥自然风景区为对照.整个工作区位于云贵高原向江南丘陵过渡的东斜坡地带,区内山地气候特色明显,黄壤分布广泛.在地质构造上,该区属于扬子准地台南缘,由东向西分属江南台隆和上扬子台褶带 2 个二级构造单元.本区地貌条件在很大程度上受地质构造控制,褶皱轴及断裂线走向多为 NNE 或 NE 向,不同时代或不同性质的岩层和地貌分布呈相间排列格局^[8,9].其中,湘西茶田汞矿是湘西汞矿带内汞储量最大的矿床,也是中国最大的汞和汞系列产品的生产基地之一.20 世纪 50 ~ 80 年代为其生产的鼎盛时期,年产汞量 800 ~ 1 000t,至 90 年代中后期,汞生产量不断削减,但至今仍在有序开采中.铜仁云场坪汞矿在 20 世纪中期也是汞开采活跃的矿点,于 90 年代后期破产重组,生产结构进行了调整,目前地方政府已停止开采,但一些私营矿主仍有零星的无序开采活动,长期的汞开采、冶炼历史以及排放的工业废弃物对云场

坪周边生态环境的不利影响依然存在.工作区的地理位置见图 1 所示.

1.2 样品采集与分析

以各矿区开采场为中心,采集矿区不同生态功能区的岩石和土壤样品.土壤样采集 0 ~ 20cm 的表层土壤.块状岩石样品初碎后,取约 200g 细碎过 200 目尼龙筛;土壤样品去除砾石和植物根后自然风干,四分法混匀后取约 100g 于玛瑙球磨机上磨细至过 100 目尼龙筛.制备好的岩石样和土样装入信封中,储于干燥处备用.汞、铅的测定采用氢化发生等离子体发射光谱法^[10,11],并用平行样品及国家一级标准土壤样品(GB W07401)进行质量控制.

2 结果与讨论

2.1 汞矿区和铅锌矿区土壤中汞、铅的含量

茶田汞矿区土壤与云场坪汞矿区土壤、官寨铅锌矿区土壤与花垣铅锌矿区土壤中 Hg、Pb 含量间的 *t* 检验结果列于表 1.由表 1 可知,茶田汞矿区和云场坪汞矿区土壤中主要成矿元素 Hg 的平均含量分别为 $98.11\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $69.17\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, *t* 值 = 0.44, *p* > 0.05,即 2 汞矿区土壤中主要成矿元素 Hg 含量间无显著性差异;官寨铅锌矿区和花垣铅锌矿区土壤中主要成矿元素 Pb 的平均含量分别为 $349.09\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $519.83\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, *t* 值 = - 0.76, *p* > 0.05,即 2 铅锌矿区土壤中主要成矿元素 Pb 含量间无显著性差异.因此在统计时分别将茶田和云场坪 2 汞矿区土壤样品合并为汞矿区、官寨和花垣两铅锌矿区土壤样品合并为铅锌矿区.另据中国科学院地理科学与资源研究所地方病组的研究结果^[12],茶田汞矿区和云场坪汞矿区居民发汞含量分别为 $1.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.87\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (*t* = - 1.20, *p* > 0.05),官寨铅锌矿区和花垣铅锌矿区居民发铅含量分别为 $81.20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $61.01\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (*t* = 0.97, *p* > 0.05),即 2 汞矿区土壤汞含量间和 2 铅锌矿区土壤铅含量间除在浓度上无显著差异外,在生物效应上亦无显著区别,表明上述合并是可行的.



图 1 工作区的地理位置
Fig.1 Location map of the study areas

表 1 不同汞矿区、铅锌矿区土壤中元素含量间的 *t* 检验¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Hg, Pb concentrations *t*-test between two mercury deposit areas and two lead deposit areas/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	汞矿区				铅锌矿区			
	茶田汞矿区	云场坪汞矿区	2 矿区 <i>t</i> 检验		官寨铅锌矿区	花垣铅锌矿区	2 矿区 <i>t</i> 检验	
	(平均值 ± 标准差)	(平均值 ± 标准差)	<i>t</i> 值	<i>p</i>	(平均值 ± 标准差)	(平均值 ± 标准差)	<i>t</i> 值	<i>p</i>
Pb	70.86 ± 25.37	92.13 ± 16.52	- 1.92	0.08	349.09 ± 490.26	519.83 ± 404.72	- 0.76	0.46
Hg	98.11 ± 142.27	69.17 ± 116.73	0.44	0.67	1.15 ± 1.07	0.69 ± 0.19	1.14	0.27

1) 茶田汞矿区、云场坪汞矿区和官寨铅锌矿区和花垣铅锌矿区的供试土壤样本数分别为 9、7、10 和 7

表 2 是汞矿区土壤与对照区土壤、铅锌矿区土壤与对照区土壤中 Hg、Pb 等元素含量间的 t 检验结果.可知,汞矿区和对照区土壤中 Hg 的平均含量分别为 $85.45\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.55\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,铅锌矿区和对照区土壤中 Pb 的平均含量分别为 $419.40\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $62.25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. t 检验结果表明,汞矿区土壤同对照区土壤 Hg 含量间、铅锌矿区土壤同对照区土壤 Pb 含量间均存在显著差异,同对照相比,汞矿区土壤中 Hg 的含量、铅锌矿区土壤中 Pb 的含量分别增加了 155 倍、6.7 倍;同中国土壤背景值相比(中国土壤 Hg、Pb 的背景值分别为 $0.065\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、26.0

表 2 矿区与对照区土壤中元素含量间的 t 检验

Table 2 t -test of Hg, Pb concentrations between deposit areas and controlling areas

元素	区域						t 检验			
	汞矿区		铅锌矿区		对照		汞矿区与对照		铅锌矿区与对照	
	平均值	±标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	样例	平均值	±标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	样例	平均值	±标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	样例	
Pb	80.17	±23.90	16	419.40	±451.81	17	62.25	±15.24	12	2.27 0.03 2.72 0.01
Hg	85.45	±128.32	16	0.96	±0.84	17	0.55	±0.18	12	2.28 0.03 1.68 0.10

湘西汞矿区土壤中汞的含量以及铅锌矿区铅的含量均远高于全国土壤背景值.由于汞、铅均是与人体健康密切相关的重金属元素,土壤中汞、铅的含量状况直接影响粮食、蔬菜、水果等农产品中汞、铅的含量,通过食物链传递进而影响动物性食品的汞、铅含量,并最终影响人体健康.为了解矿区汞、铅对当地居民和生态环境可能的影响及影响的严重程度,采用 Muller 地积指数(Geoaccumulation Index,缩写为 I_{geo})^[13]来定量评价矿区土壤中汞、铅的污染程度(表 3).

$$I_{\text{geo}} = \lg 2^{(c_n/1.5 B_n)}$$

式中, c_n 为元素实测含量, B_n 为该元素的背景含量.

表 3 Muller 地积指数分级体系

Table 3 The grades of Muller geoaccumulation indexes

地积指数(I_{geo})	分级	污染程度
> 5	6	极重污染
4 ~ 5	5	重污染-极重污染
3 ~ 4	4	重污染
2 ~ 3	3	中度污染-重污染
1 ~ 2	2	中度污染
0 ~ 1	1	轻度污染
< 0	0	无污染

选择中国土壤汞背景值和中国土壤铅背景值分别作为研究区土壤中汞、铅的背景含量,据此计算,汞矿区全部 16 个供试土样全部处于重污染或更高层次的汞污染中(图 2a),其中极重污染土壤 13 个,

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[12],汞矿区土壤中 Hg 的含量、铅锌矿区土壤中 Pb 的含量分别增加了 1 315 倍和 16.1 倍.

同样由表 2 可见,汞矿区土壤中 Pb 的平均含量 $80.17\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,高于对照土壤 Pb 平均含量和中国土壤 Pb 背景值,是对照区土壤、中国土壤 Pb 背景含量的 1.3 倍和 3.1 倍;铅锌矿区土壤中 Hg 的平均含量 $0.96\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,也均高于对照土壤 Hg 含量和中国土壤 Hg 背景值,为对照区土壤、中国土壤 Hg 背景含量的 1.7 倍和 14.8 倍.表明,湘西矿区土壤环境处于高 Hg、高 Pb 背景异常区.

2.2 汞矿区和铅锌矿区土壤中汞、铅的质量状况

所占比例高达 80 %以上,重污染、重污染-极重污染土壤分别占 12.5 %和 6.25 %;铅锌矿区 17 份供试土样也全部处于铅污染风险中(图 2b),其中轻度污染、中度污染、中度污染-重污染、重污染、重污染-极重污染、极重污染分别占 5.88 %、29.41 %、35.30 %、5.88 %、17.65 %和 5.88 %.表明湘西汞矿区土壤汞污染和铅锌矿区土壤铅污染严重.

资料表明湘西是汞、铅等重金属的重要成矿带,矿带内汞、铅矿床的伴生现象较为普遍^[6,14].为评价汞铅矿床伴生现象对区域土壤环境质量的影响,参照 Muller 的地积指数污染评价法,对典型汞矿区土壤中的铅含量以及典型铅锌矿区土壤中的汞含量也进行风险评价(图 2c、图 2d).结果发现,汞矿区 16 个土样都存在着中度或轻度铅污染,而显然铅锌矿区土壤的汞污染程度更为严重,除 1 个土样为中度汞污染外,其他 16 个土样均受到中度以上的汞污染,其中中度污染-重污染、重污染、重污染-极重污染、极重污染分别占 64.71 %、17.65 %、5.88 %和 5.88 %.表明湘西汞矿区和铅锌矿区土壤中均同时存在着汞、铅等多种重金属元素的共驱污染,由此而可能对当地居民和生态环境产生的健康危害必须引起重视.

2.3 汞矿区和铅锌矿区土壤中汞、铅质量状况的成因解释

研究表明,湘西矿带内成矿元素 Hg、Pb 的地球化学背景含量较高(表 4).在汞矿床外围非矿化地

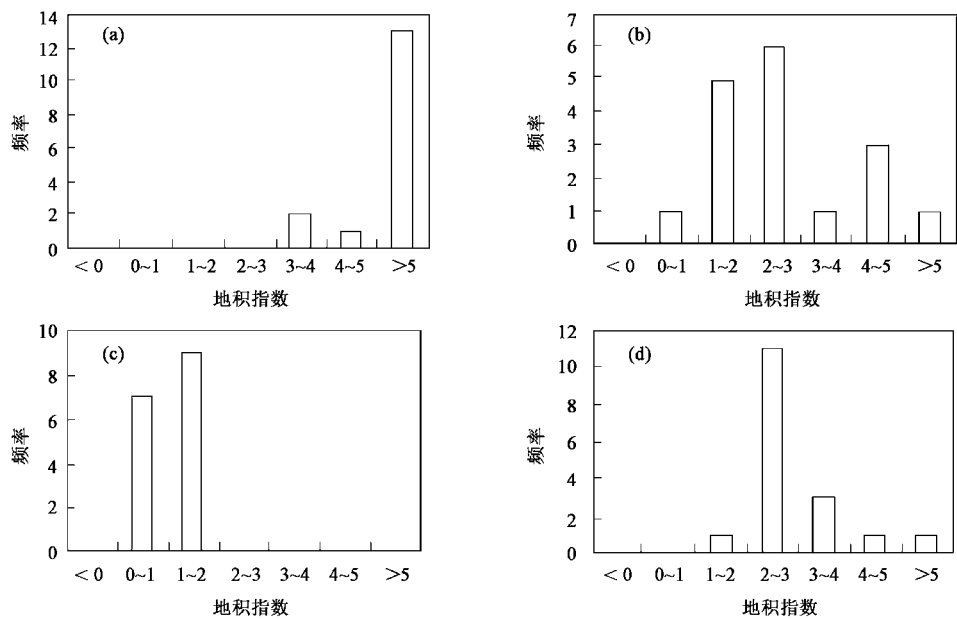


图2 湘西矿区土壤中汞、铅的地积指数频率分布 [(a) 汞矿区土壤中汞的地积指数频率分布 ; (b) 铅锌矿区土壤中铅的地积指数频率分布 ; (c) 汞矿区土壤中铅的地积指数频率分布 ; (d) 铅锌矿区土壤中汞的地积指数频率分布]

Fig.2 The frequency of I_{geo} of Hg and Pb in soils of deposit areas of western Hunan Province [(a) The frequency of I_{geo} of Hg in soils of lead&zinc deposit areas ; (b) The frequency of I_{geo} of Pb in soils of lead&zinc deposit areas ; (c) The frequency of I_{geo} of Pb in soils of mercury deposit areas ; (d) The frequency of I_{geo} of Hg in soils of lead&zinc deposit areas]

段,围岩中汞平均含量 $0.233\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 是大陆地壳平均汞含量 $0.08\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 2.9 倍;在矿床容矿层中汞平均含量高达 $36.12\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,是围岩的 155 倍,是大陆地壳平均汞含量的 452 倍.汞矿区原生地球化学环境中汞含量的高异常经历水热淋滤为主的地球化学作用,汞发生活化并被大量带出进入上覆土壤;同时由于汞矿区受中亚热带季风湿润气候控制,区内岩石的风化作用强烈,富汞地层风化剥蚀产生的碎屑和溶解物构成土壤的主要组分,由此导致汞矿区土壤中汞的高背景含量.同样,由表 4 可见,在铅锌矿床外围非矿化地段,围岩中铅平均含量为 $80.37\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,是大陆地壳平均铅含量 $16\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 5.0 倍;在矿床中铅平均含量高达 $30150\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,是围岩的 375 倍和大陆地壳平均铅含量的 1884 倍.上述数据表明湘西铅锌矿区同样属于铅元素区域地球化学高异常区,正是这种铅地球化学背景高异常通过岩石风化、成土作用进而决定了该区域土壤中铅的高背景含量.

与此同时,湘西汞矿带内铅的背景含量以及铅锌矿带内汞的背景含量较高.在汞矿区,矿体和围岩中铅的平均含量分别为 $194.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $55.78\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,是大陆地壳平均铅含量的 12.2 倍和 3.5 倍;在铅锌矿区,矿体和围岩中汞的平均含量分别为

表 4 湘西矿床不同部位岩石中汞、铅的含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 4 Hg, Pb concentrations in rocks of deposit areas in western Hunan province

部位	汞矿床			铅锌矿床		
	样本数	汞平均含量	铅平均含量	样本数	汞平均含量	铅平均含量
矿体	3	36.12	194.50	2	17.88	30150
围岩	6	0.233	55.78	3	0.533	80.37
尾矿	5	0.557	65.38	2	0.579	86.83

$17.88\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.533\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,是大陆地壳平均汞含量的 224 倍和 6.7 倍.因此,湘西原生环境中汞、铅的高背景含量是导致矿区土壤中汞、铅复合污染的地质成因.

湘西汞矿区、铅锌矿区尾矿渣中汞、铅的含量仍然较高(表 4),并且超过了相应区域内基岩中该元素的平均含量.尾矿由于经历了类似机械破碎之作用而比表面积增大,风化速率加快;同时由于其暴露于地表之上,所处的理化条件发生了改变,在地表水、热、气的作用下,尾矿较埋藏于岩石圈中的矿体经历的风化、蚀变、分解等作用远为强烈,因此尾矿中的成矿重金属元素汞、铅以及一些伴生元素更容易释放进入土壤和水体等陆地表层生态环境中.研究表明^[12],尾矿堆附近的土壤或使用尾砂沉淀后的废水或选矿污水浸泡的土壤中汞、铅等成矿元素的

含量明显增加;对湘黔某汞矿区内不同类型的水体中汞含量的分析结果也证实,尾矿渣附近水体环境中汞含量高于对照溪水和河水^[16]。原生环境的汞、铅异常同人为活动引起的汞、铅污染相互交织,势必加剧湘西矿区及其周边环境质量的恶化进程。

3 结论

(1) 湘西矿区土壤受到汞、铅等重金属元素的严重污染,与对照区相比,汞矿区土壤中汞、铅含量分别增加 155 倍和 1.3 倍,铅锌矿区土壤中汞、铅含量分别增加 1.7 倍和 6.7 倍。与中国土壤元素背景值相比,汞矿区土壤中汞、铅含量分别增加 1 315 倍和 3.1 倍,铅锌矿区土壤中汞、铅含量分别增加 14.8 倍和 16.1 倍。

(2) 湘西矿区是重金属的复合污染区,汞矿区汞污染以极重污染为主,铅污染以中度和轻污染为主;铅锌矿区铅污染以中度和中-重污染为主,汞污染以中-重污染为主。因此,今后一方面要重视矿带内成矿元素引起的环境污染问题,另一方面要加强对矿带内伴生金属的生态健康效应问题的关注,与此同时,成矿元素与伴生元素的复合污染也应给予足够的重视。

(3) 湘西矿区土壤中的物质来源和分布受原生地球化学条件的控制,而人为采矿活动对矿区土壤中汞、铅的污染格局产生了重要影响。

参考文献:

[1] 鲍珏敏,万溶江,鲍振襄.湘黔汞矿带相关成矿问题的讨论[J].北京地质,1999,2:5~12.

- [2] 鲍振襄,鲍珏敏.湘西-黔东汞矿带硒的赋存特征.有色金属矿产与勘查[J].1995,4(1):30~34.
- [3] 何江,马东升,刘英俊.湘西低温 Au, Sb, Hg 矿床成矿作用地球化学研究[J].南京大学学报(自然科学版),1995,31(4):678~684.
- [4] 刘英俊,孙承轅,马东升.江南金矿及其地球化学背景[M].南京:南京大学出版社,1993.15~240.
- [5] 王华云.湘黔边境地区层控汞矿的成因研究[A].见:严均平编.贵州汞矿地质[C].北京:地质出版社,1989.99~182.
- [6] 卢新卫,王五一,解庆林.湘西地层中砷锑汞及其赋存特征[J].广东微量元素科学,2000,5:34~39.
- [7] 花永丰.万山地区风化环境中的汞行为探讨[J].地球化学,1985,19(1):1~5.
- [8] 中国自然资源丛书编辑委员会.中国自然资源丛书湖南卷[M].北京:中国环境科学出版社,1994.100~107.
- [9] 中国自然资源丛书编辑委员会.中国自然资源丛书贵州卷[M].北京:中国环境科学出版社,1994.546~560.
- [10] 王丽珍.高频感耦等离子体发射光谱法——标样基体匹配法测定土壤、沉积物中多种元素[J].分析化学,1991,19(11):10.
- [11] 王丽珍.HG-ICP-AES 测定生物样品中的汞[A].见:西南师范大学编.分析化学的成就与挑战[C].重庆:西南师范大学出版社,2002.153~154.
- [12] 李永华.湘西典型金属矿区汞铅的环境行为及健康效应[D].北京:中国科学院地理科学与资源研究所,2004.48~71.
- [13] 魏复盛,陈静生.中国土壤环境背景值研究[J].环境科学,1991,12(4):12~19.
- [14] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1969, 2(3):108~118.
- [15] 鲍肖,万溶江,包觉敏.湘中前寒武系锑砷金矿床地质特征及找矿标志[J].湖南冶金,2000,5:34~39.
- [16] 丁振华,王文华,瞿丽雅,等.贵州万山汞矿区汞的环境污染及其对生态系统的影响[J].环境科学,2004,25(2):111~114.