

松花江上游金矿开采区环境中汞污染的空间分布特征

邹婷婷^{1,2}, 王宁^{1*}, 张刚¹, 赵丹丹²

(1. 东北师范大学城市与环境科学学院, 长春 130024; 2. 中国市政工程东北设计研究总院, 长春 130021)

摘要:采用俄罗斯 Lumex 公司生产的 RA-915⁺ 汞自动分析仪采集松花江上游桦甸金矿开采区环境中的气态总汞,并同步采集水体、土壤和植物样品,测定各环境要素中的汞含量,旨在研究金矿开采区周围大气汞的分布特征、影响因素及其与其它环境要素的相关性.结果表明,环境中大气汞污染的时间分布规律为夏季大于秋季,傍晚高于午间;空间分布规律以金矿开采和汞源为中心随距离加大而逐渐衰减;金矿开采区附近环境要素中汞污染的规律为:沉积物>土壤>植物>水,植物中总汞污染特征为:根>茎叶,秋季植物中汞的含量普遍大于夏季,这与植物随生长发育不断通过土壤向体内富集污染元素有关.无论夏季还是秋季,气汞与植物根部的相关性均最高,分别为 0.83 和 0.97.

关键词:金矿开采区; 大气汞污染; 环境要素; 松花江

中图分类号:X501 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)09-2228-06

Environment Spatial Distribution of Mercury Pollution in Songhua River Upstream Gold Mining Areas

ZOU Ting-ting^{1,2}, WANG Ning¹, ZHANG Gang¹, ZHAO Dan-dan²

(1. Urban and Environmental Sciences, Northeast Normal University, Changchun 130024, China; 2. China Northeast Municipal Engineering Design Research Institute, Changchun 130021, China)

Abstract: Using Zeeman mercury spectrometer RA915⁺ monitoring the total gaseous mercury concentration were collected from gold mining area in Huadian, in the upper reaches of the Songhua River, during summer and autumn of 2008, where we simultaneously collected samples of air, water, sediment and soil. The research is focused on analyzing of the spatial and temporal distribution characteristics of atmospheric mercury pollution and the correlation with other environmental factors. The results show that: the concentration of atmospheric mercury in summer is higher than that in autumn and in the evening is higher than at noon, and it present a gradual decay with the distance to the gold mining area as the center point increasing. The distribution rule of mercury pollution of environmental factors in the gold mining area is: in sediment > in soil > in plant > in water, the characteristics of mercury pollution distribution in plant is: root > stem and leaf, and the content of mercury in plant in autumn is commonly higher than that in summer. This is thought due to the accumulation of pollutant element from soil during the growth of plant. The atmospheric mercury has a significant correlation with the root of plant, respectively 0.83 in summer and 0.97 in autumn.

Key words: gold mining areas; atmospheric mercury pollution; environmental factors; the Songhua River

汞在全球范围内的迁移主要以大气汞的形式.研究表明汞在大气中可以停留 1 a 左右时间,并随大气环流进行远距离迁移,再通过干、湿沉降进入陆地、水生生态系统^[1]. 20 世纪 80 年代以来,人们不断地在远离汞污染源的水体中发现了汞含量上升的趋势,甚至在人迹罕至的南极和我国珠峰上也发现了汞污染的痕迹.因此,大气-水体-陆地汞污染的分布及其影响因素成为人们关注的热点问题^[2,3].

环境中汞污染的来源非常广泛,其中人类活动引起的汞污染日益凸显.根据美国环保局的评估结果,近年来,每年人为向大气排放的汞占年大气汞排放总量的 50%~75%^[4].主要的汞污染来自于煤炭燃烧,2000 年全球因矿物燃料燃烧所产生的汞排放为 2 190 t^[5];其次是氯碱工业、采矿和冶金行业的排放^[6],一些国家的采矿和冶金行业都排放大量的

汞,如西班牙阿马丹的汞矿山和冶金厂最高时汞流量达 0.5 kg/h,相当于当时全球人为排放率的 0.1%^[7].这些汞的排放通过大气-水体-土壤的迁移促进了汞的地球化学循环^[8].

国外对于汞矿和金矿开采区周边汞污染的报道很多^[9,10],研究工作也较深入.国内则以仇广乐和王少锋等^[11~13]在贵州省汞矿的研究最为详尽.其研究表明:贵州万山汞矿的影响已对周围大气、土壤、地表水和植物造成较大危害.除此之外,近几年王超等人对辽宁葫芦岛的锌冶炼厂^[14,15]和氯碱工业^[16,17]复合污染也开展了大量的工作.而国内对金

收稿日期:2009-10-16;修订日期:2010-03-15

基金项目:国家自然科学基金项目(40673059);东北师范大学测试基金项目

作者简介:邹婷婷(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境物质地表过程及生态效应,E-mail:zoutt834@nenu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail:nwang@nenu.edu.cn

表 1 各采样点大气汞 H₂ 统计结果

Table 1 Various sampling points atmosphere mercury density statistical result

采样点	季节	样品数	体积浓度范围 /ng·m ⁻³	平均体积浓度 /ng·m ⁻³	标准差	变异系数
夹皮沟镇	夏季	45	25 ~ 794	129	55	0.43
	秋季	45	3 ~ 119	15	17.5	1.20
五道岔	夏季	25	8 ~ 46	28	12.5	0.45
	秋季	20	20 ~ 41	37	6.2	0.17
三道岔	夏季	—	—	—	—	—
	秋季	25	48 ~ 307	109	45.2	0.41
二道岔	夏季	30	15 ~ 131	49	23.4	0.48
	秋季	30	71 ~ 324	248	62	0.25
老金厂	夏季	25	4 ~ 70	25	8.3	0.33
	秋季	20	23 ~ 25	24	0.4	0.02
二道沟	夏季	20	16 ~ 176	37	12.4	0.34
	秋季	45	4 ~ 29	12	2.6	0.22

表 1 可见,夏季该地区夹皮沟镇的大气汞浓度最高,为 129 ng/m³,老金厂最低,为 25 ng/m³;秋季二道岔的大气汞浓度最高,为 248 ng/m³,二道沟最低,为 12 ng/m³. 对大气中汞含量高低的讨论考虑 2 个方面,一是与当地生产有关,从该地区的金矿开采活动看,夹皮沟夏季正是金矿生产的季节,大气中汞含量的变化与其生产中汞的用量和释放量有关,而二道岔的大气汞浓度较高主要是由于该地分布有尾矿库,且距二道岔 500 m 处有一金矿加工企业(小选矿厂),选矿厂秋季仍在生产所致;另一方面,大气中汞的分布也与当地的气象条件有关,夏季气温高,汞的释放条件较好,大气中汞的含量可能较高;秋季冷空气入侵,大气中的汞逐渐向土壤沉降^[21],减少了在大气中的含量分布.

2.1.2 大气汞在金矿开采区随距离的变化

为了分析大气汞含量在金矿开采区沿途随距离的变化规律,于 2008 年 9 月(秋季)在夹皮沟镇到二道沟的约 11 km 路途中,分中午和傍晚进行了大气汞浓度沿途变化趋势的采样和测定,结果见图 2 和图 3.

从图 2、3 可以看出:① L 趋势是大气汞浓度随距汞源距离的增加而衰减,时间变化的影响不大,其浓度变化受金矿开采生产过程的影响较大;中午大气汞浓度的峰值在距夹皮沟矿区 3 000 ~ 4 000 m 处,为五道岔到三道岔之间;傍晚的峰值在距夹皮沟矿区 1 000 ~ 2 000 m 处,为夹皮沟到五道岔之间;②傍晚大气汞浓度均值高于中午大气汞浓度,这与国外 Schroeder^[22]、Kim^[23] 及国内 Feng^[24]、杨永奎^[25] 等的结论有相同之处. 其公认的解释是夜间的大气边界层能捕获大气汞,使总汞浓度升高,日出后大气热混合加剧,使边界层厚度增大,从而稀释了总汞浓度^[23,26,27];大气逆温层在傍晚开始形成,到

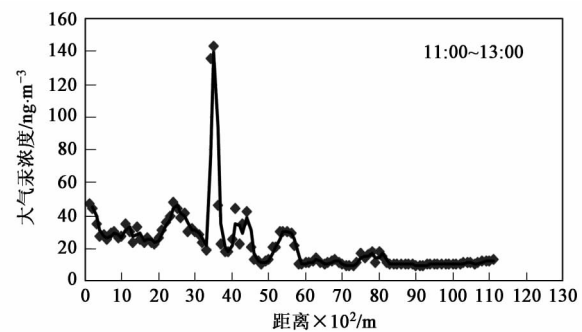


图 2 中午大气汞浓度的沿途变化

Fig. 2 Noon atmospheric mercury concentration changes along the way

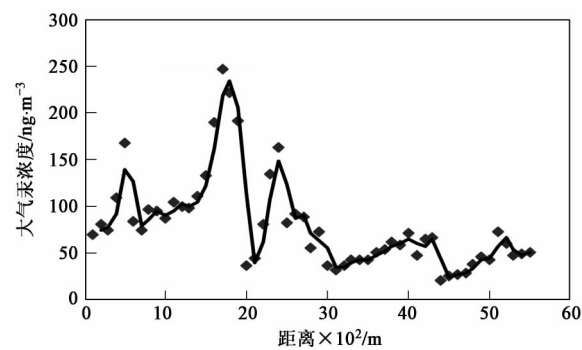


图 3 傍晚大气汞浓度的沿途变化

Fig. 3 PM atmospheric mercury concentration changes along the way

白天消散^[27],使大气汞的扩散受到影响造成傍晚和夜间浓度偏高.

除此之外,五道岔和三道岔也是居民聚集区,附近农户傍晚做饭所用的燃煤和木材对大气汞浓度升高也有一定的贡献.

2.2 其它环境样品中总汞含量的变化

水、沉积物、土壤和植物的汞含量见表 2.

表 2 水、沉积物、土壤和植物的汞含量
Table 2 Water, sediment, soil and plant mercury content

采样点		夹皮沟	五道岔	三道岔	二道岔	老金厂	二道沟
水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	08 夏	8.56 ± 0.60	7.40 ± 0.08	— ¹⁾	22.6 ± 0.14	3.22 ± 0.10	4.52 ± 1.83
	08 秋	—	—	13.84 ± 1.17	20.71 ± 2.77	—	27.51 ± 5.26
沉积物/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	08 夏	—	64.11 ± 1.02	—	43.30 ± 1.58	9.5 ± 1.01	47.77 ± 2.10
	08 秋	—	76.43 ± 0.13	—	131.8 ± 5.15	—	47.76 ± 1.27
土壤/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	08 夏	3.27 ± 0.32	5.37 ± 0.31	—	6.05 ± 0.26	2.36 ± 0.15	3.57 ± 0.65
	08 秋	2.04 ± 0.21	4.32 ± 0.24	3.53 ± 0.49	7.91 ± 0.70	—	3.72 ± 0.04
植物根/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	08 夏	0.83 ± 0.17	—	—	0.6 ± 0.009	0.23 ± 0.12	0.29 ± 0.16
	08 秋	1.09 ± 0.3	2.39 ± 0.34	10.4 ± 0.89	30.96 ± 5.3	—	3.13 ± 2.34
植物茎叶/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	08 夏	0.21 ± 0.09	0.52 ± 0.005	—	0.29 ± 0.035	0.234 ± 0.13	0.105 ± 0.05
	08 秋	0.40 ± 0.12	0.35 ± 0.13	0.34 ± 0.12	0.69 ± 0.03	—	0.25 ± 0.12

1) “—”表示未采集到样品

表 2 可知夏季水体中总汞含量以二道岔最高,秋季以二道沟最高.结合采样点布设图(图 1)可知,苇沙河有 3 个分支,干流上老牛沟和老金厂为金矿开采点(其中老金厂已停产);南侧山麻河上夹皮沟为区内最大的金矿;再向南的无名河没有金矿.夏季生产期间,夹皮沟金矿的废水对河流污染严重.再者,二道沟是老金厂汇合了山麻河与苇沙河之后与无名河的汇合处,承接了几条河的污染,且在附近 500 m 处有一条暗管将上游金矿的废水直接排入苇沙河.秋冬季节大多数金矿停止生产,但二道沟水体中汞的含量还是比较高.

沉积物中汞的含量是所有样品中最高的.时间

分布上表现出秋季样品含汞量高于夏季;空间分布上表现为夏季五道岔河流沉积物汞含量最高、秋季二道岔河流沉积物汞含量最高.推测与这 2 个地方有尾矿库分布相关.

夏秋两季土壤中汞含量的变化并无明显规律,仍以二道岔最高.根据王少峰等^[13]的研究,夏季土壤主要是以汞的释放为主,秋冬季节出现白天释汞、夜间沉降的特点,且释放和沉降基本达到平衡.实验中二道岔和二道沟土壤汞含量也证实了这一规律.

为了说明植物中汞含量的分布规律,选取夹皮沟、二道岔和二道沟 3 个植物样品采集比较全的地点的分析数据,见表 3.

表 3 植物中总汞含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 3 Total mercury content in plants/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

采样地点	采样时间	禾本科($n=17$)		菊科($n=13$)		豆科($n=14$)	
		茎叶	根	茎叶	根	茎叶	根
夹皮沟	08 年夏	0.178	0.828	0.424	0.658	0.270	0.955
	08 年秋	0.331	0.984	0.341	1.095	0.534	1.166
二道岔	08 年夏	0.243	0.622	0.249	0.575	0.299	0.606
	08 年秋	0.701	2.392	0.714	3.361	0.665	3.952
二道沟	08 年夏	0.051	0.288	0.117	0.334	0.144	0.256
	08 年秋	0.356	2.689	0.367	3.138	0.162	3.496

秋季植物中汞的含量普遍大于夏季,且夏秋两季植物样品中根部含汞量均高于茎叶,这与植物随生长发育不断通过土壤向体内富集污染元素有关.植物体内汞的来源通过 2 个途径:植物叶片气孔吸收大气汞和植物根对土壤中汞的吸附,可见植物根系可以富集汞的污染.

2.3 大气汞与其它环境样品相关性分析

为说明环境要素中汞的来源与大气汞的关系,将各种环境要素中汞的含量与大气汞含量进行相关性分析,见图 4~7.

可以看出,除水体与大气汞的含量相关性较差外,秋季大气汞与植物根、茎、土壤以及沉积物的相关性均好于夏季;尤以植物根和沉积物的相关性最好, R 均为 0.95 以上;夏季大气汞浓度与环境要素中汞含量的相关性较差,相关系数最大为 0.83;推测夏季温度高、空气的对流比较活跃,大气汞的沉降较少,反映在其它环境要素中的汞含量也无规律;大气汞含量与水体汞含量相关性很差,考虑与水的流动有关;秋季大气汞含量与沉积物中汞的含量相关性好, R 为 0.956;推测因秋季温度不断降低,以大

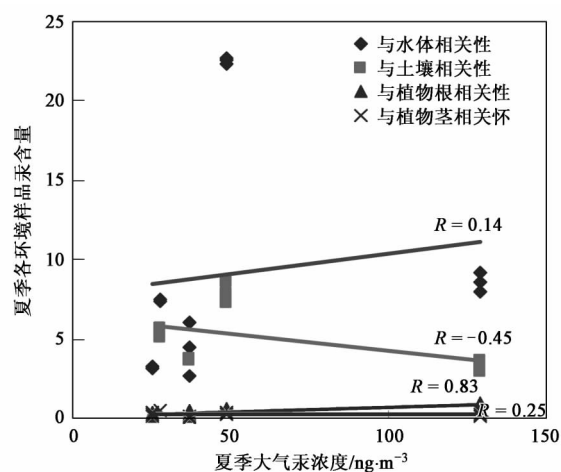


图4 夏季大气汞浓度与水体、土壤、植物汞含量相关性

Fig.4 Summer atmospheric mercury concentration and body of water, soil, plants mercury content relevance

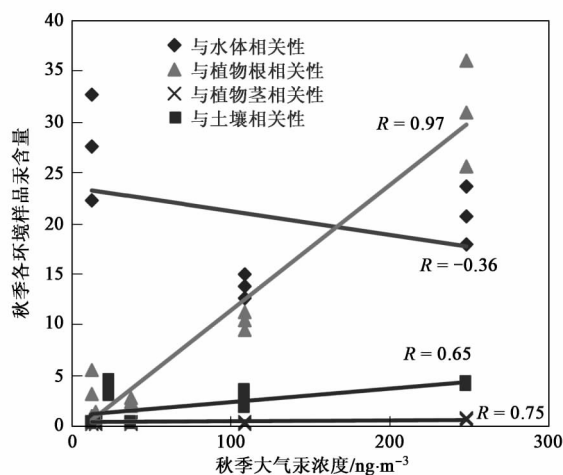


图5 秋季大气汞浓度与水体、土壤、植物汞含量相关性

Fig.5 Autumn atmospheric mercury concentration and body of water, soil, plants mercury content relevance

气汞的沉降为主. 因此, 秋季是汞向土壤和沉积物积聚的时期.

3 结论

(1) 大气汞浓度的变化趋势: 时间分布规律为夏季 > 秋季, 空间分布规律以金矿开采和汞源为中心随距离加大而逐渐衰减; 说明大气中汞的浓度受金矿开采的影响较大.

(2) 金矿开采区附近环境要素中汞污染的规律为: 沉积物 > 土壤 > 植物 > 水, 植物中总汞污染特征为: 根 > 茎叶.

(3) 秋季大气汞含量与植物、土壤和沉积物中汞的含量均呈正相关, 且与植物的相关性最大. 推测

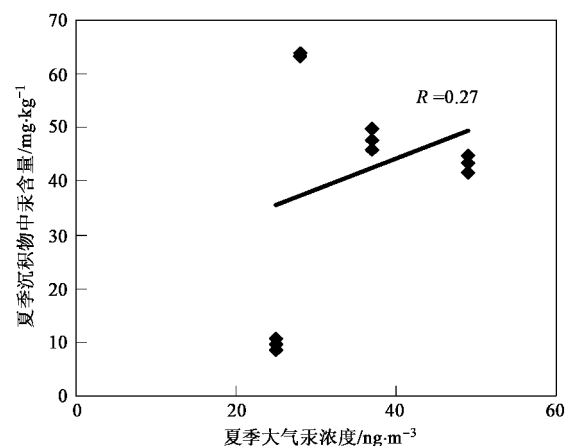


图6 夏季大气汞浓度与沉积物汞含量相关性

Fig.6 Summer atmospheric mercury concentration and mercury in sediments relevance

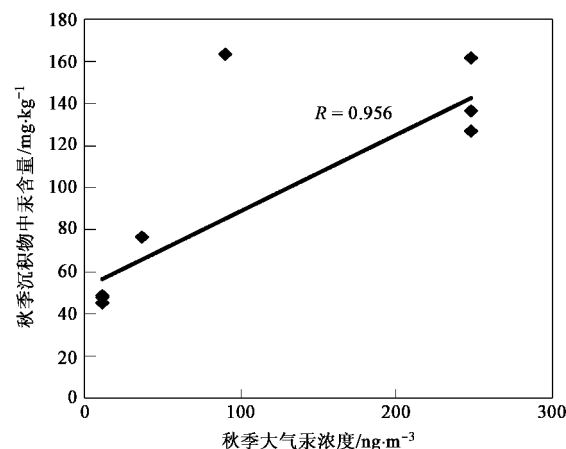


图7 秋季大气汞浓度与沉积物汞含量相关性

Fig.7 Autumn atmospheric mercury concentration and mercury in sediments relevance

秋季汞的沉降大于扩散, 使土壤等环境要素中汞含量聚集; 夏季大气汞的活动性强, 在环境介质中的循环迁移作用大于积累.

参考文献:

- [1] United Nations Environment Programme. Mercury atmosphere processes expert panel mercury atmospheric processes: A synthesis report Electric power research institute [R]. Switzerland UNEP Chemicals. No. TR-104214, 1994. 1-23.
- [2] Wilfred P U, William S, Donald B P, et al. Developing consensus: mercury science and policy in the NAFTA countries (Canada, the United States and Mexico) [J]. Sci Total Environ, 2000, 261: 185-193.
- [3] Zhang Z S, Wang Q C. Mercury, cadmium and lead biogeochemistry in the soil-plant-insect system in Huludao City [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2009, 83(2): 255-259.
- [4] US EPA. Mercury study report to congress [M]. US EPA, 1997.

- [5] Elisabeth G, Pacynaa J M, Steenhuisenc F, *et al.* Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 [J]. Atmos Environ, 2006, **40**(22):4048-4063.
- [6] Ferrara R, Maserti B E, Breder R. Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly [J]. Water, Air, Soil Pollut, 1991, **56**:219-233.
- [7] Ferrara R, Maserti B E, Andersson M, *et al.* Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadèn district (Spain) [J]. Atmospheric Environ, 1998, **32**(22):3897-3904.
- [8] Mol J H. Mercury contamination in freshwater, estuarine, and marine fishes in relation to small-scale gold mining in Suriname, South America [J]. Environ Res, 2001, **86**(2):183-197.
- [9] Suzana Z. Bioaccumulation of mercury in benthic communities of a river ecosystem affected by mercury mining [J]. Sci Total Environ, 2007, **377**(2/3):407-415.
- [10] Ikingura J R, Akagib H, Mujumba J. Environmental assessment of mercury dispersion, transformation and bioavailability in the Lake Victoria Goldfields, Tanzania [J]. J Environ Manage, 2006, **81**(2):167-173.
- [11] 仇广乐,冯新斌,王少锋. 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(3):550-555.
- [12] 仇广乐,冯新斌,王少锋. 贵州省万山汞矿区地表水中不同形态汞的空间分布特点 [J]. 地球环境, 2004, **32**(3-4):77-82.
- [13] 王少锋,冯新斌,仇广乐,等. 万山汞矿区地表与大气界面间汞交换通量研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(8):1487-1494.
- [14] 郑娜,王起超,郑冬梅. 锌冶炼厂周围重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移特征 [J]. 环境科学, 2007, **28**(6):1349-1354.
- [15] Zheng N, Wang Q C, Zheng D M. Mercury contamination and health risk to crops around the zinc smelting plant in Huludao City, northeastern China [J]. Environm Geochem Health, 2007, **29**:385-393.
- [16] 郑冬梅,王起超,张仲胜,等. 葫芦岛市五里河土壤-植物系统中汞的迁移 [J]. 中国环境科学, 2007, **27**(5):676-680.
- [17] Zheng N, Wang Q C, Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, Northeast of China [J]. Sci Total Environ, 2010, **408**(4):726-733.
- [18] 戴前进,冯新斌. 混汞法采金地区的汞污染研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(7):13-17.
- [19] 戴前进,冯新斌,仇广乐. 陕西省潼关采金地区汞污染的初步研究 [J]. 环境化学, 2004, **23**(4):460-464.
- [20] Wang N, Zhu Y M, Sheng L X, *et al.* Mercury pollution in Rana Chensinensis in Weisha River reach, in the upstream region of Songhua River [J]. Chin Sci Bull, 2005, **50**(19):2166-2170.
- [21] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K, 等. 夏季自然水体与大气界面气态总汞的交换通量 [J]. 中国科学 (D 辑), 2002, **32**(7):609-616.
- [22] Schroeder W H, Ebinghaus R, Shoeib M, *et al.* Atmospheric mercury measurements in the northern hemisphere from 56 to 82. 5 N latitude [J]. Water, Air, Soil Pollut, 1995, **80**(1-4):1227-1236.
- [23] Kim K H, Kim M Y. Some insights into short-term variability of total gaseous mercury in urban air [J]. Atmos Environ, 2001, **35**:49-59.
- [24] Feng X B, Tang S L, Shang L, *et al.* Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China [J]. Sci Total Environ, 2003, **304**:61-72.
- [25] 杨永奎,王定勇. 大气汞的时空分布研究进展 [J]. 四川环境, 2006, **25**(6):91-95.
- [26] Lee D S, Dollard G J, Pepler S. Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom [J]. Atmos Environ, 1998, **32**(5):855-864.
- [27] Kvietkus K, Sakalys J. Diurnal variations in mercury concentrations in the ground layer atmosphere [A]. In: Mercury pollution: integration and synthesis [C]. Boca Raton, FL, USA: Lewis Publishers, 1994. 243-250.