

富集铊汞砷的生物是滥木厂铊矿床找矿和铊矿区污染的标志

张忠, 陈国丽, 张宝贵, 陈业材, 张兴茂

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

p618.880.8

[摘要] 滥木厂铊矿区植物和动物中 Tl、Hg、As 含量变化总的趋势是以 Hg 最高, Tl 次之, As 最低为特点。它们明显受生物赖以生存的地质地球化学和生物地球化学环境制约, 尤其是矿区水、土壤和岩、矿石中高背景 Tl、Hg、As 含量制约。矿区生物中 Tl、Hg、As 含量普遍高, 尤其在矿体和矿化层部位的风化土壤中, 植物的 Tl、Hg、As 含量异常高, 不难看出, 矿区生物中 Tl、Hg、As 含量的高低, 不仅是判别矿区污染程度的标志, 也是找矿, 特别是找育矿体的标志。

[关键词] 铊矿床 生物找矿标志 矿区污染标志 贵州省

[中图分类号] P618.88, X171 [文献标识码] A [文章编号] 0495-5331(2000)05-0027-04

贵州省兴仁县滥木厂铊矿床无论在生物富集成矿和热液改造成矿上, 还是在矿区铊汞砷复合污染和汞铊导致的汞铊复合中毒上都是世界罕见的典型实例。在笔者多年研究^[1-5]基础上, 本文着重从滥木厂铊矿区植物和动物中铊汞砷含量两个方面进行讨论。进而得出滥木厂铊矿区富集铊汞砷的生物是铊矿床找矿和铊矿区复合污染的标志。

1 地质概况

铊矿床位于黔西南坳陷区、扬子准地台西南缘, 濒临华南褶皱带北西端, 属地台型沉积区。矿体主要产于上二叠统龙潭组和长兴组地层中, 在沉积成岩时由生物富集形成的铊矿石仍然可见到大量的微古动物化石, 特别是有孔虫类和苔藓虫类化石占绝大部分。矿床中单个含矿体一般长 60 m~240 m, 宽 40 m~80 m, 厚 2 m~5 m。矿体呈似层状、条带状、囊状、串珠状、透镜状等形态。矿体和含矿体产状多与围岩地层产状一致, 倾角 25°左右, 工业矿物主要由铊的独立矿物红铊矿、斜硫砷汞铊矿和铊黄铁矿等组成^[3]。

铊矿床成矿模式大体可分为生物富集成矿和热液改造成矿两个阶段。前者与晚二叠世沉积成岩期同时或稍晚, 14 个硫化物矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 7.30‰, 与晚二叠世海水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相当, 属海西晚期成矿; 后者发生在中三叠世, 属印支期成矿。生物富集成矿期时, 地层中丰富的生物化石, 特别是微古生物化石被含铊成矿热液 (Tl、As、S 等) 交代形成呈生物假象的铊矿物, 特别是呈有孔虫假象的铊矿物, 代表沉积成岩成矿期, 即生物富集成矿阶段。该期铊矿物 (红铊矿) 几乎都呈现生物假象, 矿物颗粒细小, 多

小于 1 mm, 呈浸染状、胶状分布在含矿层中。铊矿石的贫富取决于微古生物的多少, 二者呈正相关关系。生物富集的含铊矿体基本保持沉积时地层产状和岩性特点, 不同的是含矿层中微古生物化石完全被铊矿物所替代。该阶段含矿体几乎被后期热液改造作用破坏殆尽, 残留极少。

后者即热液改造成矿阶段, 由于热液改造和叠加作用, 形成的改造矿石, 特别是改造型富矿石, 几乎完全改变了生物富集成矿阶段的面貌。岩、矿石的结构和产出特点与常见的有色金属 (Hg、Sb、Pb、Zn 等) 矿床没明显差别。该阶段与生物富集成矿阶段形成的矿物, 特别是铊矿物明显不同, 颗粒粗大, 均大于 1 mm, 个别晶体可达 5 mm~10 mm。矿物形态多样, 有块状、放射状、板状等。铊矿体形态多样, 呈层状、透镜状和囊状等。铊矿体和矿石中见不到生物化石和生物假象铊矿物, 完全被典型热液矿物所代替。

2 试样预处理及分析

2.1 植物样品

将野外采集的蔬菜和野生植物用水漂洗, 除泥, 保持根系完整, 在通风处晾干。在室内用清水洗净附着的灰尘、土粒和农药等, 用蒸馏水冲洗 3 遍, 按根、茎、叶、花、果分类, 在烘箱内用 60℃ 烘干, 干样用植物碎样机粉碎, 过 40 目筛 (孔径 0.045 mm), 将待测样放干燥器内保存。

2.2 动物样品

将采集的猪和鸡各器官用冰筒分装回实验室, 处理前均放在 -4℃ 的冰箱内保存。处理样品时先解冻, 后用清水洗净, 再用蒸馏水清洗 3 遍, 用纱布擦干表面

水分,用剪刀剪成小块后称湿重,立即进行测定。

2.3 分析方法

Hg、Tl、As 用硝酸—高氯酸—消化法 分别称取植物样 1 g(干样)于 150 ml 三角瓶和动物样 5 g~10 g(湿样)于三角瓶中,分别加入 4:1 的硝酸和高氯酸 15 ml,摇匀,瓶上插一个小漏斗,在电热板上以 140℃ 加热,保持微沸状态。待样品完全溶解(淡黄色清亮液)取下冷却。用 10 ml 1N 硫酸冲洗小漏斗和三角瓶四壁,摇匀,将溶液转入 100 ml 容量瓶中,用蒸馏水洗三角瓶 3 遍,每次洗涤液均并入容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀即为消化液,待测 Hg、Tl、As。

消化液中 Tl 和 As 在 PE5100PC 型原子仪上分别用火焰光度法和石墨炉法测定并计算;Hg 用测汞仪测定,空白测定用同法。检测限均为 0.001×10^{-9} 。

3 矿区植物中 Tl、Hg、As

3.1 蔬菜中 Tl、Hg、As

采集矿区 9 种有代表性蔬菜分析它们根、茎、叶、果实中 Tl、Hg、As 含量(表 1)。分析表明,蔬菜样

表 1 蔬菜样品中 Hg、Tl、As 含量 10^{-9}

编号	名称	Hg	Tl	As
		变化范围	变化范围	变化范围
E-1	甘蓝叶	107-442.2	21-420.458	1.342-6.159
E-2	甘蓝老叶	1251.2	1614.339	2.880
E-3	甘蓝茎	56668.7	12.50114.011	1.2452.745
E-4	甘蓝根	1075910.6	7.5142.22	4.22011.300
E-5	叶用甜菜叶	1414.2	3.75	3.690
E-6	叶用甜菜茎	523	51.50	2.585
E-7	叶用甜菜根	2526	29.75	5.505
E-8	莴苣菜叶	3001	15.75	6.705
E-9	莴苣菜茎	1010.4	3.00	4.945
E-10	莴苣菜根	1375	15.07	7.942
E-11	韭菜叶	835.6	13.50	3.620
E-12	韭菜茎	500.5	12.50	4.455
E-13	韭菜根	1992.9	12.75	6.795
E-14	白菜叶	2066	32.50	
E-15	白菜根	209	47.50	
E-16	菜菔叶	420	69.70	
E-17	菜菔茎	76	60.00	
E-18	菜菔根	166	98.00	
E-19	南瓜肉	64	23.00	
E-20	南瓜子	42	10.00	
E-21	红薯	56	8.50	
E-22	铃薯	180.1	19.50	1.455
富集系数		11.001	0.255	0.003
Hg:Tl:As		8:1:0.044		

分析单位:中国科学院地球化学研究所环境国家重点实验室
 品中 Hg 含量最高,次为 Tl,As 最低。3 种元素在不同蔬菜和同一蔬菜不同部位中含量均有明显变化,除个别样品外,Hg、As、Tl 多富集在蔬菜的根和叶中,茎中明显降低,果实和块茎中最低。Tl、Hg、As 含量变化一般遵循叶和根中含量明显高于茎的规律。

3.2 粮食中 Tl、Hg、As

选择矿区有代表性粮食玉蜀黍、稻米和豆类分

析它们中 Tl、Hg、As 含量(表 2)。它们中 Tl 和 Hg 含量较蔬菜中含量明显降低,As 含量略高于蔬菜中含量。从富集系数分布可看出它们的变化规律性,即 Hg 明显富集,而 Tl 和 As 均低于其地壳平均含量。粮食中 Tl、Hg、As 含量高低主要取决于生长植物的土壤中 Tl、Hg、As 含量高低,其次取决于元素本身的地球化学性质。如黑褐色和黄褐色土壤中 Tl、Hg 含量不同,前者含量低于后者(表 3),故前者生长的玉蜀黍中 Tl 和 Hg 的含量明显低于后者,As 的含量变化不明显。表 2、3 中还表明,由于元素受本身生物地球化学性质的制约,元素在同一种粮食和不同种粮食中的含量变化均有差异。

表 2 粮食中 Tl、Hg、As 10^{-9}

编号	名称	Hg	Tl	As	备注
1	小豆	485.6	9.742	6.405	绿色,爬山豆
2	云豆	376.6	12.244	4.278	花色,四季豆
3	云豆	121.7	13.495	15.404	杂色,四季豆
4	玉蜀黍	937.4	10.748	5.844	黄色,玉米
5	玉蜀黍	114.5	15.499	5.110	白色,玉米
6	玉蜀黍	129.1	12.749	3.930	黄白色混杂
7	玉蜀黍	136.4	10.001	3.455	黄白色混杂
8	玉蜀黍	49.0	6.500		黄色,玉米
9	玉蜀黍	49.0	8.000		白色,玉米
10	稻米	49.0	13.500		大米
富集系数		3.06	0.03	0.004	

分析单位:中国科学院地球化学研究所环境国家重点实验室。

表 3 土壤化学成分和 Tl、Hg、As 含量

化学成分 (%)	95E-1 黄褐色土壤	95E-4 黑褐色土壤	95E-2 黄褐色土壤	95E-12-1 黄褐色土壤
SiO ₂	0.82	44.65	46.27	44.76
TiO ₂	1.84	1.86	1.84	1.88
Al ₂ O ₃	14.22	17.35	6.39	18.08
Fe ₂ O ₃	13.97	14.54	10.85	15.42
FeO	0.30	0.50	2.29	0.25
MnO	0.11	0.12	0.25	0.08
MgO	0.08	0.08	0.38	0.09
CaO	0.76	0.55	2.61	0.41
Na ₂ O	0.08	0.10	0.60	0.11
K ₂ O	0.94	0.91	1.51	1.04
H ₂ O ⁺	12.70	17.10	10.98	11.50
H ₂ O ⁻	2.35	0.01	2.96	2.88
P ₂ O ₅	0.44	0.97	0.45	0.44
S	0.46	0.45	1.91	2.07
As ($\times 10^{-9}$)	50000	75000	30000	12500
Tl ($\times 10^{-9}$)	22900	27800	394000	611000
Hg ($\times 10^{-9}$)	170	3010	4600	2430
合计	99.07	99.19	99.29	99.01

分析者:中国科学院地球化学研究所中心分析室 李荪蓉。

3.3 野生植物中 Tl、Hg、As

采集铀矿床赋矿层生长的 3 种多年生野生植物,分析它们中 Tl、Hg、As 含量(表 4),从分析结果中可以看出,Hg 含量最高,次为 Tl,As 最低。它们在野生植物中含量高低除与元素地球化学性质有关外,明显取决于生长植物岩石(土壤)中元素含量高低(表 5),其富集系数为其地壳丰度几十到几百倍。

在研究南华铊矿床土壤中 Tl 含量与植物中 Tl 含量的关系时,同样发现植物中 Tl 含量与它所生长的土壤 Tl 含量之间有明显的正相关性,且植物中 Tl 含量(干态)与所生长的土壤 Tl 含量很接近,可见土壤中 Tl 总量是控制植物 Tl 含量的因素^[6](表6)。根据铊矿床土壤和植物中 Hg、Tl、As 含量研究,不局限于 Tl,而 Hg 和 As 等微量元素在土壤和植物中含量亦有明显的正相关性。

表4 野生植物中 Hg、Tl、As 含量 10^{-6}

编号	名称	Hg	Tl	As	备注
1	卷柏状石松叶	4501.8	15.500	8.285	
2	卷柏状石松茎	10147.5	17.752	8.296	
3	卷柏状石松根	58194.0	35.924	23.321	
4	卷柏状石松叶	4500.4	13.746	10.227	
5	卷柏状石松茎	11612.7	39.583	38.467	
6	卷柏状石松根	47089.3	23.224	18.155	
7	芒萁骨叶	223.7	14.244	6.827	铁狼瘼
8	芒萁骨茎	180.0	11.747	5.793	铁狼瘼
9	芒萁骨根	500.4	13.247	6.434	铁狼瘼
10	蜘蛛羊齿叶	2091.4	305.658	5.558	泡狼瘼
11	蜘蛛羊齿根	11849.6	77.235	5.644	泡狼瘼
相对富集系数		171.47	0.12	0.007	

分析单位:中国科学院地球化学研究所环境国家重点实验室。

表5 野生植物生长基岩(土壤)中 Hg、Tl、As 含量 10^{-6}

名称	元素丰度 泰勒(1964)	泥质 粉砂岩	粉 砂岩	条带状泥 质粉砂岩	条纹状泥 质粉砂岩	平均值	富集 系数
As	1.8	60	65	25	10	40	22.22
Tl	0.43	1.3	5	126	2	33.6	78.14
Hg	0.08	72	2.4	20.7	19.2	28.6	357.5

表6 南华铊矿土壤和植物中 Tl 含量间关系

取样点	非污染区		污染区				
	植物(干)	土壤	岩石	植物(干)	土壤	植物(干)	土壤
Tl(10^{-6})	0.226	0.11	0.10	3.14	16.80	3.583	3.60

分析者:中国科学院地球化学研究所 陈晔虞 尹祚莹 张兴茂。

4 矿区动物中 Tl、Hg、As

4.1 猪各器官中 Hg、Tl、As

分析矿区饲养2年龄猪器官中 Hg、Tl、As 含量表明(表7),各部器官中 Hg、Tl、As 含量均依次降低。由于元素生物地球化学和生化性质不同,各部器官摄取 Hg、Tl、As 含量有差别,肾、肥腺、蹄、皮、肝、肺相对富集 Hg,其它各部器官 Tl 含量相差不大,在同一数量级范围变化。从 Hg、Tl、As 富集系数可看出猪各部器官是相对富集 Hg,贫 As,而 Tl 居中。显然,猪各部器官中 Hg、Tl、As 含量与植物各部器官中含量有相似之处,均受生物地球化学性质制约。

4.2 鸡各器官中 Hg、Tl、As

鸡各器官中 Hg、Tl、As 含量依次递减。Hg 在鸡心中含量最低,在鸡胃中最高;Tl 在鸡冠中最低,在鸡骨中最高;As 在鸡冠中最低,在鸡肺中最高。Hg、Tl、As 在鸡毛中含量与在鸡各器官中含量变

化截然不同,以 Hg 含量最高,次为 As、Tl 含量最低。从(表8)分析结果可明显看出,鸡毛中的 Hg、Tl、As 特别是 Hg、As 含量较各部器官中含量明显高,故鸡毛中 Hg、Tl、As 含量可作为判别鸡各器官中 Hg、Tl、As 含量的指示标志。

表7 猪各器官中 Hg、Tl、As 含量 10^{-9}

试样编号	器官名称	Hg	Tl	As
1	肺	38.38	0.265	0.001
2	肾	57.81	0.480	
3	肾	169.10	0.385	0.024
4	心	16.65	0.375	0.032
5	皮	58.61	0.264	0.808
6	肥肉	29.02	0.179	0.006
7	瘦肉	31.23	0.313	0.053
8	肥腺	86.36	0.528	
9	肠	30.93	0.130	0.131
10	骨	28.44	6.008	0.284
11	蹄	73.70	0.064	0.153
富集系数		0.705	0.002	0.0001

分析单位:中国科学院地球化学研究所环境国家重点实验室 AAS 组。

表8 鸡各器官中 Hg、Tl、As 含量 10^{-9}

类别	编号	器官名称	Hg	Tl	As
鸡器官	96K-1	心	30.38	1.068	0.288
	96K-2	肺	52.33	0.625	0.394
	96K-3	肉	45.38	0.424	0.191
	96K-4	皮	120.84	0.791	0.222
	96K-5	骨	60.53	6.410	0.119
	96K-6	胃	38.40	1.103	0.286
	96K-7	肠	57.90	0.668	0.173
	96K-8	冠	46.40	0.328	0.003
各器官平均值			69.02	1.427	0.210
鸡毛	96K-9	黄母鸡毛	955.73	1.046	8.407
	96K-10	白母鸡毛	1045.10	1.050	8.506
	96K-11	黄公鸡毛	1044.30	1.052	8.040
鸡毛平均值			1015.04	1.050	8.318

分析单位:中国科学院地球化学研究所环境国家重点实验室 AAS 组。

5 结语

铊矿区植物和动物中 Tl、Hg、As 含量变化总的趋势是以 Hg 最高,Tl 次之,As 最低为特点。它们明显受生物赖以生存的地质地球化学和生物地球化学环境制约,尤其是矿区水、土壤和岩、矿石中 Tl、Hg、As 含量的制约。从它们在野生植物、蔬菜和粮食中的含量变化与在矿床中的含量高低呈现正相关性的变化趋势就证实受岩、矿石背景含量制约。矿区生物中 Tl、Hg、As 特别是 Tl 的高含量及变化规律是矿区污染程度标志,也是 Tl、Hg、As 找矿,特别是找盲矿体的标志。铊矿床顶部生长的野生地植物,特别是卷柏状石松中 Hg、Tl、As 含量为 $n \times 10^{-9} \sim n \times 10^4 \times 10^{-9}$,属于找矿高 Hg、Tl、As 异常的地植物。

Tl 可用作指示元素找矿^[7-11]。关于 Tl 毒性和 Tl 对环境污染^[12-18]早已被人们重视和研究。但研究

和运用铊矿区中富 Tl、Hg、As 生物作为找矿和判别矿区污染标志,迄今尚未见有关文章和矿床实例报道。

以矿区饲养的猪和鸡为例,由于他们摄取食物中含 Tl、Hg、As 的砂粒和土块占一定比例,故他们各器官中明显富集 Tl、Hg、As。不难看出,矿区富 Tl、Hg、As 的动物和地植物一样都是找矿和环境污染的最佳标志。

矿床地球化学、环境地球化学和生物地球化学研究表明,矿区环境污染和生物体中高 Tl、Hg、As 含量和汞铊病出现根本原因是由于铊矿开发使原生矿石暴露地表,在矿石遭受氧化过程中释放出的 Tl、Hg、As 等重金属元素参与岩、矿石—土壤—水—生物圈系统循环,导致人畜和生物体中高 Tl、Hg、As 含量和一系列汞铊砷复合污染出现^[4-5]。故铊矿床开采要采取环境和生态保护措施。对村民饮食结构,尤其是饮用水中 Tl 和 Hg 超标准含量要采取防治措施。

[参考文献]

- [1] Zhang Z, Zhang B G, Thallium in Low Temperature Ore Deposits, China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 1996, 15(1): 87-96.
- [2] 张忠, 龙江平, 张宝贵. 铊、汞、镉、金矿床铊赋存状态、成矿模式及找矿标志[J]. 地质论评, 1995, 41(4): 363-369.
- [3] 张忠, 张兴茂, 张宝贵. 南华铊矿床元素地球化学和成矿模式[J]. 地球化学, 1998, 27(30): 269-275.
- [4] Zhang Z, Zhang B G, Long J P, et al. Thallium Pollution Associated with Mining of Thallium Deposits [J]. SCIENCE IN CHINA (Series D), 1998, 41(1): 75-81.
- [5] 张忠, 陈国丽, 张宝贵, 等. 滥木厂铊矿床及其环境地球化学研究[J]. 中国科学(D辑), 1999, 29(5): 1-8.
- [6] 张兴茂. 云南南华铊矿床的矿床和环境地球化学(硕士学位论文)[A]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1996.
- [7] Warren H V, et al. Thallium, a biogeochemical prospecting tool for gold [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1986, 26(3): 215-221.
- [8] 龙江平, 张宝贵, 张忠, 等. 铊的地球化学异常与金矿找矿[J]. 地质与勘探, 1994, 30(6): 19-22.
- [9] 孙宝田. 生物地球化学方法勘查贵金属矿床的现状与进展[J]. 有色金属矿产与勘查, 1992, (2): 104-109.
- [10] 侯嘉丽, 杨高云. 用铊作探迹元素寻找金矿[J]. 有色金属矿产与勘查, 1995, 4(4): 223-227.
- [11] 龙江平, 等. 我国卡林型金矿中铊的地球化学研究[J]. 矿物成矿地球化学通讯, 1992, (2): 72-74.
- [12] Bockhans A, Dolger R, Ewers V, et al. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of cement plant emitting thallium-containing dust [J]. Intern Arch Occup Environ Health, 1981, 44: 375-389.
- [13] Zertuno D D, et al. The result of a study of chemical-induced disease in children in chernovtsy [J]. Vrach Delo, 1991, Aug(8): 88-91.
- [14] Oeheme, Mulkey J P. A review of thallium toxicity. Vet Hum [J]. Toxicol, 1993, 35(5): 445-453.
- [15] Villanueva E, et al. Familial thallium poisoning. A study of a case [J]. Acta Med Leg Sol Liege, 1985, 35(1): 203-215.
- [16] Dolger R, et al. Repeated surveillance of vicinity of a cement plant emitting dust containing thallium [J]. Intern Arch Occup Environ Health, 1983, 52: 79-94.
- [17] 周代兴, 等. 防止铊污染土壤的初步试验[J]. 土壤学报, 1982, 19(4): 409-411.
- [18] 黄丽春, 等. 兴仁县回龙村矿点, 废矿渣对周围环境的铊污染调查[J]. 工业卫生与职业病, 1996, 22(3): 158-160.

THE MARKES FOR THE PROSPECTING OF ORES AND THE INDICES FOR THE IDENTIFYING OF CONTAMINATION ARE THE HIGH CONTENTS OF Tl, Hg, As IN PLANTS AND ANIMALS IN THE LANMUCHANG Tl MINING DISTRICT

ZHANG Zhong, CHEN Guo-li, ZHANG Bao-gui, CHEN Ye-cai, ZHANG Xing-mao

Abstract: The contents of Tl, Hg and As in plants and animals in the Tl mining district show such a general tendency of variation that Hg is highest, followed by Tl, and As is lowest. Their contents are obviously controlled by the geological-geochemical and biogeochemical environments in which living organisms live, especially by the high background values of Tl, Hg, As in water, soil and rock (and ore) in the Tl mining district. The contents of Tl, Hg and As in living organisms are generally high in the mining district, particularly in those plants growing in weathered soils developed in the locations where orebodies and mineralized beds occur the contents of Tl, Hg and As are abnormally high. It is not hard to see that the contents of Tl, Hg and As in living organisms in the mining district are not only the indices for identifying the degree of contamination caused by Tl, Hg and As, but also the markers for the prospecting of ores, especially blind orebodies.

Key words: Tl mining district, bio-prospecting markers for ores, indicators for discriminating the Tl mining district pollution, Guizhou province



第一作者简介

张忠(1961年-),男,1983年毕业于贵州工业大学,获工学学士学位。现任中国科学院地球化学研究所副研究员。主要从事矿床地球化学和环境地球化学。

通讯地址:贵州省贵阳市观水路73号 中国科学院地球化学研究所 邮政编码:550002