

湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征

李永华, 杨林生, 李海蓉, 王五一, 唐登银

(中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要:以湘黔汞矿带内典型矿区土壤为对象, 基于 BCR 三步法和氢化发生-等离子体发射光谱技术, 研究了湘黔汞矿区土壤中汞的形态含量及污染特征. 结果表明, 矿区土壤中汞以残渣态为主, 其次为有机-硫化态, 酸交换态和铁锰氧化态所占比例较少, 各形态汞的分配系数依次为: 残渣态(85.77%) >> 有机-硫化态(12.44%) >> Fe-Mn 氧化态(0.93%) $\approx$ 酸交换态(0.86%); 土壤中各形态汞含量与砂粒含量正相关, 与粘粒含量负相关, 并随土壤 pH 升高而增加; 各形态汞含量存在明显的空间分异, 垂直空间上体现为表层土壤中的含量高于亚表层土壤, 水平空间上表现为随着与污染源距离的增加而含量急剧降低, 并因土地利用类型不同、区域不同而差异明显. 人类活动引起的外源输入性汞污染对矿区土壤中汞的环境毒性和污染特征产生了重大影响.

关键词:汞; 形态; BCR 法; 土壤; 湘黔区域

中图分类号: X53; X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0654-05

Chemical Speciation and Pollution Characteristics of Soil Mercury in Mercury Deposit Area of Western Hunan-Eastern Guizhou Province

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

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

Abstract: By the BCR extraction procedures and HG-ICP-AES technique, the chemical speciation and pollution characteristics of soil mercury in typical mercury deposit areas of Western Hunan-Eastern Guizhou province were studied. It was found that the concentrations of mercury in soils are dominated by residual form, followed by organic-sulfide form. Fe-Mn oxides and acid-exchangeable form are rather low. The percent of the four mercury species in soils are 85.77%, 12.44%, 0.93% and 0.86%, respectively. The total concentrations and each species of mercury in soils show positive relationship with the concentration of sands, and negative relationship with the concentration of clays in soils. They also increase with the soil pH value. Mercury concentration in soils has spatial changes. In general, the concentrations in the surface soil are higher than those of sub-surface soils. Furthermore, the concentrations rapidly decrease with the distance from the pollution source increased and vary among different soil samples from different location and land use type. The results indicated that exogenous mercury pollution caused by human activities provides significant influence on environmental toxicity and pollution characteristics of mercury in soils of mercury deposit area.

Key words: mercury; speciation; BCR extraction procedures; soil; Western Hunan-Eastern Guizhou Province

湘西黔东地区是中国典型的低温矿床密集区之一, 同时也是汞等有色金属的重要生产基地^[1,2]. 区域内已发现汞矿床 72 处, 探明储量占中国汞矿总储量的 50%^[1]. 由于矿产资源掠夺式开采以及环境治理措施滞后, 导致汞等重金属大量进入表生环境, 影响区域环境质量和居民健康安全^[3~5]. 土壤中汞的总量分析是确定矿区土壤汞污染水平及其环境容量的重要手段, 但不同形态汞的生物有效性或环境毒性迥异^[6]. 因此, 为更好地了解矿区土壤中汞的环境行为和污染特征, 研究矿区土壤中汞的形态十分必要. 目前在土壤和沉积物的研究中广泛采用化学提取法对汞的化学形态进行区分, 至今已有多种形态分级方法和体系被接受和采用^[7~9]. 鉴于不同提取方法使得形态分析结果之间难以比较, 欧共体标准物质局提出了 BCR 三步连续提取法, 将土壤和沉积

物中的汞区分为酸交换态、Fe-Mn 氧化态、有机-硫化态和残渣态 4 种形态^[10]. 研究表明, BCR 方法的重现性好, 且适合于 ICP 分析^[11,12]. 本实验基于 BCR 三步法和氢化发生-等离子体发射光谱技术(HG-ICP-AES), 研究了湘黔典型汞矿区土壤中各形态汞的含量及分布规律, 并在此基础上探讨了矿区土壤汞的污染特征及影响因子, 以期开展矿区生态环境中污染元素的环境毒性研究、人为采矿活动的健康风险评价以及合理规划矿区土地资源提供科学依据.

收稿日期: 2006-03-23; 修订日期: 2006-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40571008); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX3-SW-437)

作者简介: 李永华(1971~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为微量元素环境行为与健康效应, E-mail: yhli@igsrr.ac.cn

1 材料与方法

1.1 工作区的选择

选择茶田汞矿和云场坪汞矿作为湘黔汞矿区的典型区,并选择凤凰县齐良桥自然风景区为对照.其中,茶田汞矿是湘黔汞矿带内汞储量最大的矿床,也是中国目前最大的汞和汞系列产品的生产基地之一;云场坪汞矿在 20 世纪中期也是汞开采活跃的矿点,目前地方政府已停止开采,但长期的汞开采、冶炼历史以及排放的工业废弃物对其周边生态环境的不利影响依然存在.

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土壤样品,包括受人为采矿活动影响相对较少的自然土壤和受人为活动影响较大的耕作土壤,其中自然土壤按土壤发生层次采集分层土壤,耕作土壤采集 0~20 cm 的表层土壤;土壤样品剔除砾石和碎根后自然风干,四分法混匀后取约 100 g 于玛瑙球磨机上细碎,过 100 目尼龙筛,储于干燥处备用.土壤汞按 BCR 三步法区分为酸交换态、Fe-Mn 氧化态、有机-硫化态和残渣态 4 种形态,各形态汞的测定采用氢化发生等离子体发射光谱法(HG-ICP-AES)^[13],并用平行样品及国家标准土壤样品(GBW 07401)进行质量控制.土壤基本性质的测定^[14],土壤的机械组成分析:虹吸法,土壤有机质:重铬酸钾容

重法(外加热法),土壤 pH 的测定:电位测定法(土液比为 1:2.5).

2 结果与讨论

2.1 典型汞矿区土壤中汞的化学形态

采用 BCR 三步提取法,用 HG-ICP-AES 测定,得到湘黔典型汞矿区土壤中不同形态汞的含量(表 1).总体来看,无论是矿区土壤还是非矿区土壤,重金属元素 Hg 均以残渣态为主,酸交换态所占比例较少.但不同区域之间、不同土地利用类型之间各形态 Hg 的分配系数(分配系数指某一形态含量占总量的百分数)有较大的差异.矿区土壤中汞以残渣态占绝对优势,平均占 85.77%,其次为有机-硫化态(平均占 12.44%),而酸交换态和 Fe-Mn 氧化态所占比例极低,平均分配系数均在 1% 以内.对照区土壤中残渣态汞仍然是汞的主要存在形态,平均占 64.34%,酸交换态汞、Fe-Mn 氧化态汞以及有机-硫化态汞的分配系数分别为 10.77%、6.61% 和 18.28%.其中,酸交换态汞、Fe-Mn 氧化态汞和残渣态汞的分配系数在矿区土壤和对照区土壤中均呈现显著性差异($p < 0.05$).各形态汞的分配系数由大到小排列依次为:残渣态 >> 有机-硫化态 >> Fe-Mn 氧化态 ≈ 酸交换态(汞矿区);残渣态 >> 有机-硫化态 > 酸交换态 > Fe-Mn 氧化态(对照区).

BCR 法提取的酸交换态相当于传统意义上的水

表 1 不同区域土壤以及不同土地类型土壤中各形态汞的含量¹⁾
Table 1 Hg concentrations *t*-test between two locations and two land types

化学形态	研究区域 ²⁾		汞矿区不同土地利用类型 ³⁾	
	汞矿区	对照区	自然土壤	耕作土壤
酸交换态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.068 ± 0.038	0.054 ± 0.009	0.062 ± 0.029	0.074 ± 0.046
酸交换态的分配系数/%	0.86 ^a	10.77 ^b	1.88 ^c	0.11 ^d
Fe-Mn 氧化态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.118 ± 0.132	0.035 ± 0.012	0.119 ± 0.110	0.119 ± 0.158
Fe-Mn 氧化态的分配系数/%	0.93 ^a	6.61 ^b	1.74 ^c	0.10 ^d
有机-硫化态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4.867 ± 5.106	0.103 ± 0.036	2.079 ± 2.172	7.256 ± 5.825
有机-硫化态的分配系数/%	12.44 ^a	18.28 ^a	18.14 ^c	7.56 ^d
残渣态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	90.40 ± 136.97	0.383 ± 0.185	7.060 ± 7.204	161.83 ± 156.77
残渣态的分配系数/%	85.77 ^a	64.34 ^b	78.25 ^c	92.23 ^d

1) 汞矿区、对照区、汞矿区自然土壤、汞矿区耕作土壤的供试土壤样本数分别为 13、7、9 和 4; 2) 显著水平 = 0.05, 同一行间字母 a, a 表示相互间无显著差异; a, b 表示两者间有显著差异; 3) 显著水平 = 0.05, 同一行间字母 c, c 表示相互间无显著差异; c, d 表示两者间有显著差异

溶态、可交换态、碳酸盐结合态的总和,这些组分与土壤结合较弱,在酸性条件下容易释放,具最大的可移动性和环境毒性;Fe-Mn 氧化态主要为与易还原性铁、锰氧化物结合的部分,在还原条件下较易释放;有机-硫化态是以 Hg^{2+} 为中心离子,以有机活性基团为配位体的结合或者与硫离子结合的部分,在强氧化条件下可以分解释放,因此 Fe-Mn 氧化态和

有机-硫化态可视为具备潜在的生物有效性;而残渣态则是和原生或次生矿物牢固结合的部分,可给性极弱,难以被生物吸收利用.与矿区土壤相比,尽管对照区土壤中生物有效态(或潜在的生物有效态)汞的比例增加,但它们的绝对含量均低于矿区土壤,其中酸交换态、Fe-Mn 氧化态以及有机-硫化态汞的含量分别为矿区土壤中的 79%、30% 和 2%.因此,与

对照相比:①汞矿区土壤中含有较多的生物有效态和潜在的生物有效态汞;②汞矿区土壤中残渣态汞的比例增加,尽管生物有效态和潜在的生物有效态汞的绝对含量增加,但它们各自所占的比例反而降低.

即使同为矿区土壤,不同的土地利用方式也影响土壤中汞的形态含量和形态分配.由表 1 可以看出,汞矿区耕作土壤中酸交换态汞、Fe-Mn 氧化态汞、有机-硫化态汞和残渣态汞的绝对含量均高于自然土壤,分别为后者的 1.2 倍、1.0 倍、3.5 倍和 22.9 倍.2 类土壤中对对应各形态汞的分配系数均具有显著性差异($p < 0.05$),其中耕作土壤中汞以残渣态占绝对优势(平均分配系数 92.23%),其次为有机-硫化态(平均分配系数 7.56%),酸交换态和 Fe-Mn 氧化态的分配系数均在 0.1% 左右.矿区自然土壤中汞主要存在于粘粒矿物的晶格中,残渣态汞的平均分配系数为 78.25%,有机-硫化态汞的平均分配系数为 18.14%,酸交换态汞、Fe-Mn 氧化态汞的平均分配系数均不足 2%.

2.2 典型汞矿区土壤中汞形态含量的空间分布

自然土壤剖面中微量元素的含量分布是各种成土作用、表生地球化学作用和人类活动综合影响的结果,反映特定地区的区域环境质量状况,对研究土壤环境质量演变、人类活动对土壤质量的影响具有较重要的指示作用.分别在茶田汞矿区、云场坪汞矿区选择 1 个典型的自然土壤剖面,测定了各层土壤中总汞以及各形态汞的含量,以了解矿区土壤剖面中汞的垂直分布规律.

由图 1 可见,汞矿区表层土壤(A 层)中总汞以及各形态汞的含量均高于亚表层土壤(B 层).茶田汞矿区土壤 S_{1-1} 中,心土层(C 层)总汞以及酸交换态汞、有机-硫化态汞、残渣态汞等的含量略低于亚表层土壤,同时也低于表层土壤;云场坪汞矿区土壤 S_{2-1} 中心土层总汞以及酸交换态汞、有机-硫化态汞、残渣态汞等的含量略高于亚表层土壤,其中有机-硫化态汞、残渣态汞的含量也略高于表层土壤.总体看来,汞矿区典型土壤剖面中总汞及各形态汞含量在表层、亚表层、心土层中的分布大体上呈现高-低-低或者高-低-高的变化趋势.

同时,为了探寻矿区土壤成矿元素在水平空间

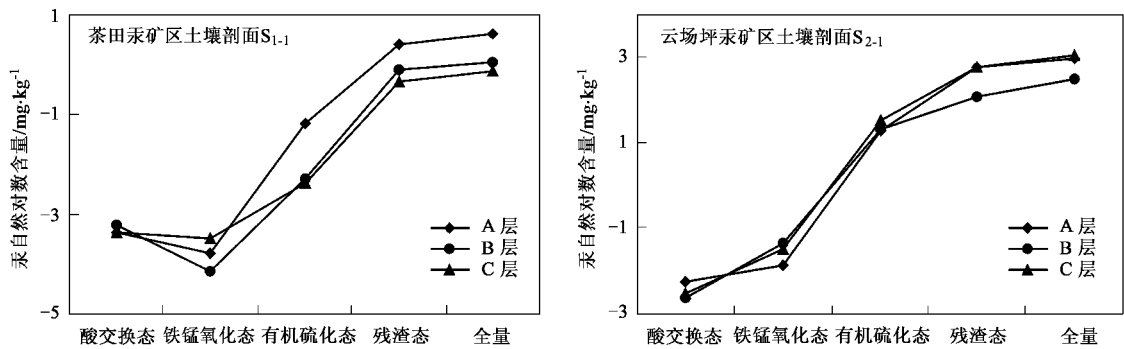


图 1 汞矿区典型土壤剖面中各形态汞的剖面分布

Fig.1 Vertical distribution of each Hg species in typical soil profiles in Hg deposit areas

上的分异,在茶田汞矿区按照与污染源的距离梯度分别采集了 3 份水稻土 S_{1-2} 、 S_{1-3} 、 S_{1-4} ,样点 S_{1-2} 、 S_{1-3} 、 S_{1-4} 分别距离茶田汞矿选矿排污口 50 m、100 m 和 300 m.3 份土壤中总汞及各形态汞的含量见图 2 所示.总体而言,随着与污染源距离的增加,土壤中总汞及各形态汞的含量明显降低.一般认为,无污染地区,决定土壤微量元素含量与分布特征的主要因素包括母质种类和成土作用^[15],而在污染地区,则还应当包括人类活动引起的外源性输入^[3].从理论上讲,汞矿区成土过程中发生的风化、淋溶、粘化、腐殖化和富铝化等一系列地球化学作用不断改变 Hg 的

含量与分布.但影响土壤 Hg 淋失、积累和重新分布的风化、淋溶和各类成土过程的强度在水热差别很少的地理跨度内较少发生显著变化,因此人类活动引起的外源输入性汞污染对矿区土壤汞的污染现状作用明显,其影响远甚于表生环境中的地球化学作用.人为采矿活动对湘黔汞矿区土壤中汞的污染格局产生了重要影响,由此而可能引起的土壤质量退化和生态健康风险必须引起重视.

2.3 典型汞矿区土壤中汞形态含量同土壤基本理化参数的关系

典型汞矿区土壤中各形态汞含量之间及其与土

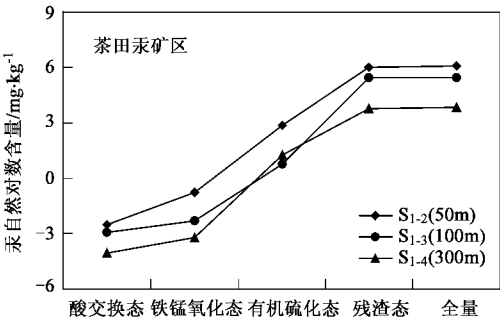


图2 汞矿区水稻土壤中各形态汞的空间分布
Fig.2 Horizontal distribution of each Hg species in paddy soils in Hg deposit areas

壤机械组成、土壤有机质和 pH 之间的相关系数列于表 2。由表 2 可见:①土壤总汞含量与砂粒含量显

著正相关,与粘粒含量显著负相关,并随土壤有机质含量和 pH 值的增高而增加;②各形态汞尤其是残渣态汞和有机-硫化态汞的含量取决于土壤总汞含量,随土壤总汞含量增加而增加;③各形态汞的含量随砂粒含量增加而增加,随粘粒含量增加而降低。其中,土壤酸交换态汞的含量与砂粒含量显著正相关;有机-硫化态汞含量、残渣态汞含量均与砂粒含量显著正相关,与粘粒含量显著负相关;④除 Fe-Mn 氧化态汞含量同土壤有机质含量之间表现为弱的负相关性外,其他各形态汞含量均与土壤有机质含量呈正相关或显著正相关;⑤土壤 pH 影响各形态汞的含量,在供试的土壤 pH 范围内(pH 5.15~7.80),随着土壤 pH 升高,各形态汞的含量明显增加。

一般认为,土壤中 Hg 等微量元素的含量随土

表 2 汞矿区土壤中各化学形态汞含量与土壤理化参数间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between the concentrations of each Hg species and some soil parameters in soils of Hg deposit areas

	砂粒	粉砂粒	粘粒	有机质	pH	酸交换态汞	Fe-Mn 氧化态汞	有机-硫化态汞	残渣态汞
粉砂粒	0.47								
粘粒	-0.89**	-0.82**							
有机质	0.65**	0.41	-0.64**						
pH	0.70**	0.32	-0.62**	0.59*					
酸交换态汞	0.61*	0.10	-0.45	0.41	0.56*				
Fe-Mn 氧化态汞	0.42	-0.02	-0.29	-0.15	0.38	0.22			
有机-硫化态汞	0.82**	0.39	-0.73**	0.47	0.63*	0.58*	0.64*		
残渣态汞	0.87**	0.57*	-0.85**	0.59*	0.63*	0.50	0.50	0.83**	
总汞	0.83**	0.37	-0.73**	0.51*	0.53*	0.51	0.51	0.85**	1.00**

**表示极显著性相关($p < 0.01$); *表示显著相关($p < 0.05$)。其中:汞矿区中砂粒、粉砂粒、粘粒、有机质、pH、总汞含量的样本数为 16 ($r = 0.48$, $p < 0.05$; $r = 0.61$, $p < 0.01$); 余者均为 13 例 ($r = 0.53$, $p < 0.05$; $r = 0.66$, $p < 0.01$)

壤粘粒含量增加而增加,这是由于粘粒可以富集微量元素并阻止它们的淋失^[16]。但本研究结果却表明,矿区土壤中 Hg 无论是总量还是各化学形态的含量基本上都与土壤粘粒含量呈负相关,相反却与土壤砂粒的含量呈正相关,这可能与矿区土壤中 Hg 等成矿元素的来源有关。已有研究表明,矿区土壤中, Hg 主要来源于人为因素的输入,外源输入的富 Hg 矿石/矿渣是矿区土壤 Hg 的主要组成部分^[3]。这些外源性输入物同土壤本体相比,粒径较粗、硬度较大、难于粘化,进入土壤后以类似于土壤砂粒的形式存在,这可能是导致矿区土壤 Hg 含量与粘粒含量负相关的原因。

包括本研究在内,许多研究者指出,汞在土壤表层富集。这种富集一方面与含汞废物直接污染表层土壤或向大气排放然后通过大气沉降作用进入土壤表层有关,但大多数情况下,表层土壤对汞的富集是由于土壤有机质对汞络合、固定的结果^[16-17]。表层土

壤中含有较多的有机质,由于有机质对汞等重金属的络合、固定作用,导致了表土层中汞含量较高。但是随着时间的推移,汞可从与有机质形成的复合体中消失。有研究指出,腐殖质在土壤溶液中能将 Hg^{2+} 还原为 Hg^0 ,并以 Hg^0 从土壤中逸出。此外,弱酸性土壤环境以及高温、高湿都可加速汞的还原^[16]。因此可以认为,在受亚热带季风湿润气候控制下的湘黔汞矿区,土壤有机质对汞发生吸持固定的同时,相反的作用——还原挥发也在进行。今后必须进一步研究腐殖质与汞相互作用的机制,在此基础上才能探讨腐殖质层中汞是以吸持固定为主还是以还原挥发为主,这对于预测汞在土壤中的行为,尤其是南方中性-弱酸性矿区土壤受汞污染后汞的迁移转化情况非常重要。

3 结论

(1)矿区土壤中汞均以残渣态为主,其次为有

机-硫化态,酸交换态和 Fe-Mn 氧化态所占比例较少,各形态汞的平均分配系数依次为:残渣态(85.77%)>>有机-硫化态(12.44%)>>Fe-Mn 氧化态(0.93%)≈酸交换态(0.86%).与对照相比,矿区土壤中生物有效态汞含量增加,但其分配系数不升反降.

(2)矿区土壤中总汞及各形态汞含量存在明显的空间分异,垂直空间上体现为表层土壤中的含量高于亚表层土壤,水平空间上表现为随着与污染源距离的增加而含量锐减,并因土地利用类型不同、区域不同而差异明显.

(3)土壤基本性质如砂粒、粘粒、有机质含量等影响矿区土壤中汞的含量,矿区土壤总汞及各形态汞含量与砂粒含量正相关,与粘粒含量负相关,并随土壤 pH 升高而增加;土壤有机质对汞的作用具有二重性——吸附固定与还原挥发同时存在.

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] 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(自然科学报), 1995, **31** (4):678 ~ 684.

[3] 李永华,王五一,杨林生,等. 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量[J]. 环境科学, 2005, **26**(5):187 ~ 191.

[4] 丁振华,王文华,瞿丽雅,等. 贵州万山汞矿区汞的环境污染及对生态系统的影响[J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 111 ~ 114.

[5] 章佩群,陈春英,赵九江,等. 不同汞暴露水平地区鱼组织中汞和硒及其它元素的相关性[J]. 环境科学, 2004, **25**(4):

149 ~ 154.

[6] 李永华,王五一,杨林生,等. 汞的环境生物地球化学研究进展[J]. 地理科学进展, 2004, **23**(6):33 ~ 40.

[7] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7):844 ~ 851.

[8] Das A K, Chakraborty R, Cervera M L, *et al.* Metal speciation in solid matrices [J]. Talanta, 1995, **42**(8):1007 ~ 1030.

[9] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, **21**(6/7): 451 ~ 468.

[10] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. J. Environ. Monit., 1999, **1**:57 ~ 61.

[11] Ho M D, Evans G J. Sequential extraction of metal contamination soils with radiochemical assessment of readsorption effects [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**: 1030 ~ 1035.

[12] 王海,王春霞,王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, **21**(5):430 ~ 435.

[13] 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.

[14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1978.

[15] 陶澍,曹军,李本纲. 深圳市土壤微量元素含量成因分析[J]. 土壤学报, 2001, **38**(2):248 ~ 255.

[16] Зырин Н Г, Обуховская Т Д. 土壤和植物中的汞[J]. 土壤学进展, 1983, **11**(3):17 ~ 24.

[17] 卢瑛,龚子同,张甘霖. 南京城市土壤 Pb 的含量及其化学形态[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(2):156 ~ 160.