

Y 960047

0

分类号: _____
论文编号: _____

密 级: _____

贵 州 大 学

2006 届硕士研究生学位论文

贵州典型矿区环境中汞的污染研究

学科专业: 环 境 工 程

研究方向: 矿 山 环 境

导 师: 杜定全 吴攀

研 究 生: 刘 鹏

中国 · 贵州 · 贵阳

2006 年 6 月

中文摘要

环境汞污染问题是全球面临的重大问题之一。贵州省矿区众多,以丹寨汞矿区、兴仁高砷煤矿区和万山汞矿区等典型矿区最具代表性,万山汞矿区是我国最大汞矿区。本论文选择这三矿区为重点研究区域,开展矿区中汞的环境地球化学研究,对于揭示矿区中汞的分布状态及其污染状况具有十分重大的意义。

本文利用化学分析原理对研究区的水体、土壤和沉积物中汞的含量分布特征进行探讨。

贵州典型矿区丹寨、兴仁和万山水体中汞的含量分别是 6.18~1540.39ppt、123.46~2136.15ppt、5.17~1885.40ppt,其中三个矿区的矿山水体中汞的平均含量分别为 158.10 ppt、294.76 ppt、712.26 ppt。它们的分布符合万山>兴仁>丹寨的特征,而河水中的分布有兴仁>万山>丹寨的特征,出现这种结果主要与水体中的化学特性、汞矿区中汞的储量、开采规模有关,同时还与汞矿停产时间有关。

贵州典型矿区丹寨、兴仁和万山土壤汞的含量分别是 0.67~20.89mg/kg、0.01~2.65mg/kg、1.1~164.61mg/kg,它们的分布符合万山>丹寨>兴仁的特征。在沉积物中汞含量的比较也是得到相同的结果,这主要与矿区的地质背景、汞矿带的分布、还与汞矿开采规模、汞矿停产时间有关。

关键词:汞,丹寨,兴仁,万山,水,土壤,沉积物

中图分类号: X142

Abstract

Environmental mercury pollution is one of several essential problems faced from the global. There are numerous minings in Guizhou, however the mercury mining area of Danzhai, the high arsenic coal area of Xingren and the mercury mining area of Wanshan are the unique and the mercury mining area of Wanshan is the famous for its largest area in our country. Three areas were choosed in my research works. It carries out the mercury in the environment for mining geochemical studies to reveal the distribution of mercury in the mining and pollution, which is of great significance.

Chemical analytical principle has been used to research on the distribution feature of mercury concentration in water, soil and sediment.

Typical minings of Danzhai, Xingren and Wanshan in Guizhou, the mercury concentration in water are 6.18~1540.39ppt, 123.46~2136.15ppt, 5.17~1885.40ppt, and the average concentration of mercury in the three mines' waters are 158.10ppt, 294.76ppt, 712.26ppt. The distribution feature of mercury concentration is that Wanshan>Xingren>Danzhai, but in the river is that Xingren> Wanshan> Danzhai. These are mainly attributed to the chemical characteristics of water, the reserves of mercury mineralization zone, the mercury mining scales, and the mine closure time.

Typical minings of Danzhai, Xingren and Wanshan in Guizhou, the mercury concentrations in soils are 0.67~20.89mg/kg, 0.01~2.65mg/kg, 1.1~164.61mg/kg, The distribution feature of mercury concentration is that Wanshan>Danzhai> Xingren, similarly in the sediments. These are mainly attributed to the mining's geological background, the distribution of mercury belt and the mercury mining scale, and the mine closure time.

Key words: mercury, Danzhai, Xingren, Wanshan, water, soil, sediment

第一章 绪论

1.1 选题依据及研究意义

汞污染是全球的环境问题。自上世纪 50 年代日本的水俣湾汞污染及 60 年代的新泻市相继发生水俣病事件后,汞这一全球污染物引起了全世界关注。以后又查明日本除上述两处外,还有阿贺野川以及海洋、江河水域都发生过严重汞污染。70 年代在伊拉克又发生用甲基汞和乙基汞杀菌剂处理的种子而发生的汞中毒事件。此外瑞典卡夫里、瓦斯特瑙克海域和鲁地维卡湖等都发生过汞污染,并进行了治理。加拿大瓦比冈——温尼伯格河水系,美国的五大湖和瓦特科河等污染和治理都相继得到报道,特别是先后于 1990 年,1992 年,1994 年,1996 年,1999 年和 2001 年分别在瑞典、美国、加拿大、德国、巴西和日本召开了六次“汞作为全球污染物国际会议(The International Conference Mercury As a Global Pollutant)”,以及 2004 年在斯洛文尼亚召开的第七次会议,并且在以后这一会议将定期召开。

自 90 年代以来,许多国家和地区都投入了大量的研究工作。在我国,尤其是在 70~80 年代,许多学者对蓟运河的汞污染特征、迁移转化规律及防治对策作了不同程度的研究工作(WHO, 1976; 中野雅夫, 1996; 冯新斌等, 1997; 王德铭, 1997; Davis 等, 1997; Milena, 1997; 翟平阳等, 1991; 吴世安, 1994; 于常荣, 1994; 唐以剑, 1984),并取得了大量成果。

人类在生产活动中,对自身所生存的环境产生了不可估量的作用和影响。人化自然的痕迹随处可见。可以说,如今在地球的每一个角落,都有着人类的足迹。从大气圈、岩石圈、水圈,到土壤圈、生物圈,无一不受到人类活动的影响。这种影响,有正面的,有负面的,众所周知,地球的整体环境质量是在持续恶化。各种人为因素造成的恶性环境污染事件,已经给人类带来了巨大的损失,威胁着人类自身的生存和发展。1953 年,在日本的水俣地区发生了甲基汞中毒事件,180 人患病,50 多人死亡。1930 年、1948 年、1958 年在比利时、美国、英国相继发生了烟尘 SO_2 所至烟雾污染,致使近万人死亡(刘汝海等, 2003)。还有酸雨、臭氧层空洞等环境问题,恶性环境破坏事件,不胜枚举。这些震惊世界的公

害事件，象恶梦一样惊醒了人们。工业环境污染的恶果以及其它一些环境问题，引起了人们的普遍关注。1972年6月，联合国召开了“人类环境会议”，通过了《联合国人类环境会议宣言》，1992年，举行了“联合国环境与发展大会”，旨在推动人类环境保护事业的发展，为子孙后代造福。因此，如何保护和改善我们人类赖以生存的自然环境，保护地球，成为迫切需要研究和解决的问题。本论文是在进行了大量的考察与调研的基础上，针对人类活动中对环境影响最直接、最具破坏性的矿山开发利用所造成的环境污染问题进行研究。

本课题力图从研究汞的变化入手，分析汞在水体、沉积物和土壤的时空分布特征，同时对贵州省典型矿区环境中汞的污染进行对比研究，探讨汞的迁移变化规律。因而课题成果不仅能丰富对汞的理论研究，而且对汞污染的治理具有指导意义。

1.1.1 国内外研究现状及水平

中国科学院地球化学研究所对汞的研究可以说是走在国内前列。如对汞存在的形态的研究表明，人为汞污染和地质作用都会造成土壤的汞富集（冯新斌等，1996）。对于微量汞的测定利用两次金汞齐的预富集方法与原子荧光法结合的技术，建立了天然水超痕量不同形态汞的准确分析方法，可以检测出天然水体中汞的含量仅为 ng/L 级（阎海鱼等，2003）。汞在土壤和沉积物中的分布受到汞形态的影响（Feng xinbin 等，1997）。汞污染程度与汞污染源的距離有关，离污染源越远所受污染程度越小（Horvat 等，2003）。

国内其他学者对汞污染研究也取得了一定的成果，如惠春法等（1995）对某药厂污染前后的周边环境进行了研究表明：土壤、蔬菜、鱼、地表水中汞残留超过正常范围。随着污染源的减少或停止排放后，由于土壤的物理、化学以及生物作用，汞污染范围缩小，危害程度减轻。从汞的迁移特征来看，汞污染土壤后，有的被土壤吸附，有的变成难溶解的盐类，长期保存在土壤中，消除汞污染是比较困难。

国外学者对汞做了大量的研究工作，尤其对汞污染矿区的研究取得了丰富的成果。如对河流沉积物的研究、汞的生物可利用性和汞的形态进行了研究（Claudio 等，2003）。有研究者对澳大利亚某一金矿停产 100 年的研究表明：汞在大气、土壤和水体之间的交换通量与季节性有关，夏天交换量大，而冬天交

换量少,这主要是与温度有关(Fang 等, 2004; Johnson 等, 1980)。地表水中汞含量与时间有关,热的季节含量高。沉积物表面水比沉积物含量高。矿区停产遗留的污染物会持续很长时间。沉积物汞含量与深度有关,顶层的汞含量比较高(Churchill 等, 2004)。

1.1.2 研究目标及意义

汞污染对环境构成极大的危害,自日本发生汞中毒事件以来汞污染就引起人们的重视。国内外对汞的研究取得了重大成果,由于受时间的限制国内对矿山停产以后汞污染的变化了解不多。本文在前人的基础上对万山汞矿区、丹寨汞矿区、兴仁高砷煤区典型矿区的再次研究,为以后的科研提供参考数据,同时对汞污染的治理提供科学依据。万山是国内最大的汞工业生产基地,曾因汞资源的储量和汞产量分别列亚洲之首和世界第三,而被誉为中国“汞都”。由于汞矿“三废”几乎全部直接排放于自然环境中,日积月累,对生态环境造成了严重的损坏,留下了难以治愈的遗患。

据统计,贵州万山汞矿自 1950 年建成投产至 1995 年 45 年间,累计生产汞 3.2 万吨。在此期间,11 个生产单位共排放含汞烟尘废气 202 亿 m^3 ,含汞废水 5192 万 t,炼汞炉渣 947 万 t,采矿废石 263 万 t。其“三废”之一废气排放含汞浓度 109~304 mg/m^3 ,废水含汞 0.09~11.86 mg/L ,废渣含汞 0.5~1.35 mg/kg ,平均分别超标 5449 倍、236 倍和 214.5 倍,通过“三废”形式排放到自然环境中的金属汞含量至少达 250t,对环境所造成的汞污染的严重性是可想而知的。境内炼汞炉渣和坑道废石堆积如山,且点多面广,又基本没有任何维护措施,自然堆弃于境内河流源头的沟谷间。每遇大雨或暴雨,使得大量的含汞废水、炉渣、废石进入河道,污染水源,抬高河床,使河水无法灌溉农田(张梁, 2004)。

针对以上存在的问题,笔者对引起研究区环境污染的有毒元素 Hg 进行了相关的研究。研究了其在典型矿区中水体、土壤和沉积物中的总量分布特征,并应用于实际问题的解决——从 Hg 的环境地球化学方面入手,研究当地汞元素的污染及迁移机理,为矿区汞中毒的预防及治理提供了依据。

1.2 研究方法的内容

论文应用环境地球化学、土壤环境地球化学、化学分析的主要原理对贵州省

典型矿区：丹寨汞矿区、兴仁高砷煤矿区和万山汞矿区汞的环境现状进行研究。首先对采自矿区的样品进行了化学分析以确定汞的总含量，这是衡量矿区污染程度的一个重要指标。在进行矿区污染研究时，汞的总量是一个重要的参数。样品中汞的含量越高，尾矿、矿渣潜在的环境影响就越大。同时对这几个研究区的其它环境要素进行对比研究。

1.3 工作量

本论文是在继前人工作的基础上，对贵州省丹寨汞矿区、兴仁高砷煤矿区和万山汞矿区的重金属毒害元素汞进行研究，于 2005 年 4 月——5 月进入黔西南，对该地区进行了比较全面的野外调查。同时收集了该地区的详细资料，并对资料进行了综合整理、分析、归类，取得了对该地区资源、环境的进一步认识。

本论文主要进行和完成了以下工作：

1、收集资料

2003 年 9 月至 2004 年 12 月，收集了大量有关的学科资料，包括元素地球化学、环境地球化学、土壤学、环境土壤学、环境化学等学科以及期刊杂志资料，进行了筛选和整理。

2、野外调研

2005 年 5 月，对丹寨汞矿区进行采样，共采集 13 个水样、6 个土壤样品和 1 个沉积物样。

2005 年 4 月份对兴仁矿区进行采样，共采集 59 个水样、52 个土壤样品和 22 个沉积物样。

3、实验室工作

于 2005 年 4 月至 6 月，历时共 2 个月左右进行实验室的工作。运用 AFS-230E 型双道原子荧光光度计、ICS-90 型离子色谱仪、ICP-OES 等仪器对采集的样品进行分析，所获数据共 455 个，绘制图件 18 个，表格 16 个。

第二章 矿区环境背景

2.1 自然环境

2.1.1 地形、地理概况及气候

贵州省地处北纬 $24^{\circ} 30' \sim 29^{\circ} 13'$ 、东经 $103^{\circ} 31' \sim 109^{\circ} 30'$ 之间，位于云贵高原东面的梯级状斜坡地带，平均海拔 1,000 米，西部最高处海拔 2,900 米，东部最低处 137 米，是我国南方隆起于四川盆地和广西丘陵之间的一个亚热带岩溶化高原，地形变化大、类型多、环境独特、自然条件复杂，区域内部差异明显。在 17.6 万平方公里的总面积中，山地和丘陵占 97%，是一个典型的多山省份。特别的山区环境，蕴育着丰富的自然资源。



图 2—1 贵州省汞矿分布图（贵州区域环境预测，1985）

汞是贵州省主要的环境污染元素。汞以金属汞、蒸气汞、无机及有机汞化合物等形式存在，主要包括汞矿化带及其用汞厂的土壤、水体、大气及生物中的汞污染，如丹寨、万山汞矿化带中土壤、水体、空气都出现自然汞异常。贵州省汞矿床主要分布如图 2—1，最主要是在黔东南、黔南，其次是黔中、黔西南。

矿石平均含汞量 0.1~0.5%，通常在 0.08~0.20% 左右。其中，最高是丹寨 0.3~0.6%，黄平纸房 0.413%；其次是万山 0.248%，务川 0.09~0.38%，铜仁大碛喇 0.15~0.16%，五〇四矿区 0.15%；最低是松桃水银厂 0.10~0.13%。主要矿石类型为碳酸盐型，选冶性能良好。汞在地壳中常以辰砂（HgS），次为自然汞辰砂（Hg）的形式存在于以寒武纪为主的基岩及以汞矿产为主的一些矿物中。尤以黔东南东北地区含量最高，在高值带内为 1ppm 以上，黔南其次，黔西北最低，常常低于 0.1ppm。

在外生矿物中，含汞量偏高的有磷块岩 0.981 ppm，黄铁矿 0.543 ppm，其次是煤、铝土矿、菱铁矿、油页岩及石膏等在 0.08 ppm 左右。偏低的有赤铁矿、含铜粘土 0.03~0.04 ppm。

在内生矿物中，一般含汞量都高于沉积矿物。其中，最高的是辉锑矿 600ppm，其次是雄黄 379ppm；最低是重晶石、萤石及热液菱铁矿 0.03ppm 左右；钨锡矿、铅锌矿及其铁帽 0.23ppm~34.05ppm。

（1）丹寨汞矿区

丹寨汞矿区位于贵州省黔东南苗族侗族自治州丹寨县东南方向，距丹寨县城 12km，距贵阳市 230km，地理坐标：东经 107° 58'、北纬 26° 09' 左右。地势东北高、西南低。最高点在排调镇牛角山，海拔 1701 米，最低点在南部排调河出县境处，海拔 389 米。河流分属珠江流域和长江流域。主要河流有都柳江及其支流排调河、乌滩河、党早河，清水江及支流摆泥河、乌龟河、乌溪河。植被属亚热带常绿阔叶林带，黔中灰岩山原常绿栎林类、山茶类、阔叶林、油桐等。粮食经济作物有水稻、小麦、薯类、烤烟、茶叶、油菜、花生等。矿产资源有金、汞、煤、铜、铅、锌等。

丹寨汞矿矿田，矿产地 11 处，求获金属储量 1.4 万吨，保有储量 0.08 万吨。属低温地下水热液综合型矿床。丹寨汞矿是产于碳酸盐岩地层中以汞为主伴生金的浅成低温层控矿床。汞矿开采中的粉尘、汞蒸汽、噪声、汞在生产中排放的废渣、废水和废气等对环境的污染。汞矿分布在两岸山坡上，冶炼厂车间位于峡谷河岸至半坡。1952 年建成投产，年产汞量约 80t，1985 年停产。乌水河是流经该区域内的主要河流，河宽约 3~10m，深 0.5~4m。乌水河是为该区提供灌溉用水、生活用水的主要水源，且河水情况复杂，既有从矿碛流下的水汇入，又有其

它支流的溪水汇入。

(2) 兴仁高砷煤矿区

兴仁高砷煤矿区位于贵州省西南部，黔西南自治州中部，东邻贞丰县，西接普安县，南抵兴义县、安龙县，北靠晴隆县、关岭布依族苗族自治县。地理坐标：东经 $104^{\circ} 54' \sim 105^{\circ} 34'$ ，北纬 $25^{\circ} 16' \sim 25^{\circ} 48'$ 。隶属黔西南自治州。境内溶蚀侵蚀地貌占优势。境内碳酸盐类岩层出露面积较大，约占全县面积的 67.6%，非碳酸盐类岩层只占 32.4%。地势西高东低。最高点在西南部龙场大坡，海拔 2014 米，最低点在北盘江九盘乡出县境处，海拔 505 米。属亚热带温暖湿润季风气候。降水丰富，干湿季较明显。年平均气温 15.8°C ，年平均降水量 1320.5 毫米。河流属珠江流域南、北盘江水系。主要河流有北盘江及其支流沙麻河、泥浆河、马路河、马别河等。属贵州高原向云南高原过渡的植被带，局部残存着常绿栎林。主要树种有青冈栎、细叶青冈、黄杞、女贞、多脉青冈栎、包石栎、松、杉、油菜、油桐等。粮食、经济作物有水稻、玉米、小麦、薯类、荞麦、油菜、花生、烤烟、茶叶、魔芋、苡仁米、麻芭蕉芋等。矿产资源有煤、金、锰、钾等。

本区属低温热液矿床 Sb、As、Hg 等伴生矿物分布比较广泛（贵州省地质矿产局，1987；中国矿床编委会，1989）。煤中低温热液岩脉中含汞量明显高于煤中。低温热液方解石中汞含量是煤中汞含量的 65 倍以上，低温热液黄铁矿中汞含量是煤中汞含量 120 倍左右。因此，在黔西南地区的低温热液是部分煤中汞的最主要来源。

(3) 万山汞矿区

万山汞矿区位于贵州省东部边缘，地理坐标：东经 $109^{\circ} 07' \sim 109^{\circ} 24'$ ，北纬 $27^{\circ} 24' \sim 27^{\circ} 38'$ 。西与玉屏县邻，北与铜仁市相接，东南与湖南省接壤，铜仁地区东南部，隶属铜仁地区。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。最高点在下溪乡与湖南芷江交界处的米公山，海拔 1149 米，最低点在下溪河出境处，海拔 270 米。属中亚热带季风湿润气候区。气候温和，湿润多雨。冬有严寒，夏无酷暑，年平均气温 13.3°C ，年平均降水量为 1376 毫米。属中亚热带常绿阔叶林亚带区。主要树种有甜槠、石栎、木荷、木莲、水青冈、枫香、槭树、白杨、松、杉、樟木、油桐、油菜等。粮食经济作物有水稻、玉米、小麦、豆类、

红薯、马铃薯、花生、油菜、甘蔗、麻类及中药材等。矿产资源主要有汞矿。汞矿化地质层位多，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4万吨。汞矿主要为辰砂、黑辰砂、自然汞、辉硒汞矿等，共生矿物为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、雄黄、雌黄等矿物。此外还有钾磷矿、石英、陶瓷土等。

万山汞矿是中国最大的汞矿，矿石主要为辰砂，围岩为寒武系白云岩、灰岩及砂岩，矿石的提炼是采用高温焙烧并冷凝收集汞，焙烧后的炉渣以及废石堆放在几个山谷中，没有得到适当的处置，炉渣及其渗滤水均含汞高，尾渣堆由于含有 CaCO_3 和 CaO ，在风化作用下不仅释放汞，同时也形成碱性水。

万山地区的地层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。

2.2 当地社会、经济发展状况

贵州经济建设的起点低，基础差。据资料报道，贵州经济的发展经历了曲折的过程，总的发展速度低于全国的平均水平。解放前的贵州，经济发展十分缓慢，基本上是自给自足的山区农业经济，农业人口高达91.7%，农业经营十分粗放，生产力水平低下。工业企业很少，商品经济不发达。解放后，特别是改革开放以后，国民经济有很大发展，人民生活有了明显提高。

(1) 丹寨汞矿区

近年来，丹寨县委、县政府抓住国家实施西部大开发战略和省长工作联系点的机遇和优势，带领全县各族人民发展经济、艰苦奋斗、扎实工作，使全县经济和社会各项事业有了较快发展。围绕建设小康社会目标，坚持走可持续发展之路，坚持用抓工业的思路抓农业，以农业产业化为突破口，依托农业综合开发，采取“市场牵龙头、龙头带基地、基地连农户”的模式，初步形成了肉牛、茶叶、优质大米、中药材、脱水蔬菜等五大特色支柱产业，农业经济呈现出较好的增长势头。与此同时，按照非均衡发展战略，认真抓好“54321”工程向“5个5”工程的实施，即2005年到2010年，基础母牛存栏5万头向出栏5万头优质肉牛转变、

优质米种植 4 万亩向 5 万亩转变、稻田养鱼 3 万亩向 5 万亩转变、茶叶种植 2 万亩向 5 万亩转变、烤烟种植 1 万亩向中药材种植 5 万亩转变；大力发展旅游业和第三产业，把资源优势转化为经济优势，加强保护和科学管理，合理开发利用；加大以交通为重点的基础设施建设力度，构建丹寨“一纵一横两循环四连线”交通主骨架，打通北上和南下出口通道，搞好大流通，促进大发展；加快小城镇建设步伐，完善城镇和市政设施，改善环境条件，发挥辐射带动功能，促进周边区域经济中心的形成。2003 年，全县 GDP 为 29356 万元，工农业总产值 32999 万元，财政收入 2066 万元，农民人均纯收入 1390 元。

（2）兴仁高碑煤区

改革开放以后，全县经济总量逐年增强，综合实力不断迈上新台阶，2005 年全县 GDP 完成 15.02 亿元，比上年增长 18.3%，比“九五”期末翻了一番，年均增长 19.2%；三种产业结构由“一二三”向“二三一”转变，全县经济步入快速增长时期，财政总收入完成 2.02 亿元，比上年净增 7500 万元，增长 59.2%，比 2000 年翻了 1.8 倍，财政总收入在黔西南州的排名由第三位跃居第二位。

（3）万山汞矿区

县城是全区的政治、经济、文化中心，以发展商贸业、休闲旅游业为主的生态园林小城镇。万山特区是我国最早成立的县级行政特区，国土总面积 338 平方公里。万山特区是为贵州汞矿服务而建立的县级特区，贵州汞矿即将闭坑，“资源挖空了，贫穷留下来”，是一个极度贫困的县，但贫困县又因名称“特区”、“矿区”而得不到扶贫；特区又得不到“特区”的优惠政策。1990 年以前，汞矿每年的工商矿税占特区工商各税总收入的 55%以上，最高年份达 88.1%，是特区名副其实的财源支柱。实行分税制，核定特区增消两税基数为 235.5 万元，其中汞矿占 67.3%。1999 年分文未缴，现已累计欠缴国地两税 800 万元以上。万山特区人均财力仅有 93 元。特区政府不得不牺牲发展保生存，挪用专款发工资，陷入“先保吃饭——财政收入锐减——为保吃饭——财政收入进一步减少”的恶性循环。

第三章 环境样品采集及实验分析测试方法

3.1 样品的采集

2005 年 5 月份,对丹寨汞矿区进行采样,共采集 13 个水样、6 个土壤样品和 1 个沉积物样。采样点位置及分布见图 3—2;

2005 年 4 月份,对兴仁矿区进行采样,共采集 59 个水样(其中矿山水 26 个,地下水 10 个,河水 23 个)、50 个土壤样品和 22 个沉积物样。采样点位置及分布见图 3—3、图 3—4;

万山汞矿区样品数据引用吴攀(2002)。采样点位置及分布见图 3—5。

3.1.1 水样品的采集

矿区进行水样的采集,共涉及河流水、井水、矿硐水、溪流水等不同水体。采样之前,先准备好采样所用容器,并洗涤干净。采集表层水样,用塑料瓶采取。首先用洗涤剂将瓶洗净,然后经自来水冲洗,接着放在硝酸(1:1)浸泡 24 小时以上,再用蒸馏水洗净。在采样时还需用所采集水样洗涤容器三次。

对自来水管中水样的采集,应先放水几分钟,使积留在水管中的杂质及陈旧水排除后再接取。采集井水、矿硐水、溪流水时,于 24 小时内用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,过滤后的水样用于分析汞、阳离子的加硝酸使其 $\text{pH}<2$ 为防止沉淀和吸附,并且抑制生化反应,用于分析阴离子的不加酸,用于分析重金属的加盐酸使其 $\text{pH}<2$ 为防止沉淀和吸附,并且抑制生化反应。现场测定易变化的参数: pH 、 Do 、 Ec 。

(1) 丹寨汞矿区水样采集,沿乌水河两旁设置多处采样点,采样点分布如图 3—2。总共设置 13 处采样点,样品登记、水样特征见表 3.1。

(2) 黔西南兴仁高砷煤矿区,首先要对所采样区域、样品的数量、环境样品的浓度和种类、分析方法等有一定的了解,在布置样点时考虑采样点的代表性,分别对兴仁县高硬田——王家寨——潘家庄——长耳营和沿大桥河等典型地区进行了水的采集,采样点分布如图 3—3。共采集了水样 59 个。样品登记、水样特征见表 3.2。

表3.1丹寨水样品的特征

样品号	水样类型	采样地点	采样深度(cm)	水样外观	温度(℃)	pH	Ec(μs/cm)	Do	备注
S1	河水	排亭桥上游	5	清澈	21.2	8.35	419	8.95	与取 T1 同处
S2	小溪水	排和寨以上 400 米	5	清澈	21.3	8.4	286	8.49	与取 T2 同处
S3	矿洞水	永红碛口	5	清澈	17.2	8.1	542	8.84	有从乌水河来的水
S4	矿洞水	永红碛口向南 80 米	5	清澈	19.5	8.1	595	8.92	矿坑水 (即将开采)
S5	湖水	永红碛以下 500 米	5	清澈	29.5	9.42	313	7.64	三废治理 (湖水、矿渣淋滤)
S6	溪水	干改大寨以下 400 米	5	清澈	20.5	8.46	407	7.92	离最近下游的矿碛 40 米
S7	矿洞水	广平碛以上 300 米	3	清澈	15.3	8.4	655	9.05	由 25cm 宽的小沟流向小溪
S8	溪水	广平碛以上 290 米	5	清澈	18.9	8.51	502	8.51	该溪水以下 400 米被矿渣覆盖
S9	溪水	广平碛附近	5	清澈	16.7	8.14	502	7.96	接 S8 的出水口水口矿渣淋滤
S10	井水	水家湾寨一居民家水井		清澈	20.9	7.94	365	7.74	从塑料管里取水见游动的小虫
S11	河水	水家寨出口处的乌水河	5	清澈	27.4	8.58	399	8.84	和上游 100 米处正在开采矿
S12	河水	汞矿过河大坝	5	清澈	26.5	8.55	408	7.85	下面 5 米处岸边有矿渣
S13	河水	汞矿居民区上游一桥下	5	清澈	26.6	8.34	419		无矿区

表3.2兴仁水样品的特征

样品编号	采样地	温度/℃	DO	pH	电导率	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Fe	Mn
XRS1▲	马乃哲	17.5	7.39	3.02	3120	2.52	4.33	361.80	115.66	0.42	0.24	2169.83	104.27	108.50	19.49
XRS2▲	小尖山	16.5	4.20	2.69	4010	2.31	2.82	326.48	75.35	0.27	0.73	3294.24	180.43	742.05	13.87
XRS3▲	大尖山	19.0	6.36	3.12	1783	4.26	22.92	187.77	67.14	1.43	0.37	983.02	5.86	101.66	7.34
XRS4▲	崩土山	19.4	5.93	2.84	2340	4.90	36.84	210.19	68.34	1.13	0.64	1356.61	14.70	139.19	6.81
XRS5★	高武	17.5	7.89	8.11	285	1.92	5.87	56.80	4.65	1.12	4.14	10.52	2.45	0.09	1.91
XRS6▲	马乃屯	18.7	6.82	2.81	2130	4.92	26.52	198.53	69.80	0.97	0.39	1346.55	25.26	91.64	8.38
XRS7★	四哈	14.5	4.15	6.04	710	30.03	28.61	73.21	26.71	20.99	46.30	300.78	0.02	0.03	0.01
XRS8▲	王家寨	16.7	7.52	3.05	1752	8.07	60.31	183.53	58.25	4.65	0.17	1087.13	19.63	36.34	7.87
XRS9▲	王家寨	17.6	7.83	3.28	1584	5.22	53.24	193.76	57.34	3.08	0.66	984.32	12.66	9.54	6.70
XRS10▲	王家寨	17.2	8.08	3.35	1468	4.68	42.96	182.05	51.88	3.00	1.17	934.68	9.39	3.39	6.41
XRS11▲	猪场坝	18.8	7.62	3.52	1997	6.69	50.16	171.26	47.75	1.95	1.33	1556.63	31.50	2.51	13.91
XRS12▲	猪场坝	16.5	7.61	2.95	1674	4.98	15.60	112.44	33.34	1.62	0.41	1085.07	47.36	22.93	6.20
XRS13▲	冬瓜树	15.9	6.87	3.20	1126	5.10	32.81	76.97	27.01	2.78	2.11	672.00	20.97	32.65	3.83
XRS14▲	冬瓜树	16.7	7.47	3.70	1008	4.60	11.34	104.89	31.56	1.05	1.49	666.08	8.33	4.30	5.44
XRS15■	高粱地	16.7	7.25	5.86	842	3.29	11.54	100.01	29.74	1.50	5.25	567.27	0.18	0.22	3.97
XRS16★	阴河洞	17.9	2.64	6.90	714	1.77	6.80	97.36	19.99	2.21	3.86	255.46	0.02	0.05	0.00
XRS17★	坎勒屯	16.4	3.67	7.15	601	2.26	3.68	73.77	28.91	5.49	19.37	37.80	0.00	0.02	0.01
XRS18★	大龙滩	17.9	3.61	7.16	503	1.59	4.98	75.15	15.67	1.71	8.30	103.89	0.01	0.01	0.00
XRS19■	大新寨	15.7	9.39	7.51	442	0.88	1.21	67.85	20.99	0.97	14.72	18.12	0.05	0.03	0.01
XRS20■	弥乃屯	16.4	3.48	7.09	740	8.60	15.15	93.18	23.77	26.51	39.90	126.26	0.01	0.01	0.02
XRS21■	向家冲	14.6	5.34	7.04	125	0.87	5.27	27.14	3.59	0.52	2.72	11.78	0.01	0.02	0.00
XRS22■	潘家庄	17.1	3.30	7.19	373	1.89	5.76	58.71	16.93	4.10	9.80	31.05	0.05	0.02	0.00
XRS23■	大莲下	18.7	8.90	8.21	262	1.18	4.77	50.19	8.68	1.65	6.56	16.43	0.03	0.02	0.00
XRS24■	古腾	19.9	10.9	8.44	508	2.46	8.09	71.82	20.28	2.26	5.09	207.12	0.04	0.04	0.01
XRS25▲	团坡	16.4	8.59	5.06	783	3.33	26.67	89.90	22.73	3.97	3.04	1986.32	2.88	13.11	3.44
XRS26▲	陈家寨	14.8	8.29	5.08	629	3.65	15.61	78.05	22.99	1.98	2.83	976.05	2.75	1.94	1.57
XRS27▲	三道沟	13.2	8.96	3.43	1280	2.36	24.57	100.55	33.75	2.73	2.76	448.16	19.36	5.78	8.82
XRS28▲	下厂	14.9	7.77	3.10	2230	5.04	57.71	141.78	7.05	3.22	3.23	549.36	4.70	6.55	13.63
XRS29★	下厂	16.0	8.17	7.08	604	1.60	8.47	74.61	26.13	1.62	3.12	381.95	0.06	0.01	0.00
XRS30▲	下厂	15.7	7.63	3.30	1632	4.65	85.72	131.17	41.14	3.53	3.87	1947.85	0.03	0.10	5.52

样品编号	采样地	温度/℃	DO	pH	电导率	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Fe	Mn
XRS31▲	陈家湾	17.3	7.79	3.33	1391	2.64	25.34	100.03	31.80	3.40	3.66	998.49	23.66	131.81	9.78
XRS32▲	三道沟	15.2	8.45	5.22	1039	2.94	26.26	118.52	38.44	2.25	1.45	855.55	18.98	15.36	7.45
XRS33▲	冬瓜林	18.3	7.64	3.30	1295	3.00	26.42	102.05	31.90	3.50	7.92	940.42	1.29	4.77	2.61
XRS34★	电下组	17.4	8.45	6.77	305	1.58	3.34	47.65	11.55	1.76	2.97	158.41	0.01	0.01	0.03
XRS35★	冬瓜林	15.7	7.25	7.50	169	0.92	2.29	34.11	5.00	0.95	5.28	19.16	0.01	0.00	0.00
XRS36■	梅子冲	20.1	6.91	7.97	192	1.90	6.11	39.85	3.85	1.80	0.13	12.92	0.03	0.02	0.00
XRS37■	茅草坪	22.5	8.33	8.24	261	1.72	8.19	42.63	7.45	1.49	2.07	126.21	0.16	0.01	0.01
XRS38▲	龙场	22.1	6.79	5.40	808	3.37	17.25	101.14	24.50	2.08	1.81	597.26	18.24	12.07	7.23
XRS39▲	石人山	13.7	9.53	3.56	983	2.87	18.42	96.60	26.28	1.96	1.78	686.83	0.55	2.85	2.33
XRS40■	吴家冲	14.9	8.24	7.89	158	0.83	2.12	35.95	2.48	0.33	5.28	2.44	0.06	0.04	0.01
XRS41▲	冬瓜林	17.5	8.50	3.28	1138	2.76	17.04	87.67	27.04	1.60	2.64	765.73	9.46	7.32	3.49
XRS42■	方家营	17.9	6.26	6.54	831	3.13	23.17	102.35	24.63	1.84	1.66	621.07	0.02	1.00	2.15
XRS43■	蚂蚁寨	24.3	3.25	7.44	667	2.82	10.98	82.58	26.91	1.99	2.19	289.06	0.05	0.02	0.41
XRS44▲	大洞口	29.4	6.59	3.31	952	2.79	7.42	93.72	26.10	1.20	1.80	642.58	12.59	27.02	4.56
XRS45★	大洞口	27.7	7.54	8.31	199	1.36	4.59	37.05	4.93	1.11	2.30	26.69	0.01	0.02	0.00
XRS46■	大洞口	29.3	6.13	7.15	454	1.96	5.22	62.24	14.68	1.15	2.21	221.68	0.04	0.02	0.91
XRS47■	法泥	20.6	9.21	8.67	193	1.07	4.30	34.94	4.77	1.13	1.04	25.08	0.05	0.01	0.01
XRS48▲	马老黑	24.9	7.57	2.97	1216	2.74	5.64	93.69	24.59	1.19	0.79	739.75	3.83	2.65	2.25
XRS49▲	垮山	22.7	8.55	4.36	829	2.71	5.68	96.06	27.61	1.44	2.93	623.21	6.73	8.30	3.26
XRS50■	小尖山	16.2	9.74	8.16	463	1.64	5.22	62.51	18.27	2.03	3.70	130.12	0.01	0.02	0.00
XRS51★	鸭桥水	17.8	7.24	7.88	613	2.72	10.59	80.48	19.98	1.44	3.76	106.24	0.02	0.02	0.00
XRS52■	纯寨	22.4	7.51	7.74	762	11.87	29.32	79.87	24.89	27.76	14.87	170.52	0.04	0.02	0.06
XRS53■	纯寨	17.9	10.2	7.60	483	1.62	4.36	67.97	15.63	1.82	5.81	141.40	0.03	0.01	0.01
XRS54■	纯寨	18.6	9.65	7.94	540	3.56	9.57	70.36	17.84	6.56	4.66	148.24	0.02	0.02	0.03
XRS55■	大河桥	19.5	8.60	7.90	530	3.61	9.37	70.02	18.25	6.78	7.84	149.65	0.02	0.01	0.03
XRS56■	大巴格	19.7	7.64	7.90	526	3.30	8.32	68.91	18.62	6.04	7.50	138.92	0.02	0.01	0.01
XRS57■	下本桥	18.8	9.12	7.99	525	3.19	7.84	68.32	18.94	5.74	4.47	143.34	0.02	0.01	0.00
XRS58■	山家寨	20.6	12.1	8.34	496	3.10	7.34	63.87	19.13	6.04	6.22	148.35	0.02	0.01	0.00
XRS59■	海马口	22.1	7.48	8.18	507	3.47	7.85	69.68	19.91	5.61	7.37	157.26	0.06	0.07	0.02

注：▲表示矿山水、★表示地下水、■表示河水，所有离子项目单位为mg/L，电导率单位μs/cm

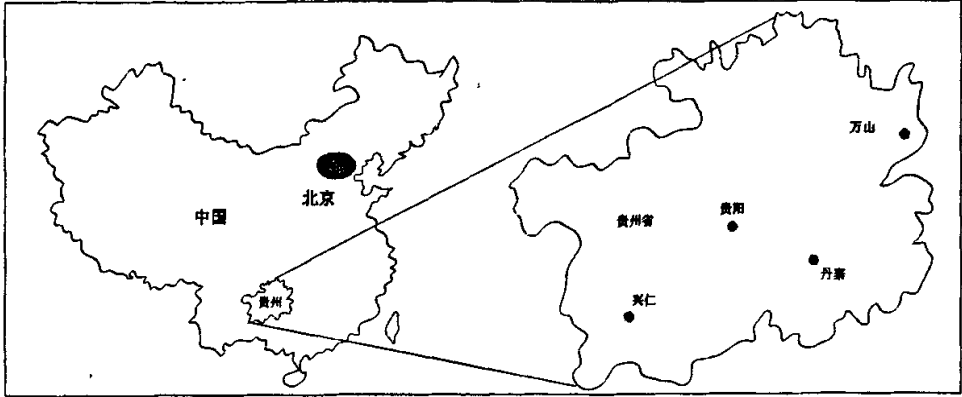
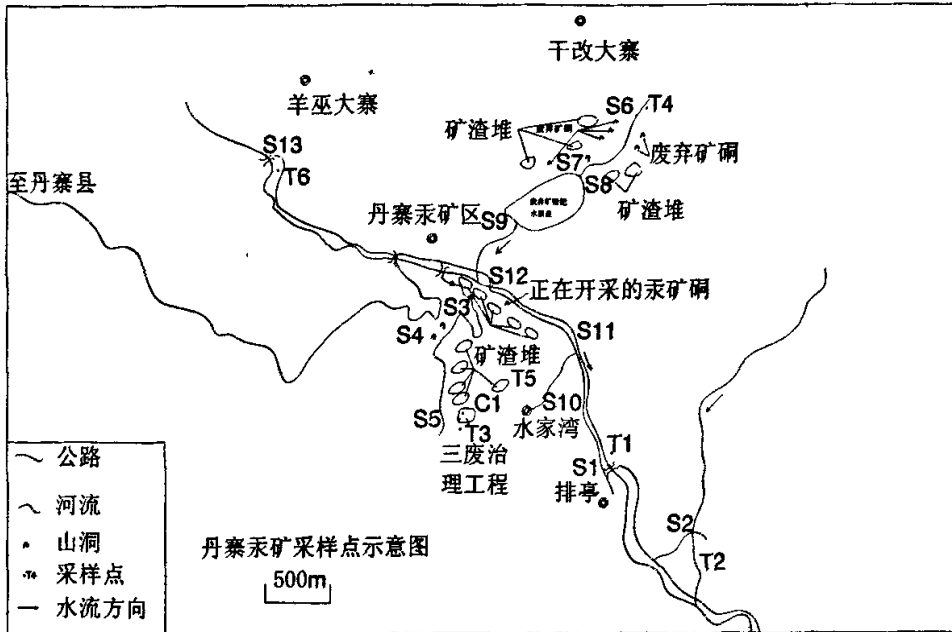


图 3—1 贵州典型矿区示意图



注: S与废水中汞水
T: 土壤
C: 沉积物

图 3—2 丹寨汞矿采样点示意图

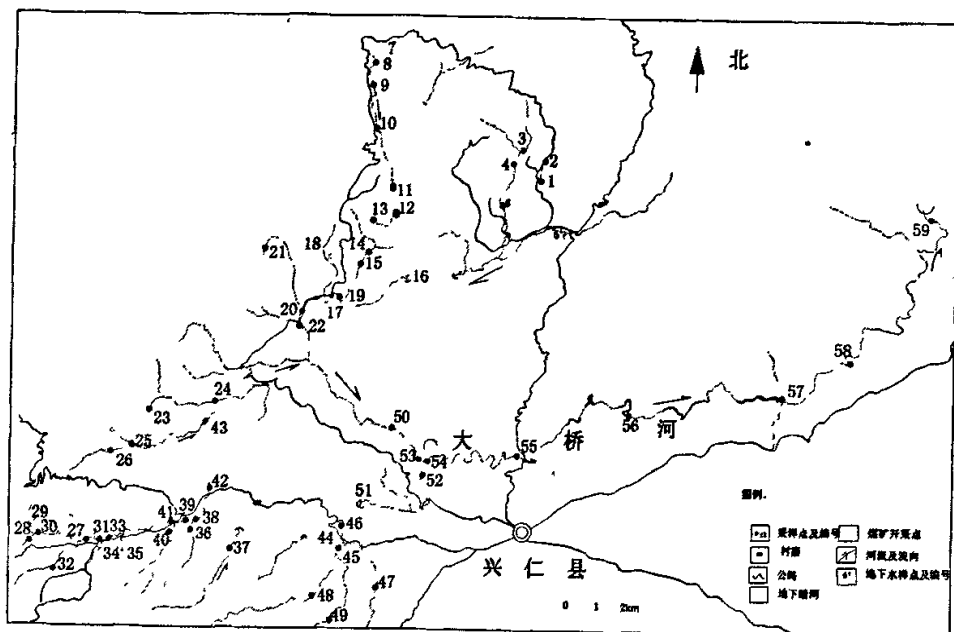


图 3—3 兴仁县高砷煤矿区水样采样位置与分布图

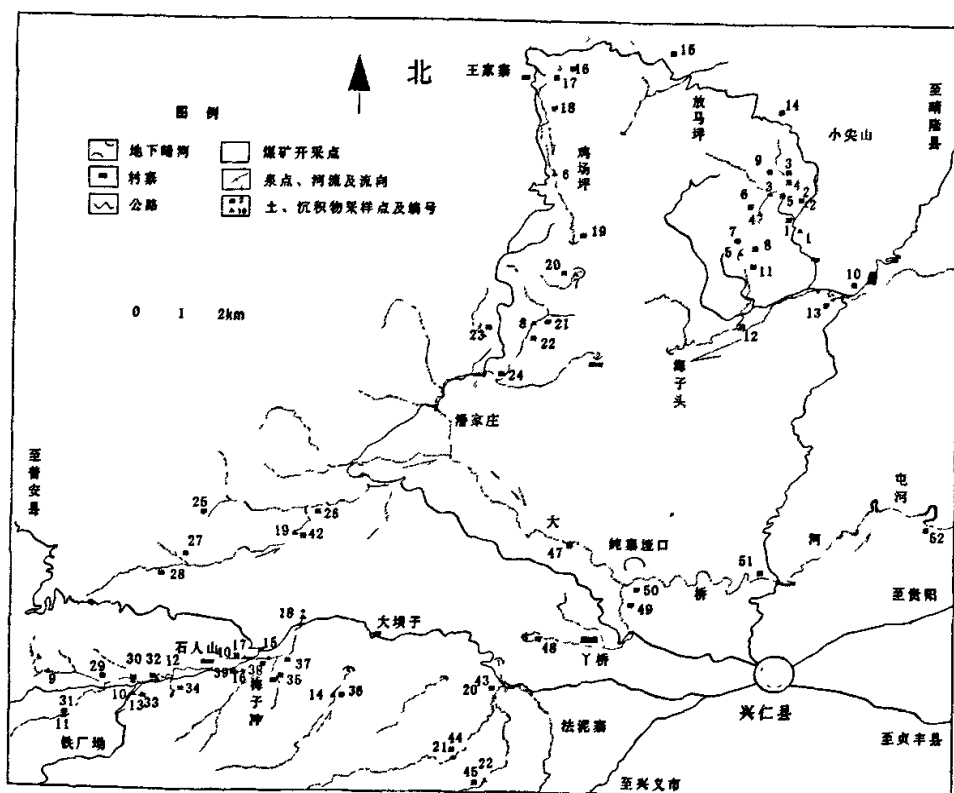


图3—4 兴仁县高砷煤矿区土壤与沉积物采样位置与分布图

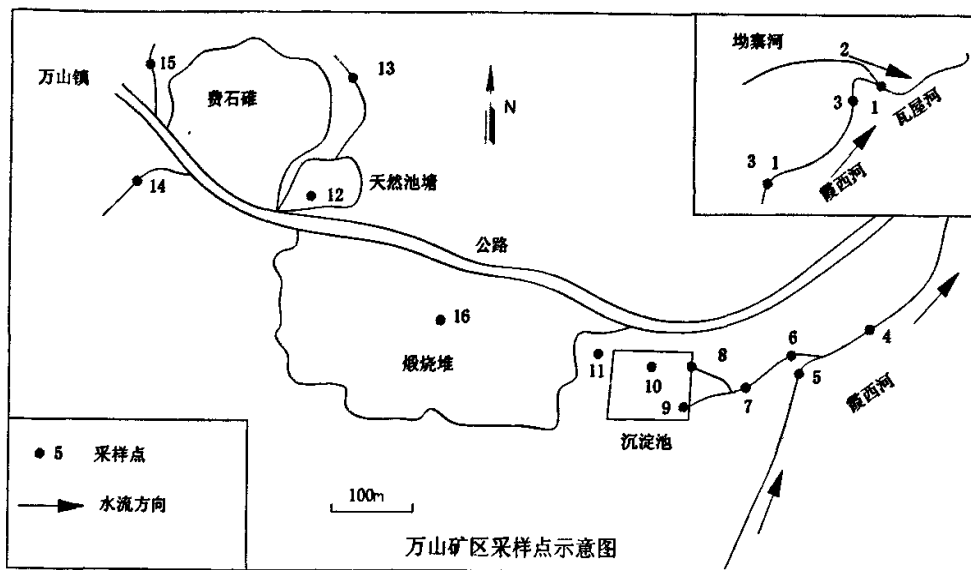


图 3—5 万山汞矿区采样点示意图

3.1.2 土壤、沉积物样品的采集

土壤是独立的、复杂的、生物滋生的地球外壳，亦称土壤圈。它是岩石圈经过生物圈、大气圈和水圈长期和深刻的综合影响而形成的。土壤在陆地生态系统中处于各环境要素紧密交接的地带，是连接各环境要素的枢纽，也是结合无机界和生物界的中心环节。因此，土壤生态系统是控制陆地生态系统的中央枢纽，是所有环境要素中物质和能量迁移转化最为复杂和活跃的场所，而且，由于土壤和植物密切联系，构成陆地生态系统的核心，使土壤成为陆地生物食物链的首端。

对本文所要研究的区域，土壤是一个极为重要的环境因素和研究对象。为保证研究结果的正确性和代表性，必须重视对土壤样品的采集。对该地区土壤样品的取样，主要考虑其样品的代表性和实验室分析测试项目的需要，采取放射状蛇形布点法进行取样。

土壤样品的采集，在选定的各采样点用塑料勺子挖取 1kg 左右的土壤装入干净的塑料袋中，放入一张标明采样日期、采样地点、样品编号、采样人等信息的标签，外面贴上同样内容的一张标签，包扎封存好。

(1) 丹寨汞矿区共采 7 个土壤样品、1 个沉积物样采集点（图 3—2）。土壤特性见表 3.2。

3.3 丹寨汞矿区土壤样品特征

序号	样品名称	采样地点	备注
T1	稻田土	排亭桥上游	用乌水河里的水灌溉
T2	荒地土	排和寨以上 400 米	山腰在开采黄金
T3	麦田土	湖下游的麦田	小麦田在 S5 附近
C1	沉积物	湖里	S5 同一处
T4	山地土	干改大寨附近	山上在开采黄金与 S6 同处
T5	稻田土	水家湾寨	与 S10 同处
T6	麦田土	乌水河上游	与 S13 同处

(2) 兴仁高砷煤矿区，共采集土壤50个样品和沉积物22个样品。采样点布置如图3—3。土壤样品特征见表3.4。

表3.4 兴仁高砷煤矿区土壤样品特征

序号	采样地点	样点特征	序号	采样地点	样点特征
XRT1	马乃营	水稻田	XRT26	小麦田	旱地
XRT2	小尖山公路旁	水稻田	XRT27	大洼	水稻田
XRT3	高硬田	旱地	XRT28	陈家寨	旱地
XRT4	高硬田	旱地	XRT29	三道沟（下厂）	废弃矿山脚下
XRT5	高硬田	旱地	XRT30	下厂以下（陈家湾）	水稻田
XRT6	崩土山水库上游	水稻田	XRT31	三道沟	水稻田，水体呈黑灰色
XRT7	崩土山水库上游	水稻田	XRT32	冬瓜林电下组	水稻田，几条河流汇合处
XRT8	崩土山水库上游	水稻田	XRT33	冬瓜林电下组	旱地
XRT9	大尖山	旱地	XRT34	冬瓜林龙滩	旱地
XRT10	高武	旱地	XRT35	梅子冲	旱地
XRT11	马乃屯	煤矿山下游	XRT36	茅草坪（四十亩）	旱地
XRT12	马乃屯上面	旱地	XRT37	龙场	水稻田
XRT13	桥边	旱地	XRT38	石人山（河水）	旱地
XRT14	小尖山煤矿	旱地	XRT39	吴家冲公路旁	旱地
XRT15	顺发煤矿旁	旱地	XRT40	冬瓜林公路旁	旱地
XRT16	四哈	旱地	XRT42	方家营	旱地
XRT17	四哈下 1km	河边采样	XRT43	溶洞口上游 200m	旱地
XRT18	鸡场坪	旱地	XRT44	马老黑沟	水田，为烂滩煤水流经处
XRT19	猪场坝	斜坡旱地	XRT45	垮山	旱地，采样点为河沟旁
XRT20	下锣锅背	斜坡旱地	XRT47	纯寨上游	旱地
XRT21	花坟煤矿下方	水稻土	XRT48	丫桥水站	斜坡旱地，红粘土
XRT22	高麦地	水稻田	XRT49	丫桥河支流汇合处	水稻田，土质呈暗红色
XRT23	大龙滩	旱地土	XRT50	纯寨	水田旁，三条河汇合处
XRT24	大新寨	河流汇合处	XRT51	大桥河	水稻田，土壤呈暗红色
XRT25	大速下游	旱地，有麦田	XRT52	巴格	斜坡旱地，土质暗红色

(3) 万山汞矿区数据引用于吴攀（2002）。

从野外取回的土壤样品运到实验室后，为避免微生物的作用引起发霉变质，

立即将全部样品倒在塑料薄膜上进行风干,趁半干状态时把土块压碎,除去石块、植物残根等杂物铺成薄层,在阴凉处自然风干。风干后的土壤,用木棒碾碎后,过筛(筛孔直径 2mm),除去 2mm 以上的砂砾和植物残根,用四分法反复多次弃取多余样品,存留约 100g,用玛瑙研钵继续研细,待全部通过 100 目筛为止。过筛后的样品,充分混匀后,装入袋中帖上标签,注明样品编号、名称、粒度后备用。

3.2 实验分析测试方法

首先对所采集的水样、土样和沉积物样品中的总汞含量进行了分析测定。测定方法如下:

仪器及工作条件:

AFS—230E 型双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司),As、Hg 高强度脉冲编码空心阴极灯。

一、选定仪器工作条件

元素:	A 道:	Hg	B 道:	As
光电倍增管负高压 (V):		280		
原子化器高度 (mm):		10		
灯电流 (mA):	A 道:	20	B 道:	50
载气流量 (ml/min):		300		
屏蔽气流量 (ml/min):		800		

二、测量条件

读数时间 (s):	10	测量方式:	Std.Curve		
延迟时间 (s):	1.0	读数方式在:	Peak Area		
重复次数:	1	A 道分析液单位:	μg/L		
		B 道分析液单位:	μg/L		
S1: 0.00	S2: 0.40	S3: 0.80	S1: 0.00	S2: 16.00	S3: 32.00
S4: 1.20	S5: 1.60	S6: 2.00	S1: 48.00	S2: 64.00	S3: 80.00
S7: 0.00	S8: 0.00	S9: 0.00	S7: 0.00	S8: 0.00	S9: 0.00

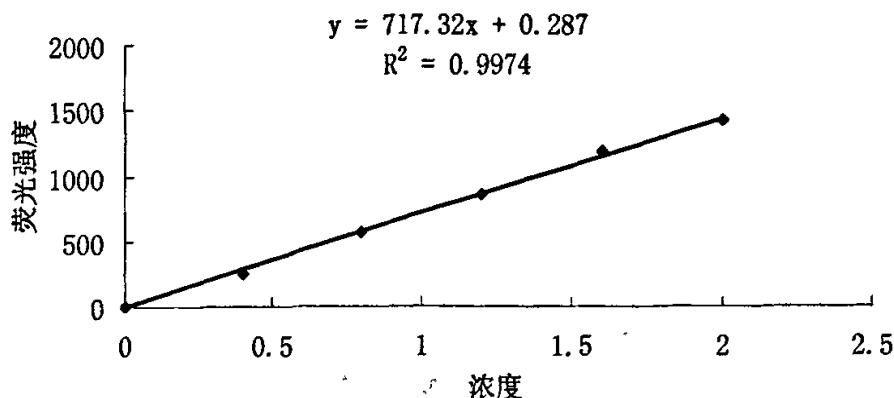
三、断续流动程序

步骤	时间 (s)	A 泵转速 (rpm)	B 泵转速 (rpm)	读数
1	10	100	100	No
2	16	120	120	Yes
3	0	0	0	No
4	0	0	0	No
5	0	0	0	No

四、工作标准曲线

序号	浓度值	荧光强度值	序号	浓度值	荧光强度值	序号	浓度值	荧光强度值
S1	0.000	21.434	S4	1.200	874.436	S7	0.000	0.000
S2	0.400	264.476	S5	1.600	1208.249	S8	0.000	0.000
S3	0.800	580.591	S6	2.000	1444.134	S9	0.000	0.000

一次工作曲线



A 道: Hg

工作曲线: 一次曲线

相关系数: 0.9974

线性方程: $I_f = 717.32 \cdot C + 0.287$

3.2.1 水体中汞的测试

试验步骤:

1. 硫脲: (10 克) 配成 5% 的溶液用于测砷, 使 5 价的砷变成 3 价的砷;
2. 抗坏血酸: (10 克) 5% 用作掩蔽剂, 1 和 2 混合摇匀;
3. 标准溶液: 已有的 $As 2\mu g/ml$ 、 $Hg 100ng/ml$, 配混合标准溶液, 取出 10ml As, 和 5ml Hg, 加入 50ml 的比色管内并且加去离子水定容至 50ml。再取出 6 个 25ml 的比色管, 分别向里面加入 0ml, 1ml, 2ml, 3ml, 4ml, 5ml 上述溶液, 同时加硝酸 (2.5ml 优级纯) 使得其酸度在 10% 同时加去离子水使其定容至 25ml, 摇匀;
4. 配 5% 的硝酸溶液 800 毫升, 摇匀;
5. 配硼氢化钾溶液 400 毫升, 称取 2 克氢氧化钠 (NaOH) 和 10 克硼氢化钾 (KBH_4), 加去离子水至 400 毫升, 摇匀;
6. 取 6ml 待测溶液放置上机管里, 同时加 1ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液, 摇匀, 过 30 分钟后上机测试。

3.2.2 土壤、沉积物中汞的测试

试验步骤:

1. 用电子天平称 0.1000g 土壤或沉积物置于 50ml 比色管内;
2. 称完后在每个比色管内加 5mlHNO₃ (优级纯);
3. 将比色管置于电子水浴锅里加热 (温度 100℃), 管口用毛玻璃球盖住, 以防待测元素的损失, 在水浴锅里加热 3 小时以上, 消解过程经常摇晃比色管;
4. 取下比色管待冷却后定容: 先用去离子水冲洗玻璃球, 减少待测元素损失, 再用去离子水定容至 50ml, 过夜。后面上机测试同水样的测试方法。

3.2.3 水体中阴阳离子测试

(1) 阴离子测试

仪器型号: 美国 DIONEX 公司 ICS-90 型离子色谱仪。

仪器介绍

ICS-90 型离子色谱仪主要组成: 双往复活塞高压泵, 数字式电导检测器。

主要技术指标:

泵: 高性能/低脉冲双往复活塞泵; 设计流量: 0.5-4.5mL; 最大泵压: 4000psi;

泵头体积: <50mL; 淋洗液装置: 淋洗液瓶: 配置 2 套高强塑料 2 升淋洗液瓶;

电导检测器: 检测范围: 0~1000 μ S/cm (分辨率为 0.2ns/cm); 电导池体积: <1 μ L;

电子漂移: <5ns/cm。

测量结果: 兴仁的见表 3.2、丹寨的见表 3.5

表 3.5 丹寨水体中阴离子 (mg/L)

编号	F ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
D-1	0.06	3.61	4.72	53.33	4.86
D-2	0.11	1.66	24.42	26.82	6.30
D-3	0.07	2.35	3.45	92.49	5.40
D-4	0.11	2.20	2.19	146.44	3.01
D-5	0.31	1.21	2.52	55.86	4.41
D-6	0.08	3.39	6.32	58.44	21.19
D-7	0.09	2.32	2.57	218.02	9.26
D-8	0.08	1.87	1.87	81.96	2.48
D-9	0.49	2.44	25.00	157.85	40.37
D-10	0.22	1.83	2.80	19.55	25.73
D-11	0.09	3.38	7.33	51.53	54.60
D-12	0.09	2.47	2.78	23.31	2.48
D-13	0.20	3.83	8.32	30.97	14.28

(2) 阳离子测试

阳离子测试: 仪器 ICP-OES

测量结果：兴仁的见表 3.2、丹寨的见表 3.6

表 3.6 丹寨水体中阳离子 (ppm)

样品 标签	Al	Fe	Mn	Na	Ca	K	Mg
DZ1	0.05	0.01	——	2.98	47.86	3.76	26.75
DZ2	0.02	0.01	——	4.56	44.29	1.99	12.20
DZ3	——	0.01	——	1.64	44.96	2.15	20.54
DZ4	——	——	——	3.27	43.96	1.90	12.38
DZ5	0.04	0.01	——	6.37	24.77	36.21	18.82
DZ6	0.01	0.01	——	2.55	45.20	2.77	19.17
DZ7	0.01	0.01	——	2.44	74.18	4.12	32.10
DZ8	0.01	0.00	——	2.87	60.47	3.47	27.71
DZ9	0.02	0.01	——	2.66	61.26	5.22	25.89
DZ10	——	——	——	1.94	32.60	1.77	9.63
DZ11	——	——	——	1.22	23.23	1.38	14.48
DZ12	0.01	——	——	3.01	46.61	2.97	27.87
DZ13	0.01	0.01	——	2.68	47.18	2.21	28.03

注 “——” 表示未检出

第四章 典型矿区的汞在环境中的分布特征

4.1 汞在环境中的分布

汞是环境中不均匀分布的稀有元素,地壳中总储量达 1600 亿 t,汞在全球的分布从地图上看是呈盘边型状,主要由三个宽的汞矿带构成,一条是从南美南部的沿着南美、中北美西部到美国的阿拉斯加,再向西到东北亚交于日本北部;第二条是呈弓型状通过日本、菲律宾、印度尼西亚到新西兰和澳大利亚东部;第三条是喜马拉雅山和阿尔卑斯山汞矿带到西班牙 (Mae, 2000)。它的分布、转化、迁移与地质环境、成土母岩、植被、人类活动等密切相关。自然界的火山活动、岩石风化常伴有大量的汞,地下水有时也含有较高的汞。由于矿石和燃料中都或多或少地含有汞,伴随着采矿、金属冶炼、燃料燃烧的过程,汞及其化合物就以粉尘、烟尘和污水的形式进入环境。

4.1.1 汞在岩石圈和土壤中的分布

尽管 Hg 在地壳的含量很低(8×10^{-8}),但 Hg 是一种亲硫元素,很容易与硫结合形成矿物,造成岩石中局部含量很高。土壤中汞的平均含量一般为 0.01~0.15mg/kg。在自然情况下土壤母岩和干湿沉降是土壤中汞的主要来源。除母岩类型外,土壤母质中粘粒的多少及气候条件、pH 值、水分状况和有机质等都可以影响土壤中汞的含量。

土壤的腐质层起到一个天然生物地球化学屏障的作用,使有害元素在其中富集。进入土壤的汞,通过径流的机械作用、物理化学作用和生物作用,最后有 4 种结果:部分可溶性汞和粘土颗粒吸附的汞进入水体,绝大部分通过理化作用滞留在土壤中,部分通过生物吸收进入生物体内,通过地—气交换作用进入大气。

4.1.2 汞在水圈和大气中的分布

雨水中的 Hg 为 330ppt,湖泊、河流背景值为 20~700ppt,海水中为 100ppt。Cai 等 (1999) 发现同总汞相比,甲基汞在悬浮物、胶体和真溶液中具有不同的分布模式。胶体形式包括溶解总汞的主要部分,而在真正溶解部分却不多(<10%)。Brosset 等 (1987) 发现与以往报道不同,河流入海口水体中汞的极大值不是固定不变的,也不总是在淡水、海水界面处。在淡水、海水界面和海水(直到底部)活性汞/总汞的比值同样发生变化,并且取决于盐度、季节和气候。汞与其它金

属元素不同,具有高挥发性,可以在大气中以单质的形式存在。并进行长距离的传输。大气汞的平均浓度为 $1.6\text{ng}/\text{m}^3$ (Mason, 1994)。汞在大气中主要以气相汞存在,气相汞中又以单质汞为主,除此之外,还发现有少量的甲基汞(Kim 等, 2001)。光化学作用是大气汞演化的重要机理之一。在海洋上空气态汞的含量和变化性在夏季要显著强于冬季。一般地在夏季,气态汞主要从海水到气传输,而在冬季以气态汞从大气沉降到海水中为主。Kim 等(2001)研究认为在一天当中气态汞的含量也有规律性的变化。Lin 等(1999)则发现臭氧、氯、多种自由基和 $\text{Hg}(\text{II})$ 的光解都对大气中汞的含量和存在形式有影响。

4.2 汞在环境中的循环

4.2.1 全球汞循环

据估计,现今全球大气中的总汞量为 6000t (Slemr 等, 1985; Mason, 1994),汞通过许多自然的和人为的汞源进入大气环境中。自然汞源包括海洋、地壳物质的去气作用、湖泊和海洋的去气作用、森林火灾、火山喷发、地热活动和汞矿化地带释放(Pirrone 等, 2001; David 等, 2003)。

人为源年释放到大气的汞量约占年输入大气汞总量的50~75% (Lindqvist 等, 1995)。上世纪90年代初人为的排放量已接近自然的排放量。人为源主要来源于燃煤设备、垃圾焚烧、金属冶炼、化工及其它用汞工业等。燃煤设备是大气中汞最重要的人为污染源。Pirrone (2001)等估计从地中海地区化石燃料释放的汞为 29.8tyr^{-1} , 从水泥生产释放的 28.8tyr^{-1} , 固体废物焚烧为 27.6tyr^{-1} 。其中煤炭燃烧排放出的汞量为在各种排放源中居首位(黄文辉等, 2002)。

释放到大气中的汞包括元素汞和二价汞,而汞在大气环境中存在的主要形式有(如图 4—1):单质汞、可溶性二价汞的化合物、甲基汞以及与颗粒物结合的汞。其中元素汞是主要的存在形式,占总量的 90%以上,它在水中相对来说是不溶解的(溶解度很小),而在大气中有较长的停留时间(平均停留时间长达半年以上)。 Hg^0 可进行长距离传输(几万公里),参与全球汞循环。而且 Hg^0 在气相、水相与固相中都可能与大气中的甲基汞的自然降解作用是自然环境向大气散发汞的重要途径。

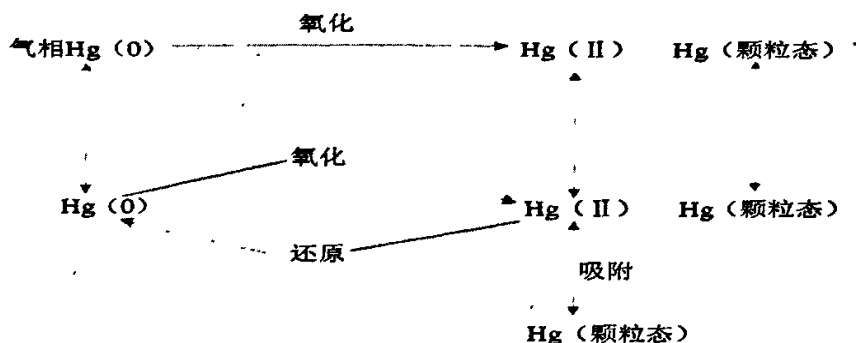


图 4—1 大气中汞主要转化机制(Alexey, 2002)

土壤中有一定的自然汞含量,主要来源于成土母岩。同时受土壤中胶体成分、有机质含量、土壤形成过程的物理化学条件控制,不同地区和不同类型的土壤含汞量有一定差异。世界土壤中汞的平均含量为 $0.03 \sim 0.1 \text{ mg/kg}$, 欧洲未受污染土壤表层 Hg 的含量变化在 $0.02 \sim 0.1 \text{ mg/kg}$ 之间, 平均为 0.07 mg/kg 。美国大陆表层土壤汞含量是 0.071 mg/kg 。我国土壤 Hg 的背景含量为 0.038 mg/kg (王新等, 2002)。

汞直接输入土壤的途径主要包括工业生产废料和城市生活垃圾的堆放, 农田耕作中不合理地施用含汞的肥料和农药, 以及污水灌溉等。据调查, 这几项汞源对土壤汞的贡献较大。Reimann (1974) 等通过实地监测, 发现欧美各国垃圾中汞含量高达 $2 \sim 5 \text{ g/t}$, 受工业影响的巴勒莫(意大利)市郊土壤中汞的平均含量 0.68 mg/kg ; 受污水灌溉作用的西安郊区 200 km^2 以上的土壤汞含量均处于 $0.52 \sim 0.90 \text{ mg/kg}$ 之间(萧蕴英等, 1997); 而农田中的土壤汞的含量在 $0.02 \sim 0.46 \text{ mg/kg}$ 之间(Krzysztof 等, 2003); 原油提炼厂附近的土壤汞含量在 $7.13 \sim 13.10 \text{ mg/kg}$ 之间(Omgbu 等, 1993); 化工厂附近(刘俊华等, 1998)的表层土壤中汞含量高达 2.75 mg/kg ; 而汞矿附近(林齐维等, 1998)受到污染的土壤汞含量更是高达 327.50 mg/kg ; 汞矿化带地区受汞污染的土壤中含汞量在 $4.71 \sim 723 \text{ mg/kg}$ 之间(瞿丽雅等, 2002), 且 15.00 mg/kg 以下的仅占 18.5%。此外一些化学肥料的含汞量也很高, 如磷肥的平均汞含量为 0.25 mg/kg 。对于不同污水类型灌区农田的汞污染状况来说, 一般汞污染程度是工矿污水区>城市生活污水区>河水污水区>井水区(张乃明等, 2001)。

大气沉降也是土壤汞的一个重要来源。据调查(Manson 等, 1994)在北纬 $30^\circ \sim 70^\circ$ 地区, 汞沉降通量为 $15.8 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。北纬 $10^\circ \sim 30^\circ$ 地区, 汞沉降

量为 $19.8\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (Krzysztof 等, 2003)。谭红等人 (2000) 在测定贵州省不同地区大气汞的月沉降量时发现, 遵义地区的汞沉降量最大可达 $195\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{month})$ 。大气汞进入土壤后, 因土壤中粘土矿物和有机物的吸附作用, 绝大部分迅速被土壤吸附或固定, 富集于土壤表层, 造成土壤汞含量的升高。因此, 只有很好地控制进入大气中的总汞量, 才能避免远离汞源的土壤汞含量持续升高的现象, 才能有效地防治土壤汞污染。

土壤中的汞以多种形态存在, 土壤中常见的无机汞是金属汞、氧化汞、硫化汞和被土壤腐殖质吸附和螯合的汞等。常见的有机汞是烷基汞和苯基汞(孙铁衍等, 2001)。研究表明人为因素造成汞污染农田的土壤, 汞主要以难氧化降解有机质结合态形式存在, 而由地质作用引起的汞含量异常的土壤中, 汞主要以残渣态形式存在 (冯新斌等, 1996)。在一定条件下, 各种形态汞之间可以相互转化。大量研究表明, 这种转化特征是与土壤质地和土壤环境紧密相关, 其中包括土壤 pH、Eh、有机质含量、微生物等因素。汞在土壤中的转化模式如图 4—2 所示 (唐永鉴等, 1987)。

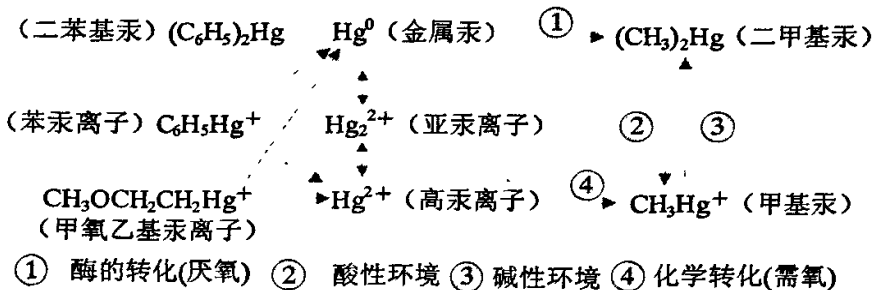


图 4—2 汞在土壤中的转化模式 (唐永鉴等, 1987)

4.3 典型矿区水体中汞的分布特征

进入环境中的汞, 无论在大气中, 还是在土壤中, 其中大部分的汞将最终通过大气沉降或地表径流进入水体, 然后在微生物和水生生物 (包括鱼类) 体内富集并发生甲基化作用, 转变为剧毒的甲基汞, 这不仅可能破坏整个水生生态系统, 而且有可能通过食物链危害人类健康, 上世纪五十年代发生在日本的“水俣病”就是一个很好的证明。为了弄清汞在水体迁移转化的机理和规律, 从而进行针对性地防治, 避免悲剧的重演, 国内外学者对此问题先后进行了大量的研究 (Mason 等, 1998; Balogh 等, 1998; Whyte 等, 2000)。本研究对万山汞矿区、丹寨汞

矿区、兴仁县高砷煤矿区的几条主要河流水体汞的环境地球化学行为和规律作了详细的研究和探讨。

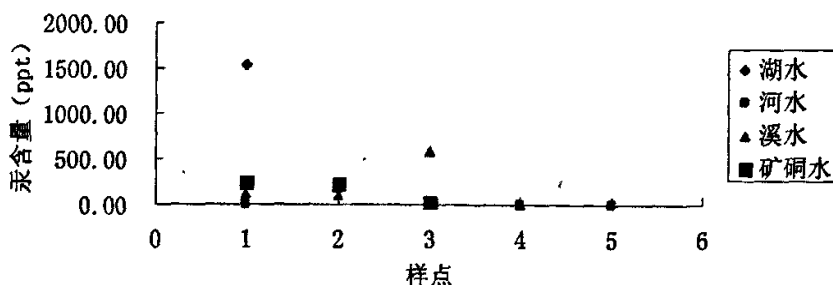
4.3.1 丹寨汞矿区水体中汞的分布特征

表 4.2 丹寨水体中汞含量 (ppt)

样品 编号	Hg	样品 编号	Hg	样品 编号	Hg	样品 编号	Hg
W1	6.18	W5	1540.39	W8	578.48	W11	170.12
W2	119.46	W6	95.22	W9	—	W12	27.91
W3	235.00	W7	20.28	W10	—	W13	—
W4	219.01						

注：“—”表示未检出

图4—3 丹寨水体中汞含量



乌水河是流经汞矿区的主要河流，采样点分布见图 3—2，样品 W1、W11、W12、W13 均采自该河流水，其中 W1 是下游河水，W11、W12 河水的中游，W13 是上游河水；W10 采自井水；W2、W6、W8、W9 采自溪水，其中 W2 是离下游不远的一个支流，该点旁边正在开采金矿，W6 是溪流的上游，W9 是 W6 的下游，W8 处在 W6 和 W9 之间；W3、W4、W7 采自矿洞水；W5 采自湖水，该湖水来自矿渣的淋溶水。从表 4.2 和图 4—3 所列矿区各水体中汞的含量可以看出，汞含量变化范围是 6.18~1540.39ppt，其中最高的是来自 W5 的湖水。可能是由于沉积物通过许多物理的、化学的及生物的作用而沉积到水体底部区域，而该湖水主要是来自对矿渣的淋溶水，从而把重金属带入湖底沉积物，再从沉积物中释放到水体。所以引起湖水的汞含量偏高。而 W5 经过矿渣的地下水没有检测出，可能是由于地下水中其它化学物质对汞的吸附作用引起的。总体来说丹寨水体中汞含量：湖水>矿洞水>河水>饮用水。其中井水、上游河水未检测出汞。

7 个采样点水体的汞含量超过 I、II 类水质标准 (GB3838-2002 水质标准)。但相对其它汞矿区的水体来说其水体的汞含量不是很高,但是比其它不是汞矿区中汞含量要高。

4.3.2 兴仁高砷煤矿区水体中汞的分布特征

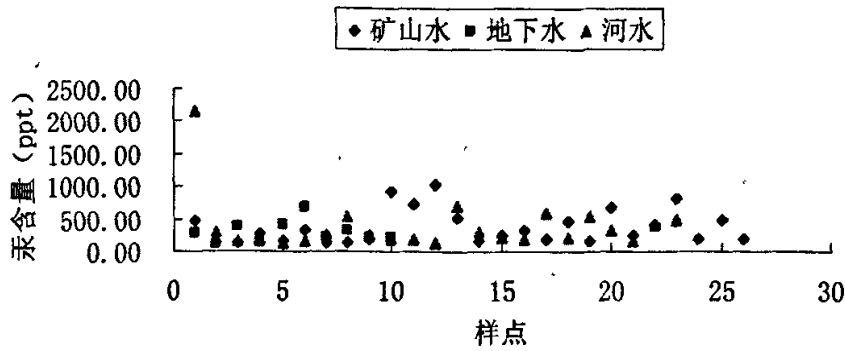
兴仁高砷煤矿区共采集 59 个水样,其中矿山水 26 个,地下水(井水)10 个,河水 23 个,从表 4.3 可知兴仁水体中的汞含量从 108.21~2136.15ppt。其中矿山水中汞含量从 126.05~1020.31ppt,平均含量为 372.31ppt,最小值出现在大尖山,最大值出现在冬瓜树;地下水中汞含量从 108.21~682.66ppt,平均含量为 294.76ppt,最小值出现在四哈,最大值出现在下厂;河水中汞含量从 123.46~2136.15ppt,平均含量为 383.05ppt,最小值出现在蚂蚁箐,最大值出现在高麦地。从测试结果可以看出不同的水体中汞含量基本变化不大,矿山水体中汞含量的平均值与河水的平均值基本相同,说明兴仁研究区域的水体汞含量与水体的类型无关,地下水的汞含量低于地表水,研究区采集样点主要是煤矿的开采区域,兴仁的水体中汞污染可能来自同一污染源。总体来说兴仁水体中汞含量分布具有:河水>矿山水>地下水的特征。

表 4.3 兴仁水体中汞含量 (ppt)

样品 编号	Hg	样品 编号	Hg	样品 编号	Hg	样品 编号	Hg
W1▲	452.33	W16★	369.87	W31▲	456.34	W46■	719.44
W2▲	139.70	W17★	134.88	W32▲	173.35	W47■	293.21
W3▲	127.04	W18★	395.31	W33▲	684.77	W48▲	481.89
W4▲	268.89	W19■	291.74	W34★	207.34	W49▲	189.62
W5★	280.22	W20■	163.43	W35★	336.47	W50■	230.79
W6▲	172.48	W21■	191.29	W36■	549.19	W51★	208.34
W7★	108.21	W22■	140.90	W37■	248.44	W52■	181.34
W8▲	333.10	W23■	166.23	W38▲	242.05	W53■	584.63
W9▲	129.15	W24■	284.81	W39▲	400.88	W54■	221.99
W10▲	126.05	W25▲	527.07	W40■	200.07	W55■	537.38
W11▲	181.95	W26▲	156.10	W41▲	819.11	W56■	319.79
W12▲	925.68	W27▲	232.86	W42■	178.60	W57■	161.32
W13▲	734.68	W28▲	327.43	W43■	123.46	W58■	402.17
W14▲	1020.31	W29★	682.66	W44▲	180.70	W59■	483.72
W15■	2136.15	W30▲	196.64	W45★	224.29		

注: ▲表示矿山水 ★表示地下水 ■表示河水

图4-4 兴仁水体中汞含量

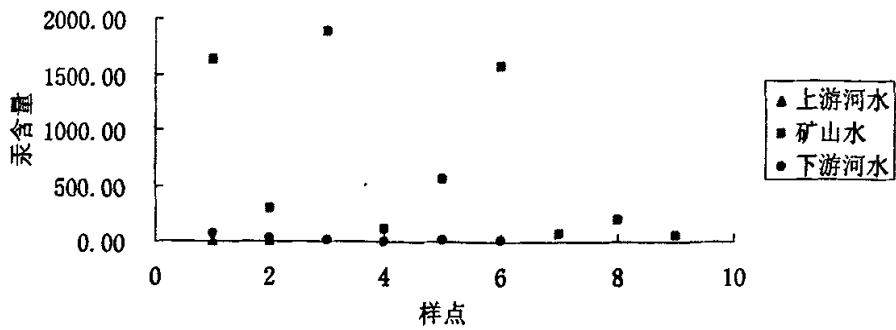


4.3.3 万山矿区水体中汞的分布特征

表 4.4 万山水体中汞 (ppt)

样品编号	Hg	样品编号	Hg	样品编号	Hg	样品编号	Hg
W1	8.61	W5	22.63	W9	115.66	W13	194.91
W2	5.17	W6	1637.80	W10	570.40	W14	10.25
W3	10.37	W7	296.92	W11	1576.80	W15	17.10
W3-1	20.26	W8	1885.40	W12	69.33	W16	63.13
W4	71.49						

图4-5 万山水体中汞含量



万山汞矿区水体中汞含量见表 4.4，通常湖泊、河流背景值为 20~700ppt，海水中为 100ppt (Mason 等, 1994)，GB3838 规定水源水的汞含量不得超过 1000ppt，而生活饮用水中的汞含量则不得超过 50ppt (GB3838-2002 水质标准)。表中显示万山汞矿区水中的汞含量严重超标。采集的 17 个水样中，矿渣水 9 个，上游地表水 2 个，下游地表水 4 个，下游支流地表水 1 个，下游混合地表水 1 个，

其中矿渣水体中汞含量远远大于其它水体中汞含量，其平均值为 712.26ppt。上游地表水与下游地表水中汞含量相差不大。在最下游的地表水中汞含量降至 8.61ppt，同时也说明水体中汞含量在空间分布上随着距离矿渣越远汞含量越低。同时还可以看出汞在水体中的含量得到净化。总体来说万山水体中汞含量具有：矿山水 > 下游混合地表水 > 下游支流地表水 > 下游地表水 > 上游地表水的特征。

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8~4900ng/ml，平均含量为1330ng/ml (Tan Hong等, 1997)。万山汞矿由于资源枯竭，已经停止生产，但以前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，含汞矿物原有的晶格结构被破坏，汞更容易释放出来，图4—4中也显示冶炼矿渣中的积水汞含量要高于其它废水。

4.4 典型矿区土壤中汞的分布特征

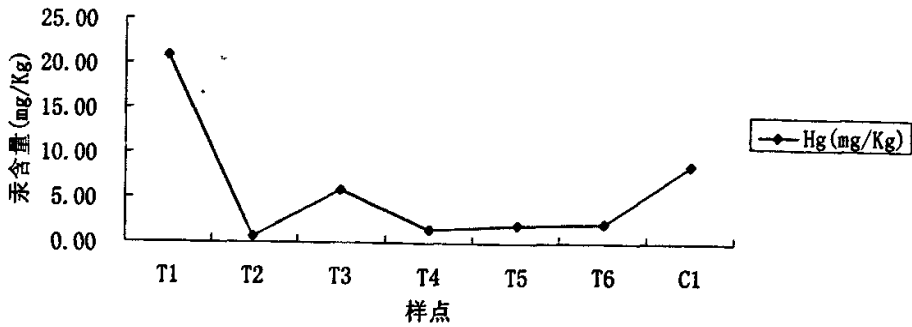
4.4.1 丹寨汞矿区土壤、沉积物中汞的分布特征

表4.6 贵州丹寨汞矿区土壤中总汞含量及其对照表

样品编号	采样深度 (cm)	样品名称	土壤 pH 值	Hg (mg/kg)
T1	0~20	黑壤	7.73	20.89
T2	0~20	黄壤	7.40	0.67
T3	0~20	黄壤	8.08	5.88
T4	0~20	黄壤	6.83	1.46
T5	0~20	黄黑壤	6.61	2.04
T6	0~20	黄黑壤	6.25	2.18
C1	0~10	白黑色湖底沉积物	9.00	8.71
贵州省土壤背景值	——	表层土壤背景值	——	0.102
中国土壤背景值	——	——	——	0.005~2.24
世界土壤背景值	——	——	——	0.05~0.3
地壳中的丰度	——	——	——	0.03

注：T1指土壤及编号，C1指沉积物及编号（廖自基，1989；Kabata，1992；戴树桂，1995）

图4-6 丹寨土壤、沉积物中汞含量

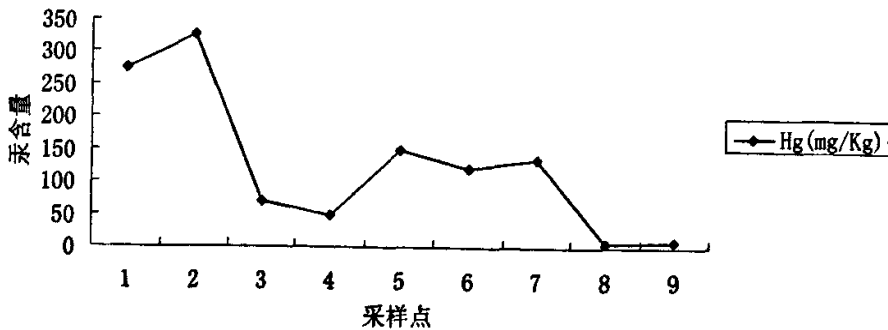


从检测数据(表 4.6)可知,土壤中汞含量从 0.67~20.89mg/kg,沉积物汞含量为 8.71mg/kg。与表 4.7 对比,可以看出:自 1996 年以来土壤中总汞的含量有所下降,但离矿区较远的地方的土壤污染仍然超过了贵州省土壤背景值、中国土壤背景值、世界土壤背景值及地壳中的丰度。样品 T2 正处在要开采的金矿区域采的点,从结果可以看出汞含量不是很高,而随着开采工作的进行土壤中汞含量是不断的增加,所以该点将会为以后的研究工作提供科学依据。而沉积物中汞含量比该区其它土样点都要高(除 T1 外)。

表4.7 1996年测量的土壤中总汞含量 (mg/kg)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
总汞含量	274.38	327.50	69.30	48.77	148.60	121.95	135.30	5.91	8.38

图4-7 1996年丹寨土壤中汞含量



4.4.1.1 土壤总汞含量与 pH 值的关系

土壤的pH值接近中性时,土壤中的汞通过微生物还原作用、有机质还原作用和化学还原作用产生单质汞,土壤中各种无机汞化合物及有机汞配合物与有机

质反应可以生成单质汞，微生物也可以将土壤中二价汞还原为单质汞。土壤中单质汞除了由微生物和有机质还原产生外，还可以由化学还原和光致还原作用产生，土壤中存在的甲基汞可以被光致作用还原为单质汞（史崇文等，1996）。由于丹寨土壤的pH值范围在6.25~8.08之间，沉积物pH值为9.00。几乎都接近中性，这样使土壤中二价汞还原为单质汞向大气排放，使得土壤中的汞含量减少。

4.4.1.2 土壤中汞含量变化原因探讨

对丹寨汞矿区的土壤环境污染状况已有报道（林奇维等，1998），其土壤总汞含量见表 4.7，采样点见图 4—8。报道中指出土壤汞污染的主要途径为冶炼车间废气排放，废气又主要通过烟囱向大气排放，而后汞经沉降进入土壤。土壤中汞污染的范围和强度与生产时间、烟囱高度、气候、地形等有关。同时尾矿渣中的汞多是炼汞活动带入的零价形态汞，在尾矿露天堆放的过程中，其中的汞会逐渐地挥发到大气中，或通过雨淋和水洗而浸出，最终进入水体和附近的土壤中。

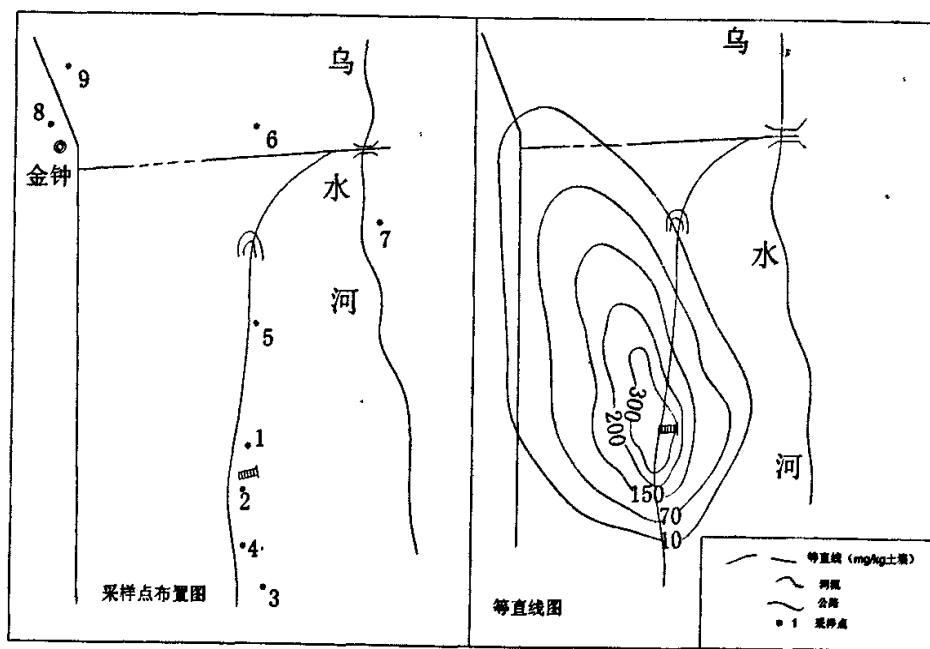


图4—8 1996年丹寨的土壤中总汞含量等值线及采样点布置（林奇维等，1998）

有研究表明（林奇维等，1998），土壤中总汞含量与离烟囱距离扩散有很强的相关性（其中6, 7样点土壤汞含量高，是大排再生汞车间污染源叠加的结果）。而本次测量的土壤中总汞含量与烟囱距离的相关性规律并不明显，分析其中的原因有以下几点：

(1) 尽管汞矿生产在1985年停产,但由于汞价受到国际市场的影响,这几年有所回升,在这次采样的过程中沿乌水河仍见到有小型汞矿的开采,并且开采的矿石就在乌水河附近用土法炼汞,所以会给环境带来又一次冲击;

(2) 丹寨汞矿开采和冶炼以多种形式进行,作为污染源污染周围环境,其土壤汞含量分布现状为土壤原生背景与污染叠加所致,由于受到土壤汞污染,除少量稻田土因废水灌溉或位于矿渣堆积附近而受污染外,绝大部分均来源于废气(林奇维等,1998);

(3) 这次采样主要是沿水系的两旁进行采集,只有第一个采样点(T1)的土壤汞含量较高,该点是用乌水河的水进行灌溉,但河水的汞含量也不高(表4.2),该采样点地处河水下游,沿河上游不远处就有一个小型土法汞开采与冶炼点,分析原因可能是受到大气汞迁移所致,其它的采样点都相对较低,包括湖底沉积物也相对较低;

(4) 尽管不是大规模的冶炼,但土壤中的汞也会因为温度、土壤总汞含量、阳光、及生物作用而发生汞向大气迁移(冯新斌,1995;Lindberg等,1995),元素汞很容易从土壤中向大气中释放(方凤满等,2000)。汞从土壤向大气挥发与土壤中有机质有关(Renneberg等,2001)。王少锋等(2004)对红枫湖夏季土壤与大气汞交换通量研究表明,土壤汞的释放通量远远大于大气汞的沉降(干沉降);

(5) 以前的冶炼车间现在停止使用,这样也使得现在的土壤分布与以前的分布规律发生改变的一个重要原因。

4.4.2 兴仁高砷煤矿区土壤、沉积物中汞的分布特征

从图3—4中可以看出,土壤采样点主要布置在煤矿区,各样点Hg含量的变化趋势不像As那样在煤矿和废弃煤矿点分布比较集中的地方,土壤中砷的含量相对较高,而远离煤矿、废弃煤矿区土壤中砷的含量比较低。而土壤中汞含量几乎没有规律性,在采集的50个土样中,有38个土壤中的Hg含量超过了我国土壤背景值的含Hg量(国家环境保护局,1993),即0.038mg/kg;27个土壤样品超过国家土壤一级质量标准0.15 mg/kg;8个土壤样品未检出;其中,T1~T21是煤矿和废弃煤矿点分布比较集中的区域,汞含量的最大值位于马乃营的T1号

样高达 2.65mg/kg, 超过了对照点含 Hg 量的 67 倍, 该样品取自水稻田, 周围是废弃的碎石。T22~T52 是在零星煤矿区、废弃煤矿区或者几乎没有煤矿区域。汞含量最大值位于大龙滩 (溶洞水) 的 T23 号为 0.66mg/kg。

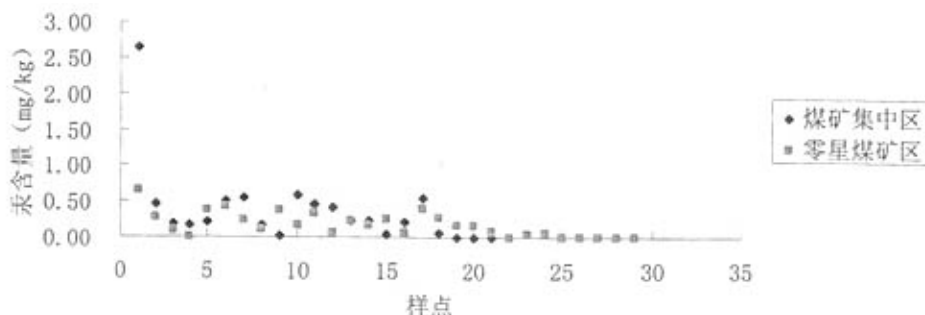
由表 4.8 可知, 在研究区内检测出的土壤中的汞含量分布明显大于我国土壤背景值的汞含量为 0.038mg/kg, 表明该地区土壤中重金属元素 Hg 的明显积累, 对该区土壤生态环境有潜在威胁 (杨元根等, 2003)。该地区主要是酸性矿山水, 所以 pH 值相对都比较低, 其变化范围为 3.65~7.63。pH 值是影响重金属汞有效性的最重要的因子, 因为它不仅影响重金属汞在土壤溶液中的形态, 而且通过影响土壤颗粒表面交换性能而影响其有效性。在酸性条件下土壤对 Hg^{2+} 吸附量较大, 在 pH3~5 时, 随 pH 的升高, Hg 的氢氧化物形式的浓度呈指数提高, 由于 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 形式比 HgCl_2 形式更易被吸附, 因此, 土壤中吸附的 Hg^{2+} 含量提高。

表 4.8 兴仁土壤中汞含量 (mg/Kg)

样品 编号	Hg	pH 值	样品 编号	Hg	pH 值	样品 编号	Hg	pH 值
T1	2.65	3.65	T18	0.20	5.00	T35	0.06	5.46
T2	0.45	4.07	T19	——	4.07	T36	0.22	5.52
T3	0.19	6.52	T20	0.55	4.68	T37	0.16	5.85
T4	0.17	4.47	T21	0.07	6.70	T38	0.26	4.93
T5	0.20	4.30	T22	——	5.26	T39	0.06	5.00
T6	0.49	4.43	T23	0.66	7.56	T40	——	6.23
T7	0.55	4.15	T24	0.27	5.89	T42	0.40	6.65
T8	0.18	4.54	T25	0.08	6.68	T43	0.28	4.34
T9	——	4.26	T26	——	7.69	T44	0.17	3.78
T10	0.03	7.63	T27	0.01	6.50	T45	0.17	5.09
T11	0.59	5.85	T28	0.38	5.42	T47	0.09	6.77
T12	0.47	6.21	T29	0.43	5.03	T48	——	7.77
T13	——	5.62	T30	0.22	4.93	T49	0.01	7.50
T14	0.41	4.92	T31	0.10	3.77	T50	——	7.62
T15	0.24	5.20	T32	0.37	4.71	T51	0.04	7.69
T16	0.08	5.30	T33	0.18	5.30	T52	0.06	7.73
T17	0.05	4.02	T34	0.35	5.45			

注: “T” 是土壤、“——” 未检出

图4-9 兴仁土壤中汞含量



同时兴仁是高砷煤区，德国很早以前就从煤和煤烟中测出汞为 0.022mg/kg 和 28mg/kg ，这是人们第一次从煤中检测出的汞（Swaine, 1990）。燃煤排放出的汞又是大气中汞的重要来源之一，所以煤中汞是人们最关注的微量元素之一。自然界绝大多数矿区的煤中含汞量不高。据对1466个煤样分析数据的统计，我国多数煤中汞处于 0.01mg/kg 到 1.00mg/kg 之间，算术平均值为 0.15mg/kg ；从少数样品中检测到汞达 $2\sim 6\text{mg/kg}$ （采自河南平顶山矿区、云南老厂矿区、贵州六枝矿区、贵州水城矿区、贵州安龙县等地的个别样品）。从贵州省兴仁县二叠纪高砷煤中检测到汞最高值为 45mg/kg （^{高砷煤} Kilmibourgh等, 1976²⁰⁰²）。单位质量煤中汞的含量虽然很少，但它可能造成的环境污染却是人们特别关注的问题。因为燃煤排放出的汞是环境中汞的重要来源。汞易挥发，在通常的温度范围内，大部分汞的化合物分解成元素汞。所以在炉膛内煤中汞几乎都转变为元素汞进入烟气，残留在底灰里的汞甚少（少于2%）。当烟气流向烟囱出口，烟气的温度逐步降低，部分元素汞可以与氧、氯、 HCl 反应生成二价汞化物，还有部分汞凝结在亚微米级飞灰颗粒表面或被飞灰里的残碳吸收（刘迎晖等, 2000）。这样，煤中绝大部分汞在燃烧过程中被排入大气。汞的弥散性强，在大气里可长距离传输。大气中的汞沉降到地面，进入水体和土壤，也可以积蓄。由于燃煤点的范围广，所以兴仁土壤中汞含量分布比较均匀。

从图4-10中可以看出，沉积物采样点主要布置在煤矿区，检测结果可知，在22个沉积物样品中其中8个未检测出汞，其它检测出的汞含量变化范围为 $0.02\sim 0.25\text{ mg/Kg}$ 。表4.9显示兴仁沉积物中的汞基本都在正常范围。

通过对兴仁高砷煤矿区土壤和沉积物中汞含量对比，发现沉积物中汞含量反

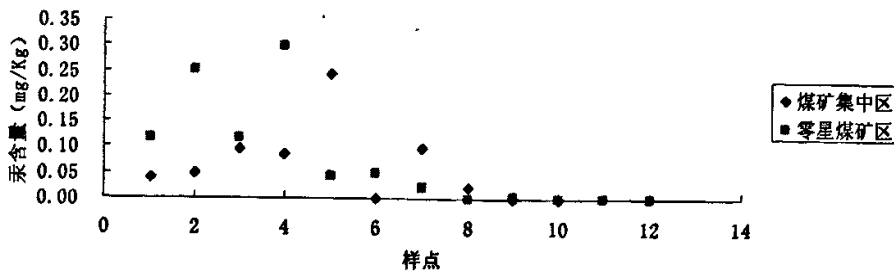
而比相对应土壤中汞含量低，如土样T1、土样T2汞含量分别为2.65mg/kg、0.45mg/kg，相应的沉积物C1、沉积物C2个汞含量分别为0.04mg/kg、0.05mg/kg。从沉积物C1至沉积物C8是煤矿和废弃煤矿点分布比较集中的区域，汞的最高含量是0.24mg/kg。就是说与以往人们所熟悉的重金属在土壤中的含量都比其在沉积物中的含量要低相反，出现这种现象可能性的原因是：汞从沉积物中释放到水体中，汞迁移的因素是多方面的（ E_c 、pH、微生物）作用，还随Fe、Mn、S等元素的转化，界面处的上覆水的物理化学作用等。而其中哪些是控制汞迁移转化的主要因素尚得深入研究。对比沉积物与水中汞含量的分布特征，发现水体中的汞比沉积物中汞要高，而土壤中汞介于沉积物与水体之间，有可能是沉积物中的汞向水体释放而引起的。

表 4.9 兴仁沉积物中汞含量 (mg/Kg)

样品 编号	Hg	pH 值	样品 编号	Hg	pH 值	样品 编号	Hg	pH 值
C1	0.04	7.58	C7	0.10	2.77	C14	0.30	2.82
C2	0.05	2.44	C8	0.02	3.06	C15	——	2.72
C3	0.10	2.76	C9	0.12	7.11	C16	——	2.91
C4	——	3.23	C10	——	2.67	C17	——	7.22
C4-	——	2.52	C11	0.25	5.68	C18	0.04	2.71
C4+	0.09	3.90	C12	——	7.12	C19	0.05	2.92
C5	0.24	2.51	C13	0.12	2.99	C20	0.02	3.68
C6	——	4.17						

注：“C”是沉积物、“——”未检出

图4-10 兴仁沉积物中汞含量



4.4.3 万山汞矿区土壤、沉积物中汞的分布特征

万山汞矿区到 2001 年，全部闭矿转产，矿渣堆上基本实现农田复垦，并基本上种上庄稼。对复垦土壤的调查研究发现：矿区复垦水稻土壤中总汞含量达

6.78~164.61 mg/kg, 矿区周围其它用地土壤总汞含量 1.1~25.14 mg/kg, 矿区溪流沉积物中总汞含量达 4.34~12.65 mg/kg, 废渣堆半风化成土的汞含量达 11.79~54.28 mg/kg, 而用于农田灌溉的水主要来源矿坑排水和经过废矿渣堆淋滤作用的渗滤水, 其溶解态汞含量达 5.17~1885.44ng/L。对当地农业生产构成严重威胁 (吴攀, 2002)。

从检测数据可知万山汞矿区土壤的汞含量极高, 为1.1~164.61mg/kg, 高出全国11种土壤的平均含汞量2—3个数量级 (夏增禄等, 1984), 也远远超出了国家关于土壤汞含量的最高允许值。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相对也高, 潘家永等 (1999) 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4.10), 土壤的性质、微量元素含量要受到成土母岩主要影响, 所以万山汞矿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。

表4.10 万山汞矿主要出露岩石中汞元素分析结果 (mg/kg)

岩性	Hg	富集系数
页岩	5.13	13.28
灰岩	12.61	315.25
白云岩	24.2	608
世界碳酸盐平均	0.2	——
世界页岩平均	1.5	——

(据潘家永等, 1999)

综合以上分析, 可以发现万山汞矿区土壤与沉积物环境中汞的含量远高于正常地区, 矿山开采冶炼过程中产生的大气汞污染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, 并使矿石颗粒带电, 活化了它们的化学反应性 (丁振华, 1993), 它们中所含的汞会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会通过固—气交换作用进入大气, 造成大气汞污染。如 Plant 等 (1996) 曾发现在冶炼炉附近的大气汞含量大约为 1000ng/m³(生产期)。

4.5 本章小结

本文经实地调查和取样分析,对丹寨、兴仁和万山的水体、土壤和沉积物样品中的汞含量进行了分析和测定,以期找出对当地污染起主要作用的因素,并将矿区的重金属污染情况以最新的数据反映出来。

1、丹寨汞矿区水体中的总汞含量均超标(除来自井水),其分布特征为:矿坑水>地下水>地表水>泉水,7个采样点水体的汞含量超过I、II类水质标准,但相对其它汞矿区的水质来说其水体的汞含量不是很高,但是比其它矿区汞含量都要高;

2、丹寨汞矿区土壤、沉积物中汞含量均较高,远远超出了正常的土壤汞含量值,说明该地区土壤依然受到汞污染。土壤、沉积物中汞含量相对1996年测量结果有相当大的减少,但都高于土壤背景值。土壤中汞含量与烟囱为中心的距离的相关性规律不明显,主要是目前没有以前的高烟囱,说明土壤中汞的迁移与大气有很大的关系。丹寨沉积物中的汞含量一般都高于土壤中的汞含量;

3、兴仁高砷煤矿区不同水体中汞含量基本变化不大,矿山水体中汞含量的平均值与河水的平均值基本相同,说明兴仁研究区域的水体汞含量与水体的类型无关,地下水的汞含量低于地表水,研究区采集点主要是煤矿的开采区域,所以兴仁的水体中汞污染主要来自同一污染源。总体来说其汞含量具有:河水>矿山水>地下水的特征;

4、兴仁高砷煤矿区土壤中各样点Hg含量的变化趋势不像As那样在煤矿和废弃煤矿点分布比较集中的地方,土壤中砷的含量相对较高,而远离煤矿、废弃煤矿区土壤中砷的含量比较低。汞含量几乎没有规律性。而兴仁沉积物中的汞基本都在正常范围;

5、万山汞矿区水体中汞在空间分布上随着距离矿渣越远汞含量越低。同时汞在河流的下游得到净化。其水体中汞含量分布具有:矿渣水>下游混合地表水>下游支流地表水>下游地表水>上游地表水特征;

6、万山汞矿区土壤与沉积物中汞的含量远高于正常地区,与该地区是汞矿带比较集中有关。

第五章 研究区的现状对比

由前面章节的分析可知,丹寨汞矿区的汞含量比前几年有了很大的减少,但万山研究区内无论是水体、土壤还是沉积物中汞的含量都远远高于正常含量,然而,不是汞矿区的兴仁高砷煤矿地区土壤、水体中的汞含量也超过了背景值。已造成该地区一定的环境污染。下面就贵州典型矿区各种环境影响因素做一个对比分析。

5.1 典型矿区的汞在水体中分布特征对比研究

5.1.1 典型矿区间水体的基本化学特征比较

1、水体中 pH、Ec、Do 特征对比

丹寨水体 pH 为 7.94~9.42,在各类水体中波动不大,其平均值为 8.41;兴仁水体 pH 为 2.69~8.44,其中矿山水体平均值为 3.54,地下水平均值为 7.29,河水平均值为 7.70;万山水体 pH 为 7.31~11.82,各水体中波动不大,其平均值为 9.18。丹寨和万山都是人们熟悉的汞矿区,这两个研究区的 pH 较为接近,并且它们的 pH 波动也不大,都是呈现碱性甚至强碱性特征。而兴仁研究区矿山水体明显的呈现酸性有的可以说是强酸性特征,而河水与地下水区别不大。但从 pH 与水体中汞含量的关系来看,汞含量与水体中的 pH 值没有明显的相关性。

丹寨水体 Ec 为 286~655 $\mu\text{S}/\text{cm}$,在各类水体中波动不大,其平均值为 447.08 $\mu\text{S}/\text{cm}$;兴仁水体 Ec 为 169~4010 $\mu\text{S}/\text{cm}$,其中矿山水体平均值为 1546.03 $\mu\text{S}/\text{cm}$,地下水平均值为 470 $\mu\text{S}/\text{cm}$,河水平均值为 473.04 $\mu\text{S}/\text{cm}$;万山水体 Ec 为 282~1844 $\mu\text{S}/\text{cm}$,其中矿山水体平均值为 675.56 $\mu\text{S}/\text{cm}$,其它水体比较接近并且比矿山水体的数值要小。丹寨水体 Do 为 7.64~9.05,在各水体中波动不大,其平均值为 8.39;兴仁水体 Do 为 2.64~10.25,其中矿山水体平均值为 7.48,地下水平均值为 6.06,河水平均值为 7.78;万山水体 Do 为 7.52~10.02,各水体中波动不大,其平均值为 8.50。

从电导率、溶解氧分析也是得到与 pH 相同的结论,即丹寨和万山 Ec、Do 较为接近。所以汞矿区水体的基本化学特征是有一定的相互关系。这是由于万山、丹寨两矿区赋矿岩石为白云岩,高温煅烧的炉渣中含 CaO 等碱性物质,炉渣的

风化作用释放出汞以及碱性水，流经尾渣堆的地表水碱性强，电导率高。通过对 Ec 的分析，说明兴仁水体受到人类活动的干扰较强，其中兴仁河水与地下水的水化学特征比较相似。

2、水中阳离子特征对比

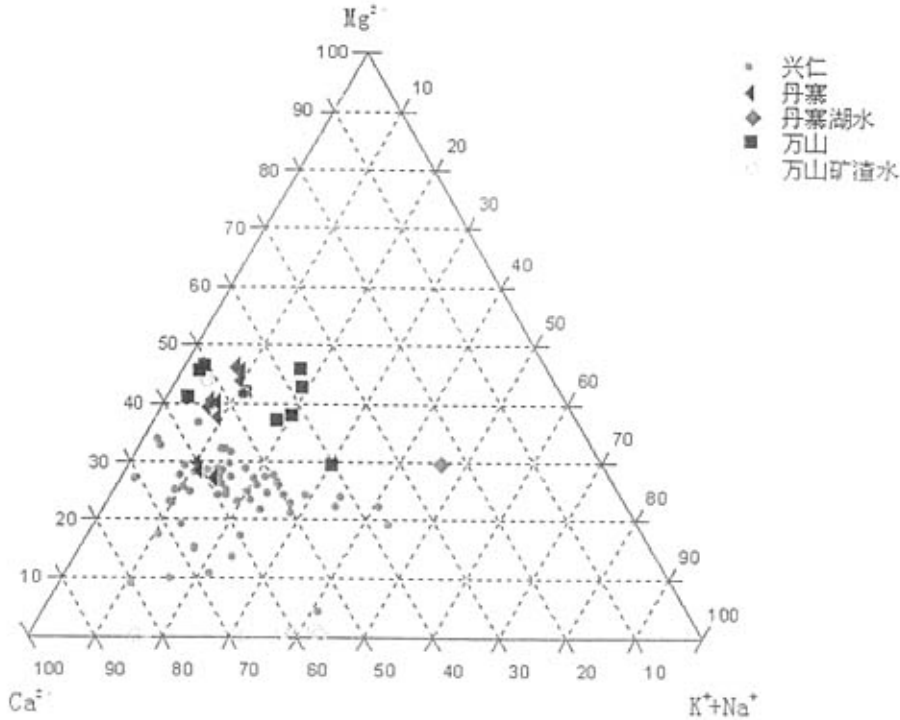


图 5—1 丹寨、兴仁、万山水体主要阳离子三角图

阳离子三角图可以反映水体的化学组成，还可以进一步揭示不同风化端元对研究水体的影响 (stallard, 1987)。图 5—1 表明了丹寨、兴仁和万山研究区水化学组成。由图可知三地水体表现出，在大多数样品中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是主要的阳离子，表明它们在演化过程中可能受到沿水流路径的石灰岩、白云岩溶解风化作用的影响。从图中可以看出，所有样品相对集中于两个主要区域，其中一个区域以具有较高的 Ca^{2+} 为主要特征，表明这些样品可能主要受石灰岩溶解的控制；另一区域的样品则以具有高的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主要特征，表明这些样品可能受石灰岩和白云岩溶解的共同控制。与丹寨和万山相比，兴仁水体相对有较高的 Ca^{2+} ，表明兴仁水体可能由于受降雨的影响，溶解充分， Ca^{2+} 含量增高。说明兴仁 Ca 含量增大，而 Mg 的来源相对稳定。而丹寨、万山赋矿岩石为白云岩，高温煅烧的炉

渣中含 CaO 等碱性物质, 且具有明显不同的主要离子组成, 汞及其碱性物质是对周围环境的主要威胁。丹寨和万山以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主要特征。

3、水中阴离子特征对比

对比水体中 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} , 如表 3.5 丹寨水体中 Cl^- 在各水体中变化不大, 其平均值为 7.25mg/L、 NO_3^- 在各水体中变化不大, 其平均值为 14.95mg/L、 SO_4^{2-} 在各水体中变化不大, 其平均值为 78.20mg/L; 兴仁水体中 Cl^- 在矿山水体中平均值为 2.17 mg/L, 在地下水中平均值为 3.84 mg/L, 在河水中平均值为 5.03 mg/L、 NO_3^- 在矿山水体中平均值为 1.93 mg/L, 在地下水中平均值为 9.94 mg/L, 在河水中平均值为 7.00 mg/L、 SO_4^{2-} 在矿山水体中平均值为 1111.297 mg/L, 在地下水中平均值为 140.09 mg/L, 在河水中平均值为 156.71 mg/L (见表 3.2); 万山水体中 Cl^- 在各水体中变化不大, 其平均值为 3.63mg/L、 NO_3^- 在各水体中变化不大, 其平均值为 2.08mg/L、 SO_4^{2-} 在各水体中变化不大, 其平均值为 50.81mg/L (吴攀, 2002)。从数据来看 Cl^- 和 NO_3^- 在三个不同矿区水体中的含量相差不大, 而对 SO_4^{2-} 而言, 在丹寨汞矿区与万山汞矿区也相差不大, 但是兴仁高砷煤矿区水体中含量很高。从这个角度分析, 可以看出兴仁水体中汞含量较高的可能原因, 是由于我国煤炭消费量大, 煤的洗选率低, 大量民用锅炉的燃烧方式落后, 因而我国燃煤排放出的汞量比较多, 随降雨进入水体。而兴仁又有很多煤矿, 汞又是亲硫元素, 所以汞在兴仁水体中的含量相对较高。

5.1.2 典型矿区间水中总汞的分布特征比较

对比丹寨、兴仁和万山的水体中总汞含量存在显著的差异, 丹寨、兴仁和万山水中汞含量变化范围分别是 6.18~578.48ppt, 108.21~2136.15ppt, 5.17~1885.40ppt。它们的在矿山水体中汞含量的平均值分别是 158.10 ppt、327.31 ppt、712.26 ppt; 它们的在河水中汞含量的平均值分别是 68.07ppt、383.05 ppt、18.4 ppt。其中丹寨水体中汞含量在 I、II 类水质范围占 30%, III 类水质占 10%, IV 类水质占 50%, IV 类以上水质占 10%; 兴仁水体中汞含量没有 I、II、III 类水质, IV 类水质占 94.9%, IV 类以上水质占 5.1%; 万山水体水质汞含量在 I、II 类水质范围占 41.2%, III 类水质占 17.65%, IV 类水质占 23.5%, IV 类以上水质占 17.65%。说明该地区水体已经受到一定程度的污染。就总体而言, 各研究区水体中汞含量的比较如图 5—2, 其中矿区水体中汞含量分布特征是: 万山>兴仁>丹寨;

河水中的汞含量的分布特征是：兴仁>万山>丹寨。从前面分析中基本化学特征水体可知，万山和丹寨这两个汞矿区的水化学特征很有相似性，然而其水体中汞含量有极大的差别，就万山的矿渣水与丹寨的废弃的矿硐水相比较，万山水体中汞含量远远大于丹寨水体中汞的含量，这可能与汞矿的汞的储量、开采规模有关，同时还可能与汞矿停产时间有关，丹寨汞矿由于产量下降 1985 年已停产，而万山汞矿是在 2001 年停产。而兴仁高砷煤矿区水体中汞含量比丹寨汞矿区要高，主要是由于汞是亲硫元素，而兴仁水体中硫酸根离子浓度远远高于丹寨水体中硫酸根浓度。

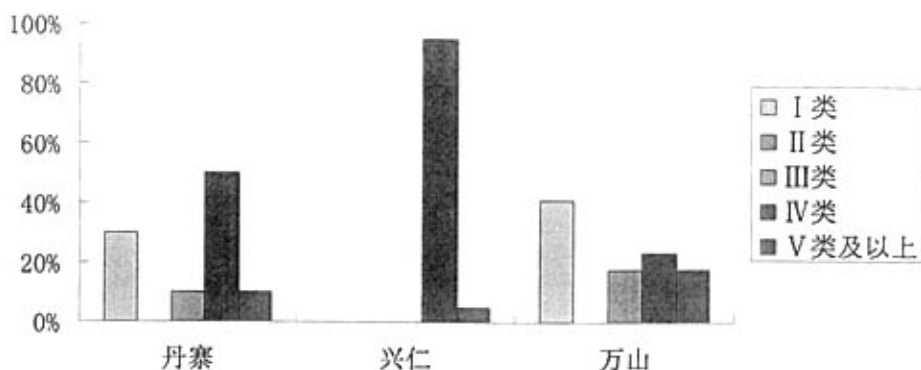


图 5—2 典型矿区间水体中汞含量标准分类

5.2 典型矿区的汞在土壤、沉积物的分布对比研究

5.2.1 典型矿区间土壤总汞分布特征对比分析

目前我国表层土壤汞含量范围为 0.001~45.9mg/kg。从图 4—6 和表 4.6 可以看出，丹寨研究区土壤汞含量范围为 0.67~20.89mg/kg，与国家土壤重金属汞的分级标准比较（GB15618—1995），土壤汞含量都没有达一级标准，达二级标准的样品数占 16.7%，达三级标准的样品数占 16.7%，超三级标准的样品数占 66.6%。与背景值相比可以看出，土壤汞含量超出国家背景值的样品数都是 100.0%。说明丹寨土壤汞含量已经有较大面积的污染；从图 4—9 和表 4.8 可以看出，兴仁研究区土壤汞含量范围为 0.01~2.65mg/kg，与国家土壤重金属汞的分级标准比较，土壤汞含量达一级标准的样品数占 28.6%，达二级标准的样品数占 69.0%，超三级标准的样品数占 2.4%。与背景值相比可以看出，土壤汞含量超出国家背

景值的样品数占 84.0%。说明兴仁土壤汞含量已经有部分面积的污染；万山研究区土壤汞含量范围为 1.1~164.61mg/kg，与国家土壤重金属汞的分级标准比较，几乎所以都超过土壤三级标准。土壤汞含量超出国家背景值的样品数为 100.0%。说明万山土壤汞含量已经有较大面积的污染。就总体而言，各研究区间土壤中汞含量的比较：万山>丹寨 >兴仁。尽管丹寨汞矿的矿石中汞含量在所有汞矿中含量是最高的，但是从贵州汞矿分布图（图 2—1）可以看出，黔东南的汞矿区分布比较密集，在万山汞矿区周围还有铜仁汞矿、白岩壁汞矿、和平镇汞矿、新晃汞矿。出现万山汞矿区土壤中汞含量比丹寨汞矿区高的原因可能与汞矿带的分布有关，还与汞矿开采规模，汞矿停产时间有关。

5.2.2 典型矿区间沉积物总汞分布特征对比分析

由于丹寨研究区湖泊很少，所以采集的沉积物样品数量有限，只是采集一个样品，并不具有代表性，但其沉积物中汞含量为 8.71mg/kg。因为沉积物与水体相通，重金属极易在上覆湖水作用下溶解迁移进入湖水。其中丹寨、万山沉积物汞含量比较高，表明近年来已经影响到湖泊环境。而后被水中的胶状物或悬浮物质吸附而沉淀下来。湖水在一定条件下会发生迁移富集，但湖泊沉积物仍然是某一地区长期、持续污染物排放量的记录，是环境污染演变的信息载体（王永红，2002）。

而兴仁研究区，从图 3—4 中可以看出，沉积物采样点跟其土壤一样，主要布置在煤矿区，在 22 个沉积物样品中，其中有 8 个未检测出汞，其它检测出的汞含量最高也只有 0.25 mg/Kg。表明兴仁沉积物中的汞含量基本都在正常范围。

由前文（第四章）的讨论，对兴仁高砷煤矿区土壤和沉积物中汞含量的比较，发现沉积物中汞含量反而比相对应土壤中汞含量低。这与以往的沉积物中重金属比土壤中的含量要高相反。这种现象可能是由于兴仁重金属在沉积物中沉积后再释放到水体中有关，由于氧化还原条件的变化，许多重金属元素往往伴随氧化还原敏感性元素 Fe、Mn 发生沉积后的再迁移，从表 3.2 与表 3.6 可以看出，兴仁水体中的 Fe、Mn 相对较高。

万山矿区溪流沉积物中总汞含量在 4.34~12.65 mg/kg 范围，在三个研究区当中都是最高的。

对比丹寨、万山和兴仁采样点的环境特征和兴仁明显不同，前两者主要是汞

矿区，而后者主要是在高砷煤矿区。各研究区间沉积物中汞含量的比较：万山>丹寨>兴仁。这与前面对比的土壤中的结论相同，这可能是由于沉积物与土壤的汞有相同的影响因素。

5.3 本章小结

通过对丹寨、兴仁、万山这三个典型矿区的水体、土壤和沉积物中汞含量进行对比分析，及其三矿区的水体中基本化学特征对比分析，得出以下认识：

1、丹寨、万山研究区中汞在土壤和沉积物中具有相同的特征：沉积物>土壤。而兴仁研究区中汞在环境介质中的总体分布特征为：土壤>沉积物，这与它们的水化学特征、地质背景有关；

2、各研究区间矿山水体中汞含量分布特征：万山>兴仁>丹寨，而河水中汞含量的分布特征：兴仁>万山>丹寨；各研究区土壤中汞含量的分布特征：万山>丹寨>兴仁；各研究区间沉积物中汞含量的比较：万山>丹寨>兴仁，这可能与汞矿的汞的储量、开采规模、汞矿带的分布有关，同时还可能与汞矿停产时间有关。

3、丹寨的水体、土壤和沉积物样品的汞含量较高，已超出了正常的标准，土壤中的最高汞含量高达 2.65mg/kg。说明该地区仍为汞重污染区，需要进一步治理。

4、兴仁沉积物中汞含量基本是在正常范围之内。这样与前文提到的土壤中汞的归趋有 4 种可能中的——可溶性汞和粘土颗粒吸附的汞进入水体相关，因为该区的水体 pH 值都比较低，所以重金属从沉积物中溶出。

第六章 结论与展望

6.1 结论

对贵州典型矿区，丹寨、兴仁和万山矿区环境问题展开全面调查的基础上，着重对水体、土壤和沉积物中汞的分布及其环境地球化学行为和规律进行了较为详细地研究和探讨，最终得出以下几个主要的结论：

1、汞矿区与其它矿区中水化学特征相比，汞矿区之间的水化学具有一定的相似性，而兴仁高砷煤区的水化学特征明显与汞矿区不同，同时兴仁河水与地下水体中的化学特征也相似，这与矿区的地质背景有关；

2、贵州典型矿区丹寨、兴仁和万山水体中汞的含量分别是6.18~1540.39ppt、123.46~2136.15ppt、5.17~1885.40ppt，其中三个矿区的矿山水体中汞的平均含量分别为158.10 ppt、294.76 ppt、712.26 ppt。它们的分布符合万山>兴仁>丹寨的特征，而河水中的分布有兴仁>万山>丹寨的特征，出现这种结果主要与水体中的化学特性、汞矿区中汞的储量、开采规模有关，同时还与汞矿停产时间有关；

3、贵州典型矿区丹寨、兴仁与万山土壤汞的含量分别是0.67~20.89mg/kg、0.01~2.65mg/kg、1.1~164.61mg/kg，它们的分布符合万山>丹寨>兴仁特征。沉积物中汞含量的比较也是得到相同的结果，主要与矿区的地质背景、汞矿带的分布、还与汞矿开采规模、汞矿停产时间有关；

4、汞矿区（丹寨、万山）中汞在土壤与沉积物中表现相同的特征：沉积物>土壤，表明在汞矿区沉积物对汞的富集强于其它环境介质，这与其地质背景、开采规模有关。而高砷煤矿区（兴仁）中汞在土壤与沉积物中的总体分布特征为：土壤>沉积物，说明土壤对汞的富集强于其它环境介质，这与研究区的化学特性有关。

6.2 展望

通过本论文的研究工作，对丹寨、兴仁和万山矿区环境问题的研究，得出了一些有意义的结论，但是，由于受时间、研究条件等因素的限制，论文工作中尚存在一些不能准确解释和阐明的现象和问题，在今后的研究工作中需要作进一

步深入研究和探讨。

1、对汞矿区的汞的迁移转化要从其地质背景、汞的储量、开采规模、停产时间这些方面进行研究。对不是汞矿区的矿区，研究汞的迁移转化，主要考虑其环境介质的化学特征。对丹寨汞矿区的土壤中汞的含量有很大的减少的具体原因还不是十分了解，还要进一步对其进行研究；

2、对研究区域的所有的环境介质进行研究，包括水体、土壤、沉积物、生物、大气等，对这些环境中各介质间的迁移转化建立数学模型，这样样才能真正摸清汞的迁移转化规律；

3、结合气候对汞迁移因素进行研究，汞是唯一一种在自然环境下呈液态的金属元素，其容易随大气迁移，根据当地的气候、地形等因素的影响，对全球的汞的迁移做进一步的研究。

参考文献

- 陈建华,林玉环,彭安.毛细柱与填充柱气相色谱法分析环境中甲基汞. *Environmental Science* July,1999.
- 瞿丽雅.贵州省汞污染防治与生态恢复. *贵州师范大学学报*,2002,20(3):56~59.
- 翟平等.松花江沿江人甲基汞含量的调查研究. *中国环境科学*,1991,Vol 11,No.1,75~77.
- 丁振华.微粒矿物的地球化学活性与生物活性. *矿物岩石地球化学通报*,1998,17: 263~268.
- 冯新斌,陈业才,朱卫国.土壤中汞存在形式的研究. *矿物学报*,1996,16(2):218~222.
- 冯新斌. 贵州部分地区土壤汞释放通量及其影响因素的研究[J].*地质地球化学*,1995,6:123~125.
- 冯新斌,洪业汤.汞的环境地球化学研究进展. *地质地球化学*,1997, 4(4):104~108.
- 方凤满,王起超.土壤汞污染研究进展. *土壤与环境*,2000,9(4):326~329.
- 高婕,王禹,孙成,张必颖,苗欣. 香港近海沉积物中汞残留研究. *环境保护科学*,2004,6.30(123):35-37
- 国家环境保护局.环境背景值和环境容量研究[M].北京:科学出版社,1993.3~6.
- 贵州省地质矿产局.贵州省区域地质志.北京:地质出版社,1987.
- 公元 2000 年贵州区域环境预测, 专题研究汇编, 1985.
- 黄文辉,杨宜春. 中国煤中的汞. *中国煤田地质*,2002,1(14):37~40.
- 侯亚敏,冯新斌,王少锋等. 贵阳市及其郊区土壤大气界面间汞交换通量的初步研究. *土壤学报*,2005,42(1):52~58.
- 惠春法,李俊生. 汞污染前后的对比调查研究. *环境污染与防治*. 1995,16(1):33~35.
- 林齐维,李庆新,霍丽雅,张海燕,何锦林,谭红. 丹寨汞矿冶炼厂土壤汞污染的初步研究. *贵州环保科技*,1998,4(2):23~26.
- 刘俊华,王文华等. 北京市二个主要工业区汞污染及其来源的初步研究. 1998,18(3):331~336.
- 刘汝海,王起超,郝庆菊,王艳,李志博. 三江平原湿地土壤汞的分布特征及影响因素分析. *水土保持学报*,2003,17(1):122~130.
- 刘迎晖,郑楚光,程俊峰,游小清. 燃煤烟气中汞的形态及其分析方法. *燃料化学学报*,2000,28(5):463~467.
- 潘家永,张乾,邵树勋,张忠. 万山汞矿卤素元素地球化学特征及其地质意义. *矿物学报*,1999,19:90~97.
- 史崇文,郭新波,杜忠义. 山西土壤 Hg、Cd、As、Pb 最高允许浓度研究. *华北地质矿产杂*

志,1996,11(2):189~192.

宋春然,何锦林,谭红等. 贵州省农业土壤重金属污染的初步评价. 贵州农业科学,2005,33(2):13~16.

孙铁铸. 污染生态学. 北京:科学出版社. 2001:289~291.

谭红,何锦林,梁建,斯缔夫,尤纳斯,肖子范,奥里瓦. 中国贵州大气汞的沉降. 贵州科学,2000,18:34~42.

唐以剑,章申. 蓟运河中汞的环境地球化学. 环境科学丛刊,1984,Vol 5, No.2.

唐永鉴,等.环境学导论[M].北京:高等教育出版社,1987.

王少锋,冯新斌,仇广乐,等.夏季红枫湖地区农田土壤一大气界面汞交换通量的初步研究. 矿物岩石地球化学通报,2004,23(1):19~23.

王德铭. 水环境汞污染及其毒理反应系统的研究进展. 水科学进展,1997,12(4):359~364.

王永红,沈焕庭,河口海岸环境沉积速率研究方法. 海洋地质与第四纪地质,2002,22(2):115~120.

文玉芳,廖激,熊定国,等. 岷—沱江汞环境背景值研究. 四川环境,1991,10(3):67~76.

吴世安. 松花江主要汞污染源治理对渔民发汞值影响的研究. 环境科学,1994, Vol 15, No.4. 15(4):39-40

吴攀. 碳酸盐岩地区矿山环境地球化学研究. 中国科学院地球化学研究所博士论文. 2002.

萧蕴英等. 污灌对农作物含汞量的影响. 甘肃环境研究与监测,1997,10(4):18~20.

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

杨元根,刘丛强,吴攀,张国平. 贵州赫章土法炼锌导致的土壤重金属污染特征及微生物生态效应. 地球化学,2003,32:131~138.

阎海鱼,冯新斌,商立海等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究. 分析测试学报,2003,22(5):10-13

于常荣. 松花江鱼类汞污染现状研究. 环境科学,1994, Vol 15, No.4. 15(4):35-40

中野雅夫. 关于阿贺野川河的汞污染和新泻水误病的发生. 1996.

张乃明,张守萍. 武王武西太原污灌区农田土壤汞污染状况及其生态效应. 2001,32(2):95~96.

张梁, 中国国土资源经济研究院环境经济研究室主任, 研究员, 2004

中国矿床编委会.中国矿床(上).北京:地质出版社, 1989.

Alexey Ryaboshapko, Russell Bullock, Ralf Ebinghaus, Ilia Ilyina. Kristen Lohmand, John Munthe, Gerhard Petersen, Christian Seigneur, Ingvar Wangberg Comparison of mercury chemistry models Atmospheric Environment 2002. 36:3881~3898.

- A.J.Renneberg, M.J.Dudas. Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere*, 2001(45):1103~1109.
- Brosset C. The behaviour of mercury in the physical environment. *Water, Air and Soil pollut*, 1987,34:146~166.
- Balogh SJ, Nleyer ML, Johnson DK. Transport of mercury in three contrasting river basins *Environ . Sci. technol*. 1998, 32(4): 456~462.
- Cossa, Daniel. Cotte-Krief. Marie-Helene. Mason. Robert P. Breteau. Sanjuan J. Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. *Marine Chemistry*, Nov 2004, Vol. 190, 9~21.
- Claudio Trombinia, Daniele Fabbria, Marco Lombardoa, Ivano Vassuraa, Elisabetta Zavolia, Milena Horvatb, Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *Continental Shelf Research* 23(2003)1821~1831.
- Cai Y, Jaffe R, Jones R. D. Interactions between dissolved organic carbon and mercury species in surface waters of the Florida Everglades. *Applied Geochemistry*, 1999,14:395~407.
- David M. Pyle, Tamsin A. Mather The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle *Atmospheric Environment* 2003, 37:5115~5124.
- Davis A, Bloom N.S. and Que Hee S.S. The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments: review. *Risk Analysis*. 1997,17(5):557~569.
- Daniela Salvagio Manta. Massimo Angelone. Adriana Bellanca, Rodolfo Neri Heavy metals in urban soil: a case study from the city of Palermo (Sicily) ,Italy, *The Science of the Total Environment*:2002, 229~234.
- D.J. Swaine. Trace elements in coal. Butterworth, Guildford, U.K., 1990.
- Feng xinbin, Chen yecai, Zhu weiguo, The Distribution of Various Mercury Species in Soil. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1997, 2.16(2): 183~188
- Fang, Fengman, Wang, Qichao Li, Junfeng, Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China : source, cycle, and fate. *Science of the Total Environment*; Sep2004, Vol330.
- FLAVIA NOGUEIRA, Mercury from gold minings in the Pantanal of Poconé (Mato Grosso, Brazil) . *International Journal of Environmental Health Research*, 1997, 181~191.

Guoping Zhang, Cong-Qiang Liu, Pan Wu, Yuangen Yang. The geochemical characteristics of mine-waste calcines and run off from the Wanshan mercury mine, Guizhou, China. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 1735~1744.

Horvat, Milena. Nolde, Nataša. Fajon, Vesna. Jereb, Vesna. Logar, Martina. Lojen, Sonja. Jacimovic, Radojko. Falnoga, Ingrid. Liya, Qu. Faganeli, Jadran. Drobne, Damjana. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Science of the Total Environment*: Mar 2003, Vol. 304 Issue 1~3, p231, p26.

Johnson, M.S., Eaton, J.W. Environmental contamination through residual trace metal dispersal from a derelict lead-zinc mine. *Journal of Environmental Quality*, 1980, 9, 175~179.

J.A. Omgbu and M. A. Kokogho Determination of Zn, Pb, Cu, and Hg in soils of Ekpan, Nigeria *Environment International* 1993, 6(19): 611~613.

Kim Ki-Hyun, Kim Min-Young. Some insights into short-term variability of total gaseous mercury in urban air. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 49~59.

Krzysztof Loska, Danuta Wiechula, Irena Korus Metal contamination of farming soils affected by industry, *Environment International* .2003.

Kinniburgh-D-G, Jackson-M-L, Syers-J-K. Adsorption of Alkaline Earth, Transition and Heavy Metals Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminum [J]. *Soil Sci.* 1976, 40: 796~799.

Lin Che-Jen, Pehkonen. The chemistry of atmospheric Mercury: a review. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2067~2079.

Lindqvist, O. et al. Mercury in the Swedish environment *Water Air and Soil pollution*, 1995, 55.

Prasad Pai, David Niemi, Bill Powers, A North American inventory of anthropogenic mercury emissions, *Fuel Processing Technology* 2000, 65-66: 101~105.

Lindberg S E, KIM K H, MEYERS T P et al. Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: tests over contaminated soils [J]. *Environmental Science Technology*, 1995, 29: 126~135.

Mae Sexauer Gustin, Steven E. Lindberg, Kenneth Austin et al., Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets [J]. *The Science of the Total Environment*. 2000. 259: 61~71.

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

- Marks R , Beldowska M. Air-sea exchange of mercury vapour over the Gulf of Gdansk and southern Baltic Sea .J .Marine Systems,2000, 27 :315~324.
- Milena Horvat “Mercury as a Global Pollutant” — International conference Anal Chim 1997,358:361~362.
- Manson RP,Fitzgerald W F, Morel F.M. The biogeochemical cycling of elemental mercury:anthropogenic influences Geochimica etal Cosmochimica Acta, 1994, 58:3191~3198.
- Mason RP, Sullivan KA. Mercury and methylmercury transport through an urban watershed.Water Res. 1998, 31:321~330.
- N.Pirrone, P.Costa, J.M. Pacyna, R. Ferrara Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region Atmospheric Environment 2001,35:2997~3006.
- Plant.J.A, Baldock.J.W, and Smith.B, The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing countries: a review. From Appleton J .D ,Fuge R ,and Mc Call G J.H ,(eds): Environ.Geochem. Health.Geological Society of American, special publication ,1996, No.113,7~22.
- R.C. Churchill, C.E. Meathrel, P.J. Suter. A retrospective assessment of gold mining in the Reedy Creek sub-catchment, northeast Victoria, Australia:residual mercury contamination 100 years later. Environmental Pollution 132(2004),355~363.
- Reimann D.O,etal1.Deposition of airborne mercury near point sources.Water Air and Soil Pollution,1974,13:179~193.
- Slemr F. Schuster G and Seiler W, Distribution speciation and budget of atmospheric mercury [J]. Journal ofAtmospheric Chemistry, 1985.3:407~434.
- Stallard R.F.and Edmond J.M.,1987. Geochemistry of the Amazon ,weathering chemistry and limits to dissolved inputs [J].J. Geophys Res.,92,8293~8302.
- Tan Hong, He Jinlin, Oliver Lindqvist, Xiao Zifan, Mercury emission from its production in Guizhou province, China Guizhou Science,1997,15:112~117.
- Whyte DC, Kirchner JW Assessing water quality impacts and cleanup effectiveness instreams dominated by episodic mercury discharges. The Science of the Total Environment.2000,260:1~9.
- WHO,1976a, L, nvironmental Health Criteria J:Mercury,World Health organization,Geneva,1~144.

致 谢

在三年研究生学习生活即将结束之时，回首这几年的历程，我由衷地感谢在这三年的学习、生活中给予我帮助、指导和温暖的师长、同学和朋友，以及我的家人。

首先，衷心地感谢我的导师杜定全、吴攀两位老师。对我这样一个离家几千里的学子，无论从学习上，生活上，他们都给予了悉心的指导和无微不至的关心。感谢我的恩师吴攀老师对我自始至终的关心和帮助，他严谨治学的态度和公平公正的作风，以及宽容大度的胸襟，都将是我一生学之不尽、用之不竭的宝贵财富，他对我治学做人的教诲，我将铭记在心。感谢吴攀老师在学业上给予我的无私帮助和指导。吴老师和杜老师在我论文的撰写过程中倾注了大量的心血，给了我很多热心的帮助，提供了很多宝贵的意见、建议和资料。我再次感谢两位导师对我的关怀和厚爱！

感谢资环学院的各位领导、老师的关怀。感谢顾尚义老师对我的关心。感谢贵州省理化中心的谭红老师、何锦林老师以及谢锋师兄在我实验中所给予的很多帮助。同时还要感谢张竹如老师在我论文的初期资料收集方面提供了热心的帮助，在这里一一表示衷心的感谢。

感谢我的同学们在学习、生活中给予我的帮助和友情。感谢我的师妹陶秀珍给我的极大帮助。同时还感谢龚朝兵同学在采样期间给予的帮助。

值此论文脱稿之际，再次向所有关心、帮助、支持我的老师、同学、朋友和家人致以最诚挚的谢意！

刘鹏

2006年5月

附 录

攻读学位期间发表的学术论文:

- [1]刘鹏, 吴攀, 陶秀珍. 贵州丹寨汞矿土壤汞含量的变化趋势, 环境科学与技术. 2005 年增刊.
- [2]刘奇, 汤泽和, 刘鹏, 谢作晃. 微囊藻毒素的综述. 贵州工业大学学报. 2005 年增刊.

攻读学位期间参加科研项目:

- 1. 省优秀科技教育人才省长专项资金项目: “碳酸盐岩对矿山环境有害元素的抑制和活化作用机理”。
- 2. 贵州省科学技术基金项目: “汞矿山复垦中汞的农业环境效应”。
- 3. 贵州工业大学博士基金项目: “矿区周围土壤质量演化及其农业环境效应”。
- 4. 遵义市汇川区发展和改革局横向项目: “遵义市汇川区石漠化综合防治规划”和“遵义市汇川区石漠化综合防治项目建议书”编制。
- 5. 开阳县人民政府项目, 贵阳市开阳磷矿区地质灾害综合防治方案。

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究在做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：刘鹏 日期：2006年6月

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解贵州大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权贵州大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：刘鹏 导师签名：刘鹏 日期：2006年6月