

西南喀斯特地区表生生态环境中汞的生物地球化学研究进展

冯新斌, 汤顺林, 仇广乐, 商立海, 闫海鱼, 蒋红梅, 王少锋, 李广辉, 李仲根,
李平, 侯亚敏, 戴前进, 郑伟, 何天容, 付学吾, 万奇

中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

摘要:汞的污染已经引起地学和环境工作者的关注, 尤其是作为全球两大汞-锑矿带之一的我国西南地区。近年来, 我们系统研究了西南地区自然过程和人为活动向大气的排汞通量、土法炼锌和土法炼汞对生态环境的影响、大规模汞矿开采造成的环境汞污染、高汞背景和多汞污染来源地区水库汞的生物地球化学循环演化特征。研究表明, 无论自然过程还是人为活动, 西南地区尤其是贵州省是全球大气汞的重要释放源; 矿业开采造成了严重的环境汞污染, 对当地居民的身体健康构成了严重的危害; 这一地区的新建水库是汞甲基化的重要场所, 对生态环境有潜在的危害。

关键词:汞; 甲基汞; 自然过程; 水库; 矿业活动

西南是我国乃至世界喀斯特(石灰岩)分布最广的山区之一。自然因素与人为活动(不合理的农业活动)的叠加造成了非常严重的石漠化现象。从全球地质背景看, 西南正好处于全球汞矿化带中, 有“西南大面积低温成矿域”之称。区内分布着大量的汞矿和含汞较高的铅、锌等金属矿床。由于受低温热液活动的影响, 流域内基岩以富含 Au、Ag、Hg、Sb、As、U、Cu、Pb 和 Zn 等元素为特征, 成为一个特殊的地球化学省。区内矿产资源的不合理开发, 也加剧了西南地区内表生环境的汞污染。贵州还是燃煤汞污染严重的地区^[1,2]。由于受到区域地质背景的影响, 产煤的主要层位二叠系龙潭组煤层中汞的含量普遍较高^[1,2]。目前贵州每年因燃煤向大气的排汞量已达 10 余 t, 至少有 50% 汞沉降在流域范围内^[2]。随着西部大开发的推进和“西电东送”战略的实施, 贵州还将进一步提升火力发电能力。所有这些表明, 西南地区表生环境汞污染问题将日益突出。

近年来, 本课题组系统研究了西南地区自然过程和人为活动向大气的排汞通量、土法炼锌和土法炼汞对生态环境的影响、大规模汞矿开采造成的环境汞污染、高汞背景, 以及多汞污染来源地区水库汞的生物地球化学循环演化特征。

1 土壤是大气汞的重要自然释放源

在建立动力学通量箱与大气自动测汞仪联用技术高时间分辨率测定土壤向大气的排汞通量的基础上^[3,4], 我们探讨了万山汞矿区、滥木厂汞矿区、务川汞矿区、贵阳红枫湖地区和贵阳市土壤向大气的排汞通量及制约汞的排放通量的因素^[3~7]。结果表明, 汞矿化带的土壤向大气的排汞通量除了受土壤汞含量的制约外, 还受光照强度的控制。土壤与大气间汞的交换通量呈现显著的昼夜和季节变化规律: 白天向大气的排汞通量高于夜间, 暖季节汞交换通量明显高于冷季节。在建立了土壤排汞通量与光照强度和土壤汞含量间的定量关系模型的基础上, 我们估算了贵阳市区土壤和滥木厂汞矿区土壤向大气的年平均排通量汞量分别为 $19.5 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}^{[3]}$ 和 $139.8 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}^{[4]}$ 。这些数据远比目前全球大气汞循环模型中使用的全球汞矿化带土壤向大气的排汞通量估算值 ($1.1 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$) 高 1~2 个数量级。这表明, 目前对自然来源, 特别是汞矿化带土壤向大气的排汞通量的估算是远远不足的。

收稿日期: 2006-04-20 收到

基金项目: 中国科学院“百人计划”资助项目; 中国科学院创新工程重要方向项目资助; (KZCX3-SW-443); 国家自然科学基金资助项目 (40173037, 40273041, 40273009, 40532014)

第一作者简介: 冯新斌(1968—), 男, 研究员, 博士, 环境地球化学专业。E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn.

2 燃煤排汞特征

我们建立了准确测定燃煤烟气中不同形态汞的采样和分析方法,测定了典型大型和中小型燃煤锅炉排放烟气中不同形态汞的含量及燃煤过程向大气排放不同形态汞的释放因子^[8,9],估算了贵州燃煤向大气的排放汞通量,证实了燃煤排放是贵阳市大气汞的首要来源之一。通过长期(共 17 个月)连续观测贵阳市居民区大气气态总汞含量,揭示了控制大气汞含量变化的气象因素和人为活动对大气汞含量变化的影响^[2,10,11]。研究表明,燃煤污染严重的贵阳居民区大气气态总汞平均含量为 8.4 ng/m^3 ,比全球大气背景含量的 1.5 ng/m^3 高出数倍。工业和民用燃煤是贵阳市大气汞的最主要来源,其中民用燃煤的季节性变化特点是导致贵阳市居民区大气汞含量季节性变化规律的主导因素。同时,贵阳市不同功能区大气中不同形态汞分布的详细研究发现,除了气态总汞含量偏高外,大气中活性气态汞和颗粒态汞含量均比北欧和北美报导的数值高出数倍,燃煤等人为活动是造成活性气态汞和颗粒态汞含量升高的主要原因^[12]。

3 自然水体与大气间气态总汞交换通量

利用动力学通量箱与大气自动测汞仪联用技术,详细测定了贵阳百花湖和红枫湖水体与大气间气态总汞的交换通量。研究发现,多数情况下水体中溶解气态汞处于过饱和状态,水体是大气汞的净源。自然水体与大气间气态总汞的交换通量有以下规律:白天高于夜间,夏季水体释放的汞明显高于冬季。水气间汞的释放通量与光照强度间有显著的线性相关关系。野外观测证实水体中二价汞的光致还原作用是表层水体溶解气态汞形成的主要机制^[13,14]。水体向大气的排汞过程是自然水体中汞的生物地球化学循环中非常重要的环节^[13]。水体向大气排汞是大气汞的源,这个过程同时减少了水体中能转化成甲基汞的二价离子汞的数量,减轻了水体汞的污染。

4 土法炼锌、炼汞的危害

贵州赫章土法炼锌造成的环境污染问题已引起极大的关注,当地政府于 2004 年初关闭了所有的土法炼锌作坊,但长期的冶炼活动对当地的生态环境造成的危害不可能在短期内消除。我们利用质量平衡的原理,估算了土法炼锌过程中汞的排放因子和历年向大气的排汞量。结果表明,土法炼锌活动是

贵州重要的大气人为释汞源^[15]。土法炼锌活动还造成了当地地表水和土壤环境的严重汞污染^[16]。

贵州务川的汞矿资源也很丰富,储量达 23 320.5 t,占全省总储量的 28%。汞矿开采历史已有四百来年,大规模开采冶炼活动始于 20 世纪中叶。由于受汞的价格和环境压力的影响,国营务川汞矿已于 2002 年闭坑。当地政府和环保部门也多次取缔土法炼汞,但偏僻的地理位置和经济利益的驱使,使该区仍然有较大规模的土法炼汞。务川汞矿区土法炼汞每年向大气排放高达 3.7~9.6 t 的汞,成为该地区一个重要的大气释汞源^[17]。土法炼汞人群遭受严重的汞蒸气暴露,已出现轻度慢性汞中毒症状,肾脏也遭受一定程度的损伤^[18]。

5 大型汞矿山汞的表生生物地球化学循环

我们通过对贵州万山和滥木厂汞矿区固体废弃物、水体、土壤、大气及不同生物体总汞和甲基汞的详细研究,阐述了汞矿闭坑后矿区环境汞污染、汞污染来源及汞的环境甲基化过程,系统论述了贵州典型汞矿区表生环境中汞的环境地球化学特征^[19~23]。汞矿区炉渣最高汞含量达 4450 mg/kg ,是矿区土壤、水体汞污染的直接来源,土壤、水体中最高总汞含量分别为 790 mg/kg 和 $9.3 \text{ } \mu\text{g/L}$;同时,矿区炉渣也是大气汞的重要来源,初步估算万山汞矿区炉渣向大气排放汞为 3.0 kg/a 。矿区炉渣还是环境甲基汞污染的潜在来源,不仅造成土壤、水体中甲基汞的高含量(土壤、水体中最高甲基汞含量分别为 $15 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 和 25 ng/L),还导致矿区下游环境中汞甲基化作用的增强。汞矿区粮食和蔬菜等农作物总汞含量普遍很高,均超过国家食品卫生标准规定的含量。蔬菜最高总汞含量 $18\,000 \text{ } \mu\text{g/kg}$,超出国家卫生标准($\leq 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$)的 1800 倍;稻米可食部分最高总汞含量 $1280 \text{ } \mu\text{g/kg}$,超出国家粮食卫生标准($\leq 20 \text{ } \mu\text{g/kg}$)的 64 倍。更值得关注的是,矿区稻米普遍富集甲基汞,可食部分甲基汞含量达 $20 \text{ } \mu\text{g/kg}$,不仅远远高出矿区其他农作物甲基汞的含量,而且已接近国家粮食卫生规定的总汞值。汞矿区居民已经遭受了汞的严重暴露,头发最高总汞含量 16 mg/kg ,最高甲基汞含量 4.4 mg/kg 。汞矿区居民汞暴露的途径是食物链、呼吸空气和皮肤等直接接触。风险评估表明,矿区居民通过进食稻米而造成的汞暴露量最高,日暴露量高达 $2.4 \text{ } \mu\text{g/kg}$;其次为蔬菜和大气,日暴露汞量分别为 $0.60 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 和 $0.21 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 。

不同汞暴露途径中, 进食稻米的风险因子高达 4.5。

6 乌江流域水库生态系统中的汞

通过乌江流域干流乌江渡和东风水库汞的生物地球化学循环演化规律的研究, 建立了输入-输出通量模型, 估算出东风水库总汞净通量 $-57\ 785.1\ \text{g/a}$, 占输入量的 40.2%; 乌江渡水库总汞净通量为 $-23\ 273.7\ \text{g/a}$, 占输入量的 14.0%, 都表现为总汞的“汇”。与总汞相反, 两个水库都表现为甲基汞的“源”, 东风水库甲基汞净通量为 $284.7\ \text{g/a}$, 占总输入量的 4.4%; 乌江渡水库甲基汞净通量为 $6622.0\ \text{g/a}$, 占总输入量的 80.1%。乌江渡水库甲基汞的“源”作用显著大于东风水库。水库表层沉积物是甲基汞的主要产生源。研究^[24]发现, 由于被淹没土壤有机质含量较低, 乌江流域水库无机汞甲基化的驱动力为水库内源性输入有机质。在一定的时间内, 随着水库的发育, 水库初级生产力水平提高, 内源性有机质输入量增加, 会显著促进沉积物中无机汞的甲基化进程。

参考文献:

- [1] Feng X, Hong Y. Modes of Occurrence of Mercury in Coals from Guizhou, P. R. China [J]. *Fuel*, 1999, 78: 1181-1188.
- [2] Feng X, Sommar J, Lindqvist O, Hong Y. Occurrence, emissions and deposition of mercury during coal combustion in the province Guizhou, China [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 139: 311-324.
- [3] Feng X, Wang S, Qiu G, et al. Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China [J]. *J. Geophys. Res.*, 2005, 110, D14306, doi:10.1029/2004JD005643.
- [4] Wang S, Feng X, Qiu G, et al. Mercury emission to atmosphere from Lanmuchang Hg-Tl mining area, Southwestern Guizhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39 (39): 7459-7473.
- [5] 王少峰, 冯新斌, 仇广乐. 贵州红枫湖地区冷暖两季土壤/大气界面间汞交换通量的对比 [J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 123-127.
- [6] 王少峰, 冯新斌, 仇广乐. 贵州滥木厂汞矿区土壤汞的释放通量及影响因素研究 [J]. *地球化学*, 2004, 33(4): 405-413.
- [7] 王少峰, 冯新斌, 仇广乐. 夏季贵州红枫湖地区土壤与大气间气态汞交换通量的初步研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(1): 19-23.
- [8] 汤顺林. 贵阳市燃煤与垃圾填埋场向大气释放汞的形态和通量研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004.
- [9] Tang S, Feng X, Shang L, Yan H, Hou Y. Mercury speciation in the flue gas of a small-scale coal-fired boiler in Guiyang, PR China [J]. *Journal de Physique VI*, 2003, 107: 1287-1290.
- [10] Feng X, Tang S, Shang L, Yan H, Sommar J, Lindqvist O. Total gaseous mercury in the air of Guiyang, P R China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304: 61-72.
- [11] Feng X, Shang L, Wang S, Tang S, Zheng W. Temporal variation of total gaseous mercury in the air of Guiyang, China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D03303; doi:10.1029/2003JD004159.
- [12] 郑伟, 冯新斌, 李仲根. 大气中颗粒态总汞的测定 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(4): 333-336.
- [13] Feng X, Yan H, Wang S, Qiu G, Tang S, Shang L, Dai Q, You Y. Seasonal variation of gaseous mercury exchange rate between air and water surface over Baihu reservoir, Guizhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(28): 4721-4732.
- [14] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K, Lindqvist O. 夏季自然水体与大气界面间气态总汞的交换通量 [J]. *中国科学(D辑)*, 2002, 3535(7): 609-616.
- [15] Feng X, Li G, Qiu G. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous method in Hezhang County, Guizhou, China. Part 1. mercury emission from zinc smelting and its influences on the surface water [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(36): 6223-6230.
- [16] Feng X, Li G, Qiu G. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous method in Hezhang County, Guizhou, China. Part 2. mercury contaminations to soil and crop [J]. *The Science of Total Environment*, 2006 (in pres).
- [17] 李平, 冯新斌, 仇广乐, 王少峰. 贵州省务川汞矿区土法炼汞过程中汞释放量的估算 [J]. *环境科学*, 2006 (印刷中)
- [18] 李平, 冯新斌, 仇广乐, 等. 贵州省务川地区土法炼汞工人汞蒸汽暴露调查及健康影响评价 [J]. *生态毒理学报*, 2006, 1 (1): 30-34.
- [19] Feng X, Qiu G, Wang S. Distribution and speciation of mercury in surface waters in mercury mining areas in Wanshan, South western China [J]. *Journal de Physique VI*, 2003, 107: 455-458.
- [20] Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou Province, southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20 (3): 627-638.
- [21] Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, north-eastern Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3): 549-558.
- [22] Qiu G, Feng X, Wang S, Xiao T. Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmuchang, Guizhou, southwestern China [J]. *The Science of Total Environment*, 2006 (in press).
- [23] 仇广乐, 冯新斌, 王少峰, 商立海. 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的初步研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27(3): 158-163.
- [24] 蒋红梅. 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.