

专题 11: 污染物的环境地球化学过程及环境效应

## 贵州铜仁汞矿区汞污染现状、风险及防治建议

张华, 常传宇, 黄国培, 冯新斌

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 550081

贵州省铜仁市不仅是历史上汞工业最活跃的地方,也是当前全国涉汞资源产业规模最大的集散地。由于特殊的地质背景,铜仁市汞矿资源开采历史悠久,涉汞行业企业集中,生产活动强度大。长期大量的汞矿开采和冶炼活动导致的环境汞污染问题非常严重,对当地居民人体健康和流域生态环境造成了严重影响。2016年5月31日,国务院印发了《土壤污染防治行动计划》(国发[2016]31号),明确了铜仁市作为国家首批六大土壤污染综合防治先行区之一。据公开资料显示,截至2016年7月,财政部陆续下达至铜仁市的专项治理资金已达3.5亿(铜仁网)。

然而,铜仁市先行区的土壤汞污染综合治理却迟迟不能进入实质性操作阶段,涉及可能原因主要包括:(1)土壤汞污染治理修复具有自身独特性,不能照搬其他重金属污染防治经验;(2)铜仁市土壤污染现状不清、风险不明,缺乏对区域性汞污染风险的综合认识和整体把控;(3)国内外缺乏现成的土壤汞污染治理修复案例和成熟可行的治理修复技术可供借鉴,前期的实施方案缺乏系统性的顶层设计和长远规划;(4)现行土壤环境质量标准严重滞后,缺乏基于修复后土壤利用功能定位的土壤汞污染治理修复技术筛选指南、评价标准体系和工程验收规范;(5)亟需建立汞污染修复治理技术的验证和工程示范基地,促进技术研究、孵化、验证、示范和推广的同步开展和良性循环。

中国科学院地化所汞研究团队在贵州铜仁汞矿区具有长达20余年的研究积累,本研究拟对汞研究团队过去20多年的基础研究和技术应用所积累的认识进展进行归纳总结,以铜仁汞矿区环境汞污染特征、过程和机理的认识为支撑,以环境汞污染防治的管理为抓手,紧扣铜仁市国家土壤综合防治先行区建设的实际需求,对铜仁汞矿区环境汞污染现状

和环境健康风险进行评估,从系统角度围绕“土-气-水-生”协同防治的四位一体化立体思维,结合“源头控制-过程阻断-末端治理”和“分区、分类、分级”思路,提出铜仁先行区土壤汞污染治理修复的顶层设计、技术路线和相关管理建议,供政府环境决策部门、环保企业及科研人员参考。

土壤汞污染修复是一项世界性的难题,具有自身的独特性。汞是所有重金属中唯一在常温下呈液态的金属。除了具有长距离迁移性、生物富集放大性和持久性外,汞最大的一个显著特征就是具有二次挥发和再沉降的特性。这些特性给土壤汞污染治理修复提出了挑战,即,土壤汞污染修复不能简单的仅仅考虑土壤本身,而是必须综合兼顾气-土-水-生等多环境介质一体化的协调防治。

大气汞污染:是汞污染发生迁移向汞矿区周边地表土壤进行输入的重要途径之一。大气汞含量是衡量一个区域环境汞污染程度的重要指标。铜仁汞矿区已遭受严重的大气汞污染。早期土法炼汞区域大气汞含量高达 $5000 \text{ ng/m}^3$ (王绍峰等,2006)。近期的研究表明,部分汞矿区大气汞含量仍高达 $430 \text{ ng/m}^3$ ,平均值 $48 \pm 79 \text{ ng/m}^3$ ,远远高出其他背景区大气汞含量( $3 \sim 5 \text{ ng/m}^3$ )(曹阿翔等,2016)。

汞矿区大气汞的主要来源包括自然源(面源为主,主要是地表汞的挥发,包括早期沉降进入地表的汞发生二次挥发)和人为源(点源为主,主要包括露天堆放的汞冶炼尾矿渣堆等,尤其涉汞生产企业尾气不达标向大气排放)。为了有效控制汞矿区大气汞含量,避免新修复土壤由于过高的汞沉降通量而导致新的污染问题,除了需要加强对涉汞生产企业尾气不达标排放的监管力度,督促其开展汞减排设备的升级改造以外,还需要大力推动汞矿区地表(尤其是裸露矿渣堆等污染源)的植被生态恢复。有研究表明(王绍峰等,2006),进行植被生态恢复

基金项目:国家自然科学基金项目(41573125)

第一作者简介:张华(1981-),男,研究员,研究方向:汞生物地球化学循环、污染修复及风险评估。E-mail: zhanghua@mail.gyig.ac.cn.

之后, 裸露矿渣堆由地表向大气的汞净释放量  $900 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  转变为大气向地表的汞净沉降  $180 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (即由向外迁移输出的源转变为被动输入的汇)。汞矿区总体表现为汞从土壤向大气的净释放, 因此, 大规模对汞矿区的污染源包括尾矿废渣堆和高汞污染的裸露地表进行植被生态恢复是区域大气汞含量得到有效遏制的必要途径, 也是决定区域土壤汞污染治理修复成败的关键环节。

**水体汞污染:** 除了大气汞干、湿沉降输入途径, 含汞河水日积月累长达几十甚至数百年的灌溉活动是导致汞矿区周边水田 (尤其是远离开采冶炼活动点位的中下游区域) 汞污染严重超标的重要途径。下游远离污染源区域的田块, 采用低汞污染溪水和汞污染河道水灌溉的土壤汞含量差异显著。针对万山汞矿区流域河流的系统研究表明 (Zhang *et al.*, 2010), 由于水体总汞主要以颗粒态汞为主, 在颗粒物的沉降自净化作用下, 汞矿区河水汞污染超标区域仅仅局限为距离尾矿废渣堆 6~8 km 范围内。然而, 以往的研究往往容易忽略极端暴雨天气下, 河道水力条件增强, 早期在上游沉降到底泥和沉积物中汞会发生悬浮被二次携带向中下游发生再次迁移, 形成多次“迁移-沉降-再迁移”循环过程。因此, 汞矿区的汞污染防治也要关注河道含汞底泥和沉积物的潜在风险, 尤其是要及时对含汞废渣和尾矿废渣堆被暴雨冲刷进入河道等突发环境事件进行应急处置, 避免污染效应进一步转嫁到下游区域而造成更大的生态环境损失。

**土壤汞污染:** 土壤是环境汞污染的最终受体。汞矿区土壤总汞的来源除了成土母岩以外, 主要来源于大气汞的干湿沉降和地表径流 (含汞地表水灌溉)。进入土壤中的汞, 超过 95% 的汞能迅速被土壤中的黏土矿物和有机物吸附或固定而使其活性降低。铜仁汞矿区土壤汞含量超标现象严重。中-挪汞项目 (SINOMER) 初步研究结果表明, 万山汞矿区绝大部分地区总汞浓度均超过了  $0.5 \text{ mg/kg}$ 。需要强调的是, 虽然汞矿区土壤汞含量普遍较高, 但是土

壤中的汞形态普遍是固定/老化后的汞形态 (如  $\text{HgS}$  等稳定形式)。汞矿区土壤中残渣态和有结合态占总汞比率高达 97%, 而溶解态和可交换态等生物有效态汞所占比率平均不到 0.007%。因此, 在修复技术路线的选择上, 如果历史遗留汞矿区选择化学淋洗、热解或提取技术可能反而会打破土壤汞原有的化学平衡, 将本来已经固化稳定的汞进一步活化, 导致汞污染问题复杂化。

**作物汞污染:** 中挪汞项目研究结果表明, 万山地区 70% 稻米样品总汞超过  $20 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , 17% 样品超过  $100 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 。最高测得总汞和甲基汞含量分别为  $508 \text{ } \mu\text{g/kg}$  和  $44 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 。结果显示稻米可通过根系吸收富集甲基汞。研究表明, 植物螯合素 (英文名称为 phytochelatin), 一种在水稻植物体内对重金属具有解毒作用的肽, 可以阻止水稻对无机汞的吸收, 但不能阻止对甲基汞的吸收。但是植物除了土壤根部吸收途径以为, 通过叶片从大气中吸收汞也是植物地上部位汞积累的重要途径 (尤其是叶菜类蔬菜)。

**人体汞暴露:** 中挪汞项目研究结果表明, 万山汞矿区部分居民可能存在一定的甲基汞暴露风险。根据我们的估算, 万山地区 7% 采样点位的居民甲基汞暴露量可能超过  $0.23 \text{ } \mu\text{g/kg/day}$  限制值 (或者 34% 采样点位居居民的甲基汞暴露量可能超过了  $0.1 \text{ } \mu\text{g/kg/day}$  的限制值)。食用稻米是汞矿区居民主要的甲基汞暴露途径。通过食用稻米所摄入的甲基汞暴露量占有途径 (稻米、蔬菜、玉米、饮用水、肉类、禽类、鱼类、空气) 导致的总甲基汞暴露量的 96% (食用鱼类仅占 1% 左右)。但是当地土壤-农作物系统硒含量水平普遍较高, 如考虑硒对汞暴露毒性的保护作用, 采用硒汞联合评估模型对万山汞矿区居民重新进行评估后, 健康风险水平得到极大改善 (Zhang 等 2012)。因此, 从健康风险管控角度出发, 对于高汞污染区域耕地建议水田改旱地, 改种其他低汞富集-高经济价值的替代农作物。