

土壤和沉积物汞(Hg)的相态研究

陈业材 冯新斌 王战平 陈国丽 龙梅立*

(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)

X132

摘 要 研究了土壤和沉积物汞的相态。样点包括高汞背景区的自然风化成土的旱地土壤,人为污染的农田土壤和无人污染、低背景的旱作农田土壤,共8个土壤剖面。沉积物来自受人为汞污染的百花湖后库区,为柱状样品,每1cm取1样。共测得Hg的各相态数据196个。按五态分法进行归纳。结果显示各类型土壤和沉积物各相态汞的分布特点及其变化趋势。有机结合态和残渣态是Hg的主要存在相态。其中有机结合态汞是人为污染的土壤和沉积物的主相态。残渣态是高背景自然土壤汞的主相态。而其它相态汞含量很少,这一显著差异可作为人为汞污染还是自然高汞背景的区域和判别的重要指标,也是评价汞污染对生态影响程度的重要科学依据。

关键词 汞 沉积物 土壤 化学相态

环境汞的问题是环境学者及平民百姓都关注的重要环境问题之一。诸多的研究人员在调研环境污染的过程中,常给出水、土、沉积物及生物体中的含汞量。这个量多指总量,以此代表某时某地Hg的污染水平,这的确是无可置疑的事实。但这个总量不能作为汞污染所造成的环境影响评价的依据,不同相态的Hg,其活性差别很大,尤其是生物效应的差异更为明显。由此导致了对环境汞的化学相态的研究。

贵州是富汞的省份,自然汞、冶炼汞及化工厂排放汞在国内都具有代表性。通过废水、废气外排的Hg,最终归宿到土壤和沉积物当中,并被长时间积累起来。深入研究土壤及沉积物汞的相态,对防治Hg的污染具有十分重要的意义。笔者在1992~1994年间,结合中科院重点课题“岩溶山区污染物与地球化学间关系”开展了此项研究。曾在3个地区,9个样点取样29件,作了Hg的化学相态的

分析研究,共获得Hg的各相态原始数据196个。现分类归纳整理,探索其中的变化规律,并分析其对生态的可能影响。这一研究使环境汞的研究向前推进了一大步。因篇幅所限,只作综合报道,欢迎批评指正。

1 材料与方法

1.1 样点的选择和样品的采集

环境汞的来源,可分为自然来源和人为排放两大类。贵州是一个富汞的省份,自然汞来源首选的样点为高汞背景的汞矿区周围。贵州三大汞矿——万山、丹寨、务川中选择了丹寨汞矿区,在该区内的高汞背景值的样点选择了3个,均属自然风化成土的土壤,其母岩为白云岩,取表层0~20cm土样3份。人为来源的汞污染区,选择清镇有机厂至东门桥污染区稻田土,共4个点,7个样,均采自耕作层(0~20cm)。对照点选自无人污染和天然背景值较低的金竹镇郊菜地,1个

*工作单位:贵州省科学院山地所

点,1个样。湖泊沉积物选自受汞污染的百花湖后库区,用特殊的采样器,采集沉积物柱状分层样品,从上至下,每1cm切一个样品,共18个。样品取后,在室内自然风干,捣碎,去杂物,过80目筛,再研磨至300目备用,每个样品2份,1份测各相态汞含量,另1份单测总Hg。

1.2 Hg的相态分析

Hg的化学相态分类及测定方法,目前尚无统一规范,但都是以Hg释放的难易来分,有五态分法和七态分法,本文的数据是3次采集和分析的,其中沉积物为五态分法,土壤为七态分法,也不一致,但均为连续提取法测定。

五态分法:

I 水溶态和交换态,用3N NaAc浸提,振荡,离心,取上清液测定Hg。

II 碳酸盐结合态,也称酸溶态,用I的残渣加1N HCl浸提,振荡,离心,重复2次,合并清液测定Hg。

III 腐植酸结合态,用II的残渣,加入0.2N NaOH(或KOH)浸提,振荡,离心,取上清液测定Hg。

IV 有机结合态,也称过氧化氢溶出态,用III的残渣,在pH为2,85℃水浴中加入30%的H₂O₂提取,振荡,离心,取上清液,测Hg前加KMnO₄氧化残余H₂O₂,再加盐酸羟胺还原过剩的KMnO₄。

V 残渣态,也称王水溶出态,用IV残渣加王水,在85℃水浴中提取,振荡,过滤,取上清液测定Hg。

七态分法是在五态分法的基础上,将I态细分为水溶态和交换态两个相态。其中水溶态用去离子水浸提,振荡30min,离心分离提取Hg。交换态是水溶态残渣加1N MgCl₂,pH为7浸提,振荡30min,离心分离,取上清液测定Hg。另外是将IV态——有机结合态分为易氧化有机结合态(3%H₂O₂提取)和难氧化有机结合态(用30%H₂O₂提取),各相态的Hg加和值用ΣHg表示,单样测定的总Hg用THg表示。

上述方法是目前普遍采用的方法。第二松花江水污染问题研究,在沉积物的相态分析中,采用了五态分析法。为了便于对比,笔者所获数据,也按五态分法进行归纳处理。Hg的相态分析因环节较多,不易取得满意的结果,集中表现在ΣHg和THg之间有一定的差距,很难达到相等和接近值。往往出现ΣHg<THg的结果,这是正常的。原因之一是在分步连续提取过程中,样品的残渣容易损失。原因之二是THg测定时,如用王水消解样品,ΣHg与THg较为接近,但这个方法所得之THg不是总Hg,因为样品分解不完全。用浓H₂SO₄、HN0₃、H₂ClO₄加V₂O₅(催化剂)消解土样时,可得比王水消解时更高的THg值。

2 结果与讨论

清镇汞污染区稻田土Hg的相态分析结果见表1,各相态Hg的百分构成比见图1。

表1 清镇汞污染区稻田土Hg的相态分析结果

相态	1 [#] 点		2 [#] 点		3 [#] 点		4 [#] 点	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
I-1	0.179	0.1	0.164	2.0	0.171	0.3	0.000	0.0
I-2	0.098	0.1	0.055	0.7	0.054	0.1	0.023	1.2
II	0.251	0.2	0.084	1.0	0.084	0.1	0.021	1.1
III	3.364	2.7	1.269	15.7	6.463	10.0	0.115	6.0
IV-1	50.295	40.6	3.075	37.9	23.636	36.5	0.150	7.8
IV-2	57.397	46.4	2.128	26.3	25.476	39.3	1.288	67.2
V	12.204	9.9	1.330	16.4	8.925	13.8	0.321	16.7
ΣHg(Σ%)	123.786	100.0	8.103	100.0	64.807	100.0	1.918	100.0

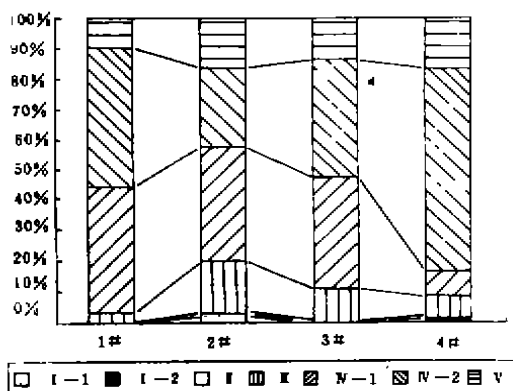


图1 污染区稻田土壤Hg的百分比

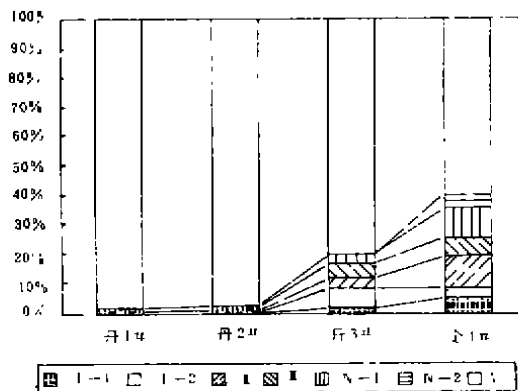


图2 汞矿区对照点土壤Hg的相态百分比

表2 丹寨汞矿区及对照点土壤Hg的相态分析

相 态	丹 1# 点		丹 2# 点		丹 3# 点		金 1# 点	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
I-1	0.036	0.2	0.009	0.1	0.019	2.0	0.020	5.6
I-2	0.073	0.4	0.066	0.6	0.065	7.0	0.012	3.4
II	0.038	0.2	0.073	0.7	0.031	3.3	0.038	10.6
III	0.220	1.1	0.116	1.1	0.046	4.9	0.023	6.4
IV-1	0.081	0.4	0.087	0.8	0.029	3.1	0.034	9.5
IV-2	0.031	0.2	0.004	0.0	0.0	0.0	0.018	5.0
V	19.246	96.3	9.940	96.6	0.741	79.6	0.213	59.5
Hg(∑%)	19.984	100.0	10.295	100.0	0.931	100.0	0.358	100.0

丹寨汞矿区及对照点土壤Hg相态分析结果构成比见图3~4。4个样区19份样品的农田土壤和沉积物各相态Hg的综合数据见表4,其相应的百分构成比见图5。百花湖被汞污染的沉积物垂向分布的相态分析结果见表3,其各深度各相态的汞浓度和百分

表3 BH9203-S 沉积物柱Hg的形态分布

深度 cm	形态 I		形态 II		形态 III		形态 IV		形态 V		∑Hg mg/kg	THg mg/kg
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%		
1	0.018	0.06	2.70	8.46	3.91	12.26	21.10	66.14	4.19	13.13	31.90	32.30
2	0.021	0.07	1.59	5.52	3.75	13.02	18.20	63.19	5.23	18.16	28.80	29.00
3	0.031	0.10	2.11	6.78	3.70	11.90	20.10	64.63	5.21	16.75	31.10	31.00
4	0.019	0.07	1.41	4.83	1.55	5.31	22.40	76.71	3.93	13.46	29.20	33.50
5	0.021	0.07	1.00	3.23	1.02	3.29	25.50	82.26	3.95	12.74	31.00	32.80
6	0.019	0.07	0.83	2.84	3.30	11.30	18.90	64.73	6.93	23.73	29.20	31.30

续表 3

深度 cm	形态 I		形态 II		形态 III		形态 IV		形态 V		Σ Hg mg/kg	THg mg/kg
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%		
7	0.011	0.04	0.82	2.98	3.11	11.31	19.10	69.45	4.50	16.36	27.50	27.70
8	0.011	0.04	1.65	6.18	2.93	10.97	17.50	65.54	4.89	18.31	26.70	27.00
9	0.013	0.05	1.83	7.07	1.21	4.67	19.70	76.06	3.19	12.32	25.90	26.10
10	0.011	0.04	1.59	6.12	1.61	6.19	17.70	68.08	2.05	7.88	26.00	23.90
11	0.034	0.16	1.24	5.71	1.82	8.39	16.20	74.65	2.50	11.52	21.70	22.00
12	0.023	0.14	1.63	10.00	2.56	15.71	8.82	54.11	3.21	19.69	16.30	16.20
13	0.008	0.05	1.00	6.67	1.19	7.93	10.70	71.33	2.06	13.73	15.00	14.90
14	0.008	0.09	1.60	17.56	2.15	23.60	3.58	39.30	1.81	19.87	9.11	9.10
15	0.008		0.62		0.36							4.50
16	0.009	0.14	0.35	5.26	1.12	16.84	4.51	67.82	0.67	10.08	6.65	6.60
17	0.023	0.86	0.71	26.59	0.63	23.60	0.79	29.59	0.80	29.96	2.67	2.51
18	0.008	0.26	0.31	9.97	0.30	9.65	2.10	67.52	0.41	13.18	3.11	3.00

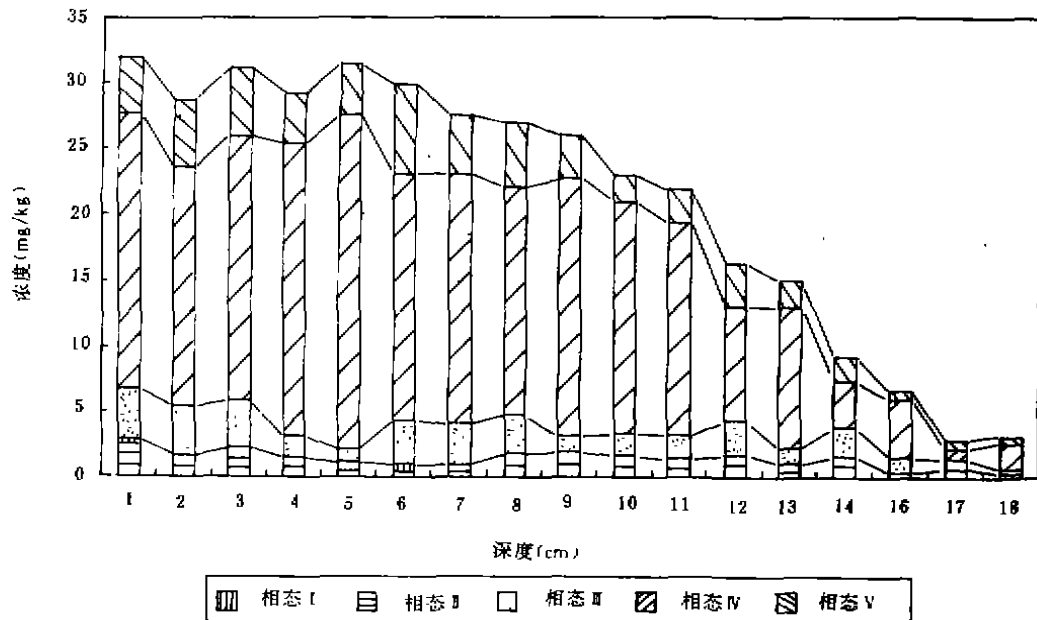


图 3 沉积物各相态 Hg 浓度随深度分布

从表 1 和图 1 中可以看出:人为污染的农田土壤 Hg 的相态分布,尽管 Σ Hg 含量有较大差异(123.786~1.918 mg/kg),但都以 IV——有机结合态为主,其权重在 64.3%~86.4%之间,与 Σ Hg 含量成正消长关系。次

级相态为残渣态,其权重可达 10.0%~16.7%,其变幅与 Σ Hg 呈负消长关系。第三级相态为腐植酸结合态,其变幅在 2.1%~15.7%之间。其中在 2 个离污染源较远的 2#、3#、4# 点上出现较高的值(15.7%~

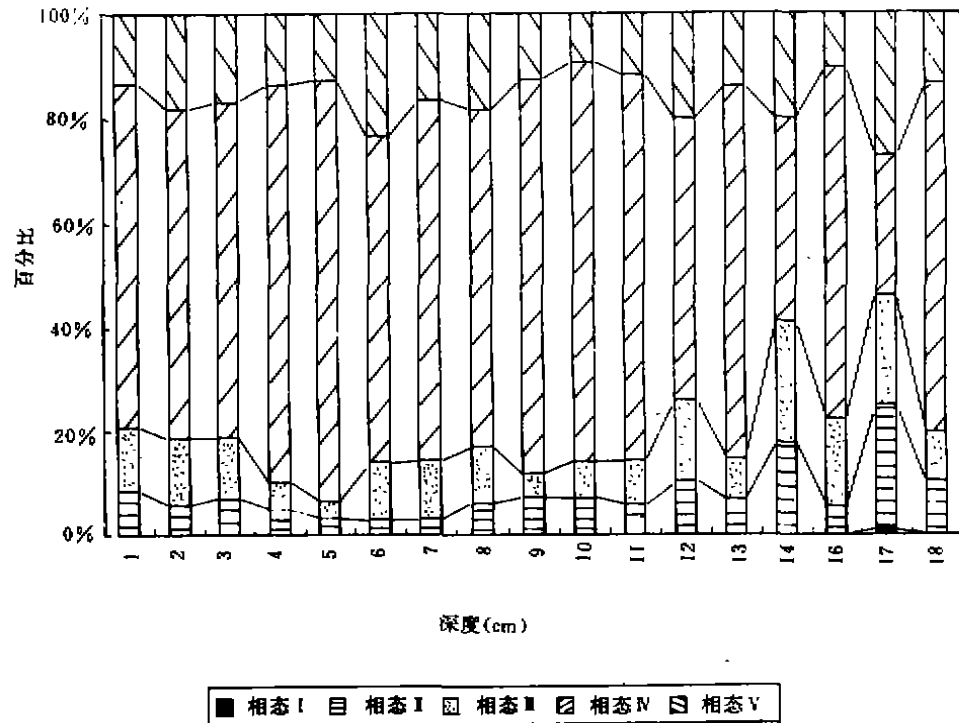


图 4 沉积物柱各相占总 Hg 百分数随深度的分布
表 4 农田土壤和湖泊沉积物 Hg 的形态分析

样点	潜镇		百花湖		金竹		丹寨	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
I	0.186	0.37	0.020	0.10	0.032	8.94	0.069	0.67
II	0.110	0.22	1.715	8.50	0.038	10.61	0.047	0.46
III	2.803	5.64	2.300	11.40	0.023	6.42	0.127	1.23
IV	40.861	82.29	12.870	63.80	0.052	14.53	0.077	0.75
V	5.695	11.47	3.268	16.20	0.213	59.50	9.980	96.89
ΣHg(Σ%)	49.655	100.00	20.173	100.00	0.358	100.00	10.300	100.00

6.0%)。水溶态、交换态和铁锰碳酸盐结合态所占的比重很低(0.4%~3.7%)。可见稻田土壤对废水带入的 Hg 有极其强烈的吸收富集和转化的能力,对废水起到了很好的净化作用。Hg 则在稻田土中得以累积。在氧化条件下再缓缓释放。让其自然净化的时间将是漫长的,并持续地对作物产生不良的影响。尤其是对水稻的影响不可忽视。因为在有机结

合态中,易氧化部分(N-1)所占的比重较大,1#、2#、3# ΣHg 含量较高样点中,它占到 40.6%~36.5%,就在停止污染的前提下,仍将向土壤生物系统提供 Hg 的来源。

从表 2 和图 2 可见,在高 Hg 背景的矿区周围的自然旱地土壤中,Hg 的相态分布是另一种状态。尽管 ΣHg 含量有高低之差别,但都以难溶的残渣态占绝对优势。其权重

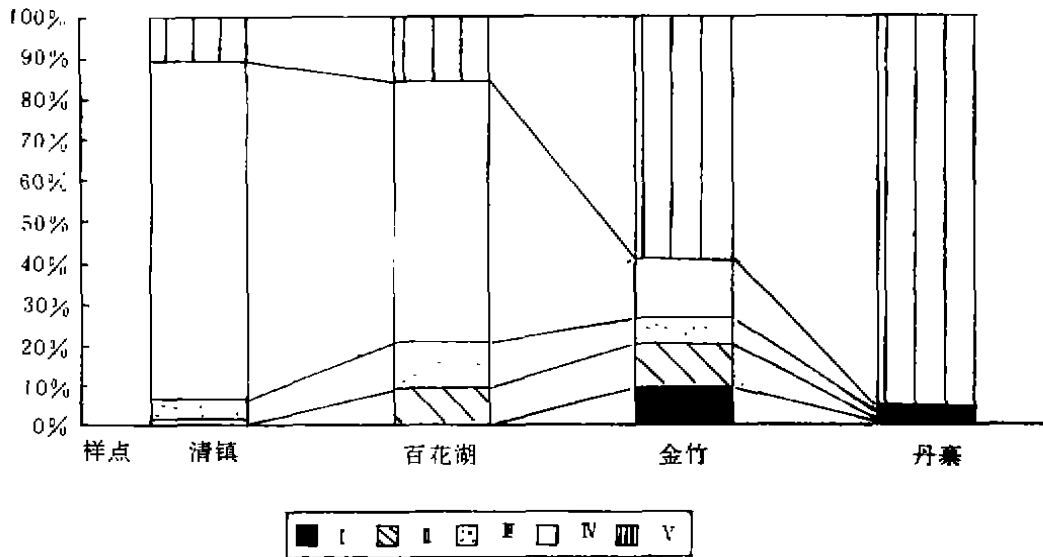


图5 各丰态Hg综合百分比构成

达80%~97%，而其它相态均处于很低的水平。对照点是非人为污染和低背景值的样点，含Hg量很低，仍以残渣态Hg为主，将占到60%。其余各相态均有一定比例的分布，相对值虽较高，但绝对值却很低，这是长期风化淋溶达到相对平衡的结果。从自然土相态平衡及相态分布的结果看来，某些高背景的自然土，因其难溶态Hg占了很大比重，对土壤植物生态系统提供可吸收的活性Hg应是极低的。不至于造成植物生长、发育及食用方面的危害。如有气汞的影响，应另当别论。只有象富汞植物——大叶醉鱼草那样的品种才可能富含较高的Hg。

表3和图3~4展示了百花湖沉积物柱Hg在不同层位各相态浓度和百分比的分布。该湖泊沉积物来自上游及周边支流的泥沙，因有红枫湖大坝的阻拦，因此泥沙量很少。流经清镇片区的东门小河直入该湖，Hg就来源于此。沉积物Hg的相态分布特点，与清镇稻田土相类同，即以有机结合态为主，其变幅在

47.4%~76.5%之间。均为63.8%，低于稻田土。人工污染型相态特征十分明显。残渣态比例次高，变幅在10.7%~18.4%之间，平均值为16.2%，高于稻田土，略呈自然特征。腐植酸结合态也有一定比例，平均11.4%。碳酸盐结合态平均为8.5%，这两相态都高于稻田土。水溶态和交换态Hg均很低微，计0.1%。垂向分布变化，从14cm以下，有机结合态趋向减少，而残渣态、腐植酸结合态和铁锰碳酸盐结合态趋于升高。显示了Hg的矿化度在加强。但总体看矿化水平还是低的。在底层潜流及底栖鱼类的活动下，沉积物Hg再悬浮的可能性很大。沉积物的Hg净化是十分困难的。从安全目的出发，泥沙覆盖和趋于固化是最佳途径。

表4和图5，显示了各类型土壤及沉积物各相态的Hg分布特点和演化趋势。有机结合态和残渣态是Hg的主要存在相态。有机结合态的Hg是人为污染的土壤和沉积物的主相态，分别占82%和64%。在低本底土

壤中仍占一定比例。而在高背景的自然土中,其比重降到最低值。残渣态与此相反,在高背景的自然土壤中呈主相态,可占比重达97%。而在低背景的自然土壤中,仍占很高比重。在人为污染的沉积物和稻田土中降到低值。水溶性和可代换性相态 Hg 在各类土壤和沉积物中均处于很低的比重。各相态 Hg

的百分构成比图示,可作为人为污染还是自然高背景的区别、判别的重要指标体系。同时也是评价 Hg 污染对生态影响程度和可能性大小的重要科学依据。这比总 Hg 作为评价依据的方法更深入一步,而且更具科学性,因为它揭示了 Hg 的潜在危害的本质。

参 考 文 献(略)

黔东南的森林旅游资源

黔东南,排山塞谷的林木掩映着的绿色王国,让多少人神往,使多少人流连。

雷公山自然保护区是我国第一个以秃杉为主的自然保护区。在这贵州的屋脊之上,分布着 2 000 多种各类生物,其中列入国家保护的珍稀、濒危动植物多达 43 种。是科学家们公认的“中亚热带极为珍贵的物种基因库”。

雷公山还是清代苗族农民领袖张秀眉率众抵抗封建统治的大本营。遗址尚存,可供凭吊。山腰还有贵州东线民族风情旅游点、全国著名的千家苗寨——西江,浓郁独特的民族风情、民族建筑将会令你流连忘返。

“飞云崖”上观云,又是黔东南森林旅游的一大美事。黄平县的飞云崖,旧为京师至滇、黔的孔道。林木森森,飞瀑流泉,摩崖、石刻、碑林、古寺,規制尽美,天造地设。崖依山麓,状若层层云朵,冉冉腾飞,古有“黔中第一奇境”之誉。每年夏历四月八,在此有为时 3 天的苗族节日集会。吹笙、跳舞、对歌、赛马、斗雀,热闹非凡。游人至此,莫不驻足观赏。

施秉县云台山杉木河属风景林自然保护区。主要景点有云台山主峰、野牛洞峰群、外营谷、黄土内、杉木河等。这里是历史上的道

教圣地,有关周公殿,徐公殿的传说美丽而赋有哲理。而中国工农红军当年于此搓衣为索,巧渡绝壁,北移石阡的壮举,都绝非传奇。如今,云台山杉木河作为“溇阳河风景区”一个有机部分被列为国家级风景旅游区,以其集山、水、林、雾、古迹于一身,融险、峻、幽、传奇为一体的独特景观,吸引着一批批游客。

月亮山自然保护区,有林面积近 20 km²,森林覆盖率达 90% 以上。这里还保存着大量国家珍稀动植物。但她的诱惑力却似乎并非在于“森林”二字,山外世界更多地是看好她古老、神秘的民俗风情和“化外”的原生文化。这里真正称得上是一块完整的从未受过“污染”的旅游处女地。

黔东南还有驰名中外的八杉、古银杏,明初遗物胸围达 17 m 的巨榕,占地 10 多平方米的月月桂,1 年 3 次花开的朱砂兰,林木掩映中的鼓楼、花桥、溶洞……奇特的自然景观、厚重的人文历史和浓郁的民族风情,黔东南丰富的森林旅游资源,已是:“满园春色关不住,一枝红杏出墙来”。绿色山国,呼唤国内外广大游客奔向生命的绿源,回归自然的怀抱!

(欧阳克俭)