

贵州万山汞矿区汞的环境污染及对生态系统的影响

丁振华¹, 王文华¹, 瞿丽雅², 汤庆合¹, 刘彩娥¹, 程金平¹, 胡卫萱¹

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550002)

摘要:通过对贵州万山汞矿区环境样品(水、土壤、植物、农作物和动物)的系统研究,发现该地区的环境汞污染以土壤、大气污染为主,水体基本处于正常范围。土壤汞含量为 $24.31 \sim 347.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比全国土壤平均值高出 2~3 个数量级;水中汞含量除了冶炼厂荷花池中含量较高外,其它水体为 $0.10 \sim 0.68 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。由于矿山长期的开采和冶炼,整个环境的汞污染严重,当地的植被、农作物、动物中存在明显的汞蓄积,各种植物不同部位的汞含量为 $0.47 \sim 331.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;苔藓可以高度富集汞。

关键词:万山汞矿区;贵州;汞污染;生态系统

中图分类号:X171.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)02-0111-04

Mercury Pollution and Its Ecosystem Effects in Wanshan Mercury Miner Area, Guizhou

DING Zhen-hua¹, WANG Wen-hua¹, QU Li-ya², TANG Qing-he¹, LIU Cai-e¹, CHENG Jin-ping¹, HU Wei-xuan¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Guizhou Institute of Environmental Science, Guiyang 550002, China)

Abstract: Samples of water, soil, plants, crops and animals collected from Wanshan mercury miner area, Guizhou Province, were analyzed with an AMA-254 liquid/solid mercury analyzer. It was shown that mercury pollution is mainly in soil and air; except water from a pool, no anomaly mercury is found in waters. Mercury content in soil is $24.31 \sim 347.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, two or three magnitude higher than the average value of Chinese soils; mercury content in plants is $0.47 \sim 331.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and moss can enrich much mercury. Due to the long time of exploration and smelting, abundant mercury are accumulated in the local ecosystem, and healthy of local people are threatened seriously.

Key words: Wanshan mercury miner area; Guizhou; mercury pollution; ecosystem

汞对人类和高等生物具有极大危害性,甲基汞能引起神经系统的严重缺陷,表现出强烈的致畸、致癌和致突变活性^[1]。我国是世界上仅次于西班牙和意大利的第3大产汞国,贵州是我国汞矿的主要产地,也是世界著名的汞产地之一。贵州汞矿储量居全国第一,有600多年的开采历史,产汞量约占全国的70%。如此巨大的汞产量在带来经济效益的同时,也给当地造成了严重的汞污染^[2]。自从1994年以来,汞散布到大气累积量是745t;从废水排放到水生系统是40t;以废渣形式累积到陆生生态系统450t/a^[3],对当地的生态系统及居民的身体健康造成巨大威胁。万山汞矿号称中国汞都,是中国最大的汞矿区,从1950~1990年间,共生产汞1.84万t,朱砂0.154万t^[4]。虽然万山汞矿目前已停止生产,但多年开采过程中造成的生态环境破坏还将长期存在。为了全面认识当地汞污染的环境行为、特征、规律和危害,促进汞污染的防治和环境的保护,笔者等对贵州万山汞矿地区汞的污染状况、对整个生态系统的影响进行了综合研究。

1 区域概况

万山汞矿位于贵州省东部,地处云贵高原向湘西丘陵过渡的武陵山区,属于黔东低山丘陵河谷地貌,地势西高东低中部隆起,以万山镇为中心向四周降低。冬有严寒,夏无酷暑,年平均气温在13~14℃,每年4~8月主要为东南风,其余月份为东北风。

万山地区的地质绝大部分属于海相巨厚沉积地层,厚度巨大,出露地层主要为呈北东、北北东向展布的板溪群的板岩、板砂岩,震旦系的板岩、砾岩、灰岩和硅质磷块岩,寒武系的碳酸盐相地层页岩、砂岩、灰岩、粉砂岩等,局部有第四系覆盖。构造以褶皱和断裂为主,为控矿构造。区内土壤主要为黄壤(24.3%)、红壤(35.6%)、石灰土(29.6%)和水稻土

收稿日期:2003-04-18;修订日期:2003-07-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20077016);中国博士后基金项目(2002032148)

作者简介:丁振华(1966~),男,河南辉县人,研究员,主要从事环境地球化学和矿物学研究。

(10.5%)。

汞矿化地质层位较多,主要富集于中下寒武统的碳酸盐岩中,已探明汞的金属储量为4万t。汞矿物主要为辰砂、黑辰砂、自然汞和辉硒汞矿,共生矿物为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、雄黄和雌黄等矿物。

2 样品和测试方法

以万山汞矿冶炼厂为中心,采集该矿区的土壤、水、农作物、植物及家禽样品(见表1)进行综合分析。土壤包括冶炼厂周围的稻田、大水溪岸边的稻田以及2块复垦区的土壤为主,均采集0~30cm的耕作层,采样时间为2002年11月初;水样包括矿渣废水、尾矿库水、冶炼厂水池水、农田集水以及附近小溪(大水溪)中的水,所有水样均采集表层水,采集水样的容器先用强酸浸泡24h后清洗,低温烘干,水样用浓硝酸酸化后尽快回实验室立即测定pH值、水

汞含量;植物样品包括千年矮、金鸡草、锯草、女贞、杨树草、杨树皮和寄生于其上的苔藓;农作物有水稻(大米)、玉米、红薯和辣椒,尽可能与土壤样品匹配一致;土壤、植物和粮食样品,用干净的塑料袋包装。当地家禽包括鸭子和猪,鸭子均采用放养方式,主要以当地谷物及溪水(大水溪)中的水生物为食,生长时间为8个月,猪主要以粮食饲养。土壤及水以60km外铜仁的土壤和河水作对照,大米、鸭子、猪脑、鱼以上海本地作对照。

样品采集后,土壤样品在阴凉处风干,研磨后过100目筛,装袋保存并测定;植物和粮食样品依次用自来水、蒸馏水清洗,待表面水分晾干后,在鲜重条件下测定它们的汞含量。动物样品在现场宰杀,分离不同器官,冰柜保存,回实验室后立即测定动物器官的汞含量。汞的测定利用AMA-254型固/液测汞仪(Milestone, Italy)进行,每个样品测定3次,取平均值。

表1 供试样品和采样点

Table 1 Samples tested and sampling sets

编号	地点	供试样品
W1	冶炼厂	土壤、尾矿水、尾矿渗滤水、水池水、废渣水、植物、苔藓
W2	大水溪,冶炼厂南约600m	溪水、稻田土壤、稻田水、鱼、大米、红薯、辣椒、玉米
W3	敖寨乡,冶炼厂东北约10km	复垦土壤、玉米
W4	矿部	土壤、玉米、井水
W5	当地放养	猪、鸭子

3 结果与讨论

3.1 土壤中的汞

万山汞矿周围土壤中的汞含量列于表2,从中可以看出万山矿区土壤的汞含量极高,为24.31~347.52 mg/kg,高出全国11种土壤的平均含汞量^[5]2~3个数量级,也远远超出了国家关于土地汞含量的最高允许值,即使60km外的对照区的汞含量也超标。由于整个黔东湘西地区处在我国重要的汞矿带上,该区的地层和土壤中的汞含量相对较高,潘家永等^[6]对万山地区的出露岩石中的汞进行测定,发现该区岩石中的汞明显富集(表3),土壤的性质、微量元素含量受到主要成土母岩的影响,所以本区土壤的汞背景值较高,但除此之外,汞矿采冶过程中产生的大量三废也造成当地土壤汞含量的急剧增加。冶炼厂、矿部、复垦区土壤的汞含量要比大水溪岸边稻田土壤高得多。

3.2 各种水体中的汞

万山矿区水中的汞含量列于表4,通常湖泊、河

表2 矿区与复垦地土壤中含汞量¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 2 Mercury content in soils¹⁾/mg·kg⁻¹

地点	检出浓度	地点	检出浓度
W1	347.52	W4	245.44
W2	24.31	对照点	2.63
W3	123.00	全国土壤平均值 ^[4]	0.071

1) GBI 5618-1995 II、III级土壤:pH < 6.5, Hg ≤ 0.3; pH > 7.5, Hg ≤ 1.0; 7.5 > pH > 6.5, Hg ≤ 1.5

表3 万山汞矿主要出露岩石中汞元素分析结果^[6]/mg·kg⁻¹

Table 3 Mercury contents in rocks in study area /mg·kg⁻¹

岩性	Hg	富集系数
页岩	5.31	13.28
灰岩	12.61	315.25
白云岩	24.2	608
世界碳酸盐平均值	0.2	
世界页岩平均值	1.5	

流背景值为0.02~0.7ng/mL,海水中为0.1ng/mL^[7]。GB规定水源水的汞含量不得超过1ng/mL,而生活用水中的汞则不得超过0.1ng/mL(GB/T14848-93 II类水质标准)。表4显示万山矿区水中

的汞基本都在正常范围,只有冶炼厂水池中的汞超标.因为水样中汞含量受采样季节,尤其是降水状况的影响很大,所以一次的水样采集所取得的数据可能与实际情况有较大的差异,以往的研究表明在矿山开采期间,生产所产生的各种废水中的汞含量为 $8 \sim 4900 \text{ ng/mL}$,平均含量为 $1300 \text{ ng/mL}^{[3]}$.万山汞矿由于资源枯竭,已经停产,但产生了大量固体废弃物,无论尾矿、弃矿(因含汞品位低而扔掉的矿石),还是冶炼矿渣中都含有远高于环境背景的汞,这些汞将长期而缓慢地释放到环境中.冶炼矿渣因为经过高温熔炼,含汞矿物原有的晶体结构被破坏,汞更容易被释放出来,表4也显示冶炼矿渣中的积水汞含量要高于其它废水.

表4 水体中的汞含量/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ Table 4 Mercury content in water from Wanshan area / $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$

地点	含量	地点	含量
W1 (尾矿积水)	0.17	W2 (稻田水)	0.17
W1 (尾矿库水)	0.17	W4 (矿部井水)	0.30
W1 (冶炼矿渣水)	0.68	W1 (冶炼厂水池水)	6.24
W2 (大水溪)	0.10	对照河水	0.10

3.3 植物和农作物中的汞

表5是冶炼厂各种植物中的汞含量.在各种植物中,几乎都表现为叶子中的含量最高,通常认为苔藓中重金属的含量可以反映大气的重金属污染程度^[8],苔藓A和苔藓B采自同一颗杨树上,苔藓A距地面约120cm,而苔藓B距地面约20cm,它们所寄生的同一杨树(皮)的不同位置的含量基本一

表5 冶炼厂内植物样品的汞含量(鲜重)/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Table 5 Mercury contents in plants and moss from mercury smelting work (as received) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

样品	地点	叶	干/茎	枝	穗	根	花
金鸡草	冶炼厂	20.89		5.09			
锯草	冶炼厂	1.79	0.45		1.98		
杨树草	冶炼厂	16.46	2.48			4.14	0.74
千年矮	冶炼厂	26.1	3.323	9.174			
女贞树	冶炼厂	36.12	13.53	4.73			
苔藓A	冶炼厂,距冶炼炉约50m	50.2					
杨树皮A	同上	130.2					
苔藓B	同上	331.4					
杨树皮B	同上	147.08					
苔藓C(杨树上)	距冶炼炉约600m	25.02					
杨树皮C	距冶炼炉约600m	3.823					

万山矿区几种动物的汞含量见表7,都高于对照组的动物.鱼作为水生生物,对汞有高度的富集作用,以谷物为主要食物的猪中的汞含量较低,而同时以谷物和当地溪水(大水溪)中鱼虾为食的鸭子的汞

致,但苔藓中的汞含量相差极大,汞蒸气的比重远大于空气,所以在近地面处空气的汞含量极高,随高度的增加,空气中的汞含量快速降低.同样,随着到冶炼炉距离的增加,冶炼厂门口的苔藓C汞含量也快速下降,与距此67km的梵净山汞含量为 16.52 mg/kg 的苔藓相差不大^[9].Tan等研究发现在该冶炼炉附近的大气汞含量大约为 1000 ng/m^3 ,22km外的大气汞约为污染源的5%,梵净山则没有受到影响^[10].

潘如圭等认为植物可以直接从大气中吸收重金属并大量富集^[11].陈学泽等研究发现香樟树叶中2/3的汞来自大气^[12].王定勇、牟树森等发现土壤、植物含汞量均随大气汞浓度的升高而升高,土壤-植物系统汞累积与大气汞浓度有显著的相关性;同时,不同来源的汞在作物体内的分布也不相同,来自大气的汞,大都集中于地上部分,来自土壤则大都聚积于根^[13].因此,可以认为叶子中的汞主要源自对大气汞的吸收.

万山矿区农作物中的汞含量列于表6,它们的汞含量从高到低依次为辣椒>大米>玉米>红薯,国家规定粮食中的汞不得超过 20 ng/g (GB2762-81),除红薯外其它农作物汞含量严重超标.因为有关生物对环境中汞的富集研究多集中在水生生物,而陆生动植物体内汞的富集分布的资料较少,但与上海的对照组相比,可以发现万山汞矿区农作物的含汞量远高于对照值,有数量级的差别.

3.4 动物中的汞

含量介于两者之间,很清楚地显示通过食物链,整个生态系统已经受到汞污染的威胁.

综合以上分析,可以发现万山矿区环境汞的含量远高于正常地区,汞在动植物体内也高度富集,整

表 6 矿区农作物的汞含量(鲜重)/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 6 Mercury contents in crops from Wanshan area (as received) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

地点	大米	玉米	红薯	辣椒	来源
W2 (大米) ¹⁾	0.133		0.018	0.184	
W2 (带壳) ¹⁾	0.142	0.065			
W3(玉米)		0.123			
W4(玉米)		0.026			
湘黔汞矿带		0.1		1(干重)	[2]
对照区	0.004	0.004	0.007	0.008	

1) 表示与土壤 W2 采自同一稻田, GB2762-81 食品卫生标准 $\leq 0.020\mu\text{g}/\text{g}$.

个生态系统已经受到汞的严重影响. 矿山开采冶炼过程中产生的严重大气汞污染已随着矿山的关闭而急剧降低, 但是各种废渣中的汞仍将继续对当地环境造成污染. 一方面, 在开采冶炼过程中由于矿石(矿物)遭到物理、化学作用而变成很小的颗粒, 破坏了矿石自然形成的紧密性, 极大地增加了表面积, 并使矿石(矿物)颗粒带电, 活化了它们的化学反应性^[14], 它们所含的汞通过水流释放到土壤、河流中; 另一方面, 在废渣风化过程中汞通过固-气交换作用进入大气, 造成大气汞污染. 如 Tan 等^[3]发现在冶炼炉附近的大气汞含量大约为 $1000\text{ng}/\text{m}^3$ (生产期), 王明启等^[15]调查发现该矿有关工人的尿汞和发汞较高, 并发现了极高的汞中毒发病率(表 8). 因此, 万山矿区的汞污染已十分严重, 通过食物链传递, 对整个生态系统和人体健康造成威胁.

表 7 万山地区动物体内的汞含量(鲜重)/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 7 Mercury contents in animals from Wanshan, Guizhou / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

地点	鸭脑($n=7$)	鸭肝($n=7$)	猪脑($n=2$)	鱼肉($n=5$)
万山	73.2 ± 8.7	4465.1 ± 1507.0	17.38 ± 1.398	133.68 ± 13.28
上海	3.2 ± 0.7	22.2 ± 8.0	6.26 ± 0.66	21.8 ± 5.1

表 8 矿区职工的尿汞和发汞^[15]

Table 8 Urine mercury and hair mercury of local workers in Wanshan area, Guizhou (from reference 15)

工种	尿汞/ $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	发汞/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	汞中毒(例)
冶炼工(80)	958.1 ± 978.0	10.3 ± 19.8	69
采矿工(38)	1107.8 ± 1292.4	2.7 ± 1.8	26

4 结论

(1) 矿区的土壤汞污染最为严重, 高出全国土壤

平均值 2 ~ 3 个数量级.

(2) 农作物中汞浓度比对照区(上海)明显偏高, 同时超出国家食品卫生标准.

(3) 当地植物的汞含量较高, 尤其以叶汞含量最高, 可能与当地大气汞污染有关, 苔藓高度富集汞, 可能已经对汞形成一定的耐受性.

(4) 通过食物链, 当地整个生态系统已经受到汞污染的严重威胁, 并对相关人群的健康造成危害.

参考文献:

[1] Wheatly B, Wheatley M A. Methylmercury and the health of indigenous peoples: a risk management challenge for physical and social sciences and for public health policy[J]. The science of the Total Environment, 2000, 259: 23 ~ 29

[2] 花永丰. 汞的地球化学[D]. 北京: 中国有色金属工业总公司地质勘查总局, 1999.

[3] Tan Hong, He Jinlin, Lindqvist O, Xiao Zifan. Mercury emission from its production in Guizhou province, China[J]. Guizhou Science, 1997, 15: 112 ~ 117.

[4] 刘龙材. 中国贵州地质矿产资源[M]. 贵阳: 贵州教育出版社, 1999.

[5] 夏增禄, 穆从如, 李森照, 等. 我国若干土壤类型剖面中汞的自然含量及其分异的初步分析[J]. 科学通报, 1984, 29(10): 620 ~ 622.

[6] 潘家永, 张乾, 邵树勋, 等. 万山汞矿卤素元素地球化学特征及其地质意义[J]. 矿物学报, 1999, 19: 90 ~ 97.

[7] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 3191 ~ 3198.

[8] Ruhling U. Atmospheric heavy metal deposition in Europe—estimations based on moss analysis[M]. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 1994.

[9] Xiao Zifan, Sommar J, Lindqvist O, et al. Atmospheric mercury deposition on Fanjing Mountain natural reserve, Guizhou, China[J]. Chemosphere, 1998, 36: 2191 ~ 2200.

[10] Tan H, He J L, Liang L, et al. Atmospheric mercury deposition in Guizhou, China[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 259: 223 ~ 230.

[11] 潘如圭, 汪嘉熙, 柳福妹, 等. 城市大气二氧化硫与植物含硫量之间关系的研究. 中国环境科学, 1987, 7(2): 31 ~ 34.

[12] 陈学泽, 龙春梅, 张新民. 树叶中锌、镉、汞的含量与环境质量之间的关系[J]. 中南林学院学报, 2002, 22: 77 ~ 79.

[13] 王定勇, 牟树森. 酸沉降地区大气汞对土壤-植物系统汞累积影响的调查研究[J]. 生态学报, 1999, 19(1): 140 ~ 144.

[14] 丁振华. 微粒矿物的地球化学活性与生物活性[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17: 263 ~ 268.

[15] 王明启, 刘晓媛, 冯成斌, 等. 贵州省某汞矿、砷联合危害调查报告[J]. 中国工业医学杂志, 1995, 8(6): 360 ~ 362.