

贵州水城煤矸石风化土壤-农作物系统中汞分布规律研究

宋文¹, 何天容², 潘鲁生¹

(1.贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550003; 2.贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵阳 550003)

摘要 通过冷原子荧光方法测定了贵州水城汪家寨煤矿和那罗煤矿不同年限的煤矸石风化土壤及农作物中总 Hg 含量和甲基汞含量, 并采用 BCR 连续提取法分析了煤矸石风化土壤中汞的不同赋存形态, 系统地对此矿区煤矸石风化土壤-农作物系统中汞的分布规律及其环境效应进行了研究。结果表明, 煤矸石风化土壤样中汞含量范围在 0.07~1.06 mg·kg⁻¹ 之间, 和 pH 值存在显著负相关关系($r=-0.68$, $P<0.01$)。风化年限较长的煤矸石土壤汞浓度接近对照点自然土壤汞含量, 而在风化年限较短的煤矸石风化土壤中, 大部分样品汞浓度超过了国家一类土壤环境标准, 不宜在上面种植食用的农作物。煤矸石风化土壤中甲基汞含量在 0.52~2.68 μg·kg⁻¹ 之间, 和总汞存在显著正相关关系($r=0.65$, $P<0.05$)。煤矸石风化土壤中汞主要以有机硫化态和残渣态存在, 风化年限较短的煤矸石山土壤中酸交换态汞浓度及比例都明显高于老煤矸石山。虽然汪家寨煤矿风化年限较短的煤矸石山土壤存在着较高的汞含量, 但其上种植的马铃薯、玉米、菜豆的汞含量均没有超过国家标准食品中 Hg 限量值, 然而高于风化年限较长的煤矸石山中同类植株的汞含量。

关键词 汞; 甲基汞; 赋存形态; 煤矸石风化土壤; 农作物

中图分类号 X171.5 文献标志码 A 文章编号 1672-2043(2010)07-1326-07

Distribution of Mercury Species in the Soils from Weathered Coal Mine Spoils and Crops in Shuicheng, Guizhou Province, China

SONG Wen¹, HE Tian-rong², PAN Lu-sheng¹

(1.College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2.Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract The distributions of mercury(Hg) in the soils-crops system from weathered coal mine spoils and environmental impacts on the study area in Shuicheng, Guizhou Province, China were studied and discussed in detail. Hg and methyl mercury in soils and the crops from weathered coal mine spoils were measured using cold vapor atomic fluorescence technique. And occurrence mode of Hg were analyzed using the BCR method. The results showed that total Hg concentrations in the soils from weathered coal mine spoils changed from 0.07 to 1.06 mg·kg⁻¹, and negatively correlated with pH($r=-0.68$, $P<0.01$). Total Hg concentrations in the soils from coal mine spoils with long-term weathering process were in the same level with those in the background soils. Total mercury in the soils from coal mine spoils with short-term weathering process, however, exceeded the national environmental quality standard for soils. Thus, these fields were condemned unfit to grow crops. Methyl mercury in the soils from the weathered coal mine spoils changed from 0.52 to 2.68 μg·kg⁻¹, and correlated positively with total mercury concentrations ($r=0.65$, $P<0.05$). The proportions of methylmercury to total mercury in these soils were higher than those in nature soils with mercury pollution or no pollution. The BCR results showed Hg mainly existed in residual fraction and organic/sulfide fraction. The exchangeable mercury fractions in the soils from coal mine spoils with short-term weathering process were slightly higher than those in the soils from coal mine spoils with long-term weathering process. There were relatively higher mercury concentrations in the soils from coal mine spoils with short-term weathering process, but mercury concentrations in *Solanum tuberosum*, corn, and *phaseolus vulgaris*.L in these areas did not exceed the national standard, and were higher than those in the same plant species in the soils from coal mine spoils with long-term weathering process.

Keywords mercury; methyl mercury; species; the soils from weathered coal mine spoils; crops

收稿日期 2009-12-30

基金项目 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2008]2234), 贵州大学研究生创新基金(校研理工 2009037)

作者简介 宋文(1975—), 男, 贵州毕节人, 讲师, 研究方向为污染物环境行为及其控制。

通讯作者 何天容 E-mail hetianrong@139.com

汞是最受全球关注的环境污染物之一。环境中的无机汞在各种生物和非生物作用下能转化为脂溶性强、毒性更大的甲基汞^[1-2]。更为重要的是,甲基汞具有很强的生物积累和生物放大效应,即使环境中浓度很低的甲基汞都能通过生物积累和生物放大作用在食物中聚集,威胁到人体健康。如在贵州万山汞矿区,矿山复垦农田稻米中甲基汞含量高出了稻田土壤甲基汞几十倍,甚至近百倍,达到 $144 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[3],远远超过国家食品中汞限量卫生标准($\leq 0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总汞)。从这些例子可看出,汞在环境中的毒性,并不是由其总量所控制,而是与其形态及生物可利用性有关。这些都促使了人们对汞在各种环境系统中迁移、转化研究的重视。

贵州省煤炭资源储量大,累计探明煤炭资源量为 499.8 亿 t。在 2008 和 2009 年,全省煤炭产量分别为 1.17 亿 t 和 1.25 亿 t。但大量的煤矸石都以废物的形式堆积成山,资源化利用尚处于起步探索阶段。由于贵州省耕地面积少且土壤贫瘠,这些堆积成山的煤矸石在经过不同程度的风化后,大部分都被当地农民作为耕地种植了农作物。刘玉荣等^[4]对贵州水城矿务局周围煤矸石风化后形成的土壤进行了重金属 Zn、Cu、Cd 和 Pb 含量分布特征以及重金属植物可利用性的研究,结果表明煤矸石风化形成的土壤及其农作物中重金属 Zn、Pb、Cd、Cu 有明显积累。焦建伟^[5]的研究表明,汞在贵州西部部分矿区煤层顶底板及其附近富集,其含量可比煤层中高 10~20 倍。然而,贵州煤矸石及煤矸石风化土壤-农作物系统中汞的时空分布、迁移富集规律及其存在的环境风险却没有被系统的研究过。因此,开展贵州煤矸石堆放以及复垦种植农作物过程中汞的环境效应研究有着重要的理论和现实意义。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

2008 年 6 月在贵州水城煤田较大的汪家寨煤矿和那罗煤矿进行了系统采样。汪家寨煤矿采样点选择在一个已使用 10 a 左右的新矸石山和一个已废弃 20 a 左右的老矸石山上。新矸石山部分开垦种植了农作物,老矸石山由于风化年限较长,大部分已开垦种植农作物。那罗煤矿的采样点选择在一个已废弃 10 a 左右的小矸石山上,部分开垦种植了农作物。采集的样品包括新鲜煤矸石、不同堆砌年限的煤矸石风化土壤样、受煤矸石山淋滤液直接影响的自然土壤以及煤

矸石风化土壤中种植的农作物。新鲜煤矸石采自井下不同的煤层,共 11 个样。不同风化程度煤矸石土壤样采自矿井外不同堆砌年限的煤矸石山,共 15 个样,具体采样位置见表 1。每个采样点的同种农作物各采集 3 个样本,并分别按根、茎、叶混合为 3 个样测定,共 28 个植物样。同时,还在距矸石山底部不同距离(0.5、10 m 等)的旱地中采集了 5 个直接受矸石山淋滤液影响的自然土壤样品。由于这些矸石山都较高,坡度也较大,而且处于沟壑纵横的山区,能收集到的受矸石山淋滤液直接影响的自然土壤样极其有限。此外,采集了每座矸石山旁山坡上的自然土壤作为对照样品。所有的风化煤矸石及自然土壤样品均遵循梅花点采样法采集。由于采样地区沟壑纵横,下雨过后矸石山上的地表径流很快就汇集到河流中,所以实验设计中没有专门考虑现场淋滤液的收集。但此次在汪家寨煤矿一风化年限较长的老煤矸石山上采集样品时,正好刚下过大雨,故收集到 3 个煤矸石淋滤液样品。淋滤液采用净化的硼硅玻璃瓶收集,当日带回实验室后按 0.5% 的比例加入 HCl 保存(0~4 ℃)。

煤矸石及土壤样品在室温下自然风干后用玛瑙研钵研磨至 200 目备用;植物样品洗净自然风干后,采用微型植物粉碎机(FZ102 型)粉碎至 20 目备用。汞含量分析都在贵阳中国科学院地球化学研究所的汞实验分析室完成。

1.2 样品汞、甲基汞含量及汞赋存形态测定

煤矸石、土壤样品总汞:采用王水水浴消解-冷原子荧光测定^[6]。称取样品 0.2 g,加入 5 mL 新配置的王水,在 95 ℃ 时水浴 5 min,加入 1 mL BrCl 后继续水浴 30 min。加入羟胺还原多余的 BrCl,然后用 SnCl_2 还原,两次金汞齐富集结合冷原子荧光测定。

植物样品总汞:采用二酸消解冷原子荧光法测定^[7]。准确称取植物样 0.1~0.2 g 置于 25 mL 硼硅玻璃比色管中,加入优级纯浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 混合酸 10 mL($V:V=3:7$),在铁板上加热 2~3 h(95~140 ℃),冷却后依次加入少量超纯水和 0.5 mL BrCl,再加入 SnCl_2 还原后用两次金汞齐富集结合冷原子荧光测定。

土壤样品甲基汞:采用萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定^[8]。首先在样品中依次加入硫酸铜溶液、 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸、 CH_2Cl_2 ,然后经振荡离心,将甲基汞萃取到 CH_2Cl_2 中,再经过水浴将 CH_2Cl_2 中甲基汞反萃取到水相中。取适量反萃取后的样品利用 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 进行乙基化反应,最后利用 Tenax 富集结合 GC 分离-CVAFS 法测定。

水样总汞:采用 BrCl 氧化, $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 去除游离卤素,然后利用氯化亚锡还原、镀金石英砂管富集、冷原子荧光法测定^[9]。

煤矸石及土壤样中汞的赋存形态采用欧共体标准物质局提出的 BCR 三步连续提取法测定,其提取步骤为:

(1)酸交换态:准确称取样品 0.500 0 g 置入 50 mL 的离心管中,加入 25 mL 醋酸溶液($0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),在室温($20\text{ }^\circ\text{C}$)下振荡 16 h,然后 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 20 min,转移上清液至 25 mL 比色管中。

(2)Fe/Mn 氧化态:向上一级残留固体中加入 25 mL 盐酸羟胺溶液($0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2$),振荡以及上清液转移的过程如上一部所描述。

(3)有机/硫化态:向上一级残留固体中加入 5 mL H_2O ,摇匀,然后加入 10 mL 30% H_2O_2 。离心管加盖在室温下反应 1 h,间歇振荡,然后去盖在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中继续加热 1 h,直到试管中 H_2O_2 体积减少到 1~2 mL,再向其中加入 10 mL H_2O_2 ,在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热 1 h,直到 H_2O_2 蒸发近干。待冷却后,向其中加入 25 mL 醋酸铵溶液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2$)。同前两步,再次振荡 16 h 后转移上清液。

(4)残渣态:同土壤汞消解方法。

土壤 pH 采用电位测定法。

样品分析过程中,按 20% 的比例插入平行样,并分别采用测定标准物质(国家土壤标样,GBW 07405)和加标回收的方法控制煤矸石土壤及植物样汞分析的准确性。所有平行样的 RSD 均小于 12%,加标和标准物质的回收率都在 80%~110% 范围内。

2 结果与分析

2.1 煤矸石风化土壤汞、甲基汞含量及汞的不同赋存形态

2.1.1 煤矸石总汞含量

此次采集的风化煤矸石土壤样中汞含量范围在 $0.07\sim 1.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间(表 1)。在汪家寨煤矿风化时间较长(20~30 a)的老矸石山上,土壤汞含量在 $0.07\sim 0.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,部分样品略高于对照点自然土壤汞含量;在该矸石山底部受煤矸石淋滤液影响的土壤汞含量也稍高于对照点自然土壤汞含量。按国家土壤环境质量标准分类均属 I 类土壤($\text{Hg}<0.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),表明在此风化年限的煤矸石山或受此矸石山淋滤液影响的土壤上种植农作物不存在汞污染问题。而在汪家寨另一个正在使用的矸石山上,煤矸石风化土

壤汞含量在 $0.28\sim 1.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $0.55\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。大部分样品汞含量已超过国家 I 类土壤环境质量标准值($\text{pH}<6.5$, $\text{Hg}<0.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),不宜在上面种植食用的农作物。

从表 1 可看出,汪家寨煤矿两个风化年限不同的矸石山中土壤 pH 也截然不同,在风化年限较短的矸石山中土壤明显呈酸性,煤矸石山从下到上 pH 值分别为 3.8、5.5、3.3,而风化年限较长的煤矸石土壤明显呈碱性,煤矸石山从下到上 pH 值分别为 7.7、9.1、7.7、9.3、8.7。从 pH 值可看出两座矸石山处于不同的风化阶段。此外, pH 值和总汞之间存在显著的负相关性($r=-0.68$, $P<0.01$),这表明煤矸石风化土壤的总汞、pH 值和煤矸石的不同风化阶段之间存在着某种必然的关联。

2.1.2 煤矸石风化土壤中汞的赋存状态

图 1 显示了汪家寨煤矿新老煤矸石各种汞的赋存形态及其百分比。从图 1 可看出,煤矸石风化土壤中汞主要赋存在有机/硫化态和残渣态中,酸交换态和 Fe/Mn 结合态含量都非常低。BCR 法的酸交换态相当于传统 Tessier 法的水溶态、可交换态及碳酸盐结合态的总和,这些形态和土壤结合较弱,在酸性条件下,其环境活性很大,具有很高的生物可利用性,非常容易进入到水体等周围环境中。从图 1 可看出,新煤矸石山风化土壤中酸交换态汞浓度及比例都明显高于老煤矸石山。表明在一定的风化时间后,煤矸石风化土壤中汞易溶部分减少,对周围的环境及生物毒性威胁也将减小,这一点能从老煤矸石山淋滤液的低汞含量得到证实。此次在老煤矸石山采集的 3 个淋滤液样品汞含量分别为 6.68 、 5.70 、 $6.05\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于国家环境保护总局 I 类地表水环境质量标准,表明经过长期风化后的老煤矸石山的淋滤液对周围的水体和土壤已经不存在汞污染。Fe/Mn 氧化态主要为与易还原性铁、锰氧化物结合部分,在还原条件下易被还原释放出来。从图 1 可看出,不管是来自新煤矸石山,还是来自老煤矸石山的样品,除个别样品外,Fe/Mn 氧化态都非常低。有机/硫化态是以 Hg^{2+} 为中心离子,与有机配位体结合或与硫离子结合的部分。从图 1 还可看出,煤矸石中尤其是风化年限较短的煤矸石土壤样中有机/硫化态非常高,甚至超过了残渣态。

2.1.3 煤矸石风化土壤中甲基汞含量

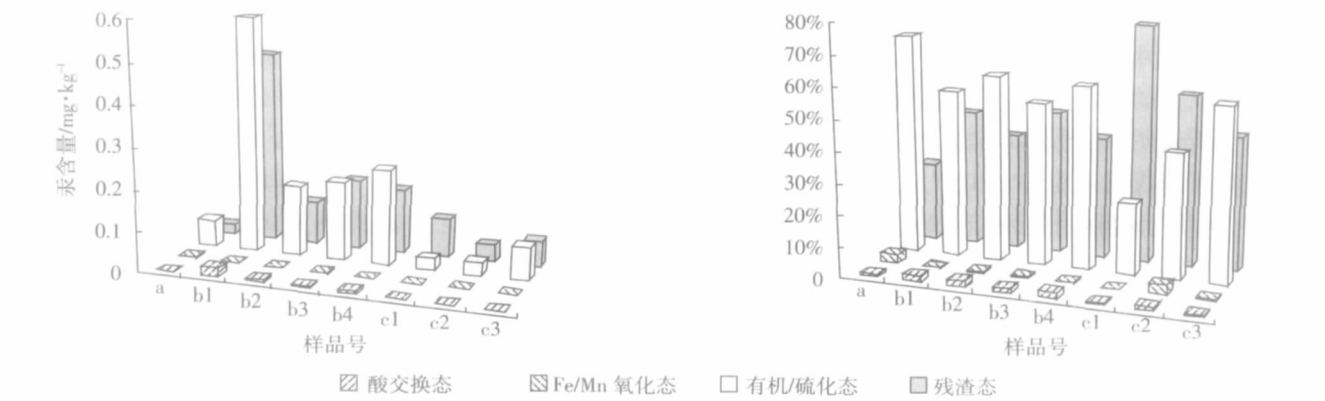
风化煤矸石土壤样中甲基汞含量在 $0.52\sim 2.68\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,甲基化率(甲基汞和总汞的比率)在

表 1 煤矿区采样点分布情况及煤矸石风化土壤汞和甲基汞含量

Table 1 Distributions of sampling sites and concentrations of mercury and methyl mercury in soils from weathered coal mine spoils

矸石山名称	采样点描述	植被状况	pH 值	汞含量/mg·kg ⁻¹	甲基汞/μg·kg ⁻¹	
汪家寨矿老矸石山 (风化 20~30 a 左右)	距矸石山底部 15 m	葱 ,长势好	6.9	0.15	1.32	
	距矸石山底部 10 m	玉米 ,长势好	8.1	0.20	1.60	
	距矸石山底部 5 m	玉米 ,长势好	7.6	0.12	2.30	
	距矸石山底部 0 m	玉米 ,长势好	7.8	0.12	1.72	
	矸石山旁山坡自然土壤	玉米 ,长势好	8.0	0.11	1.21	
	矸石山最底层	无植被	7.7	0.15	1.38	
	矸石山中下部(c1)	玉米、马铃薯套种 ,长势好	—	0.10	1.23	
	矸石山中部	无植被	9.1	0.09	1.08	
	矸石山中上部(c2)	无植被	7.7	0.07	1.06	
	矸石山上部	无植被	9.3	0.15	1.61	
	矸石山上部(c3)	玉米、菜豆套种 ,长势好	8.7	0.11	1.36	
	矸石山上部 (c4)	玉米、菜豆套种 ,长势不好	—	0.09	1.54	
	汪家寨矿新矸石山 (0~10 a)	矸石山上部(b1)	马铃薯 ,长势不好	3.3	1.06	1.30
		矸石山中部(b2)	玉米、菜豆套种 ,长势好	5.5	0.28	2.68
矸石山下部(b3)		玉米、菜豆套种 ,长势好	—	0.39	2.28	
矸石山旁的小矸石堆(b4)		马铃薯 ,长势不好	3.8	0.47	2.20	
矸石山旁山坡自然土壤(a)		玉米 ,长势好	6.15	0.09	1.37	
新鲜煤矸石(平均值 n=6)			—	0.77		
那罗煤矿煤矸石山 (10~20 a)		新鲜煤矸石(平均值 n=5)		9.3	0.18	
	矸石山旁山坡自然土壤	马铃薯 ,长势好	—	0.09	0.52	
	受矸石山淋滤影响的自然土壤	马铃薯 ,长势好	—	0.16	1.41	
	矸石山和旁边小山坡交汇处土样	马铃薯 ,长势不好	—	0.50	2.03	
	煤矸石山下部	马铃薯 ,长势好	3.6	0.21	1.91	
	煤矸石山下部	菜豆 ,长势好	—	0.18	—	
	矸石山顶部(风化 10 a 左右)	无植被	6.7	0.21	2.30	

注 :表中“—”表示因样品不够 ,没有检测。



(注:a 为对照点土壤样;b1、b2、b3、b4 分别表示新煤矸石山上部、中部、下部和旁边的小煤矸石堆中土壤样;c1、c2、c3 分别表示老煤矸石山下部、中上部、上部土壤样)

图 1 不同风化程度煤矸石土壤中汞的赋存形态含量及所占百分比分布

Figure 1 Concentrations and distributions of mercury species in the soils from weathered coal mine spoils with different weathering time

0.1%~1.9%之间 ,平均为 0.9%。除汪家寨新煤矸石山顶部样品外 ,风化土壤总汞和甲基汞之间存在显著正相关关系($r=0.65$ $P<0.05$)。土壤中甲基汞含量除和汞总量有关外 ,还和土壤中汞的活性、有机质、微生物、pH、氧化还原电位等诸多因素有关^[2-10]。汪家寨矿风化年限较短的矸石山土壤中甲基汞含量普遍高于风化

年限较长的矸石山。除更高的总汞外,风化年限较短的矸石山土壤中相对高的活性部分汞以及相对低的 pH 可能都促进了汞的甲基化。很多研究表明,土壤有机质和甲基汞含量也有密切的关联^[2,11]。有机质含量较高的土壤中,可能存在大量的微生物,它们的活动会导致土壤产生一种还原环境而利于硫酸盐还原菌的活动,因此导致土壤中甲基汞的含量升高。煤矸石风化土壤含有丰富的有机质,可能使汞的甲基化率提高,故此区域甲基汞比率明显高于其他地区受汞污染或没受汞污染的土壤^[11]。汪家寨新煤矸石山顶部的风化土壤总汞含量最高,而甲基汞浓度却很低,这可能和煤矸石中可利用的有机质相关。在这个采样点,煤矸石风化程度很低,多成小块状,粉末土壤状很少,使煤矸石中的有机质很难被利用。

2.2 煤矸石风化土壤中汞的生物可利用性

汪家寨煤矸石山坡度较大,种植的农作物以马铃薯和玉米为主,另有少量菜豆。这些农作物汞含量在 $0.35\sim 10\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间(表 2)。从表 2 可看出,新老煤矸石山上种植的农作物汞含量均未超过国家标准食品中 Hg 限量值,表明在水城汪家寨煤矿不同风化年限的煤矸石土壤中,种植这几种农作物都是安全的。但由于汪家寨新煤矸石山土壤总汞含量大部分都超过了土壤二级标准,故种植其他农作物还需作汞的生物毒性评估。此前在对盘县煤矸石风化土壤汞的生物可利用性研究中发现,在自燃过的煤矸石风化土壤中种植的部分农作物可食部分超过了国家食品标准中 Hg 限量值^[12],所以如在此煤矿区域发生过自燃的煤矸石风化土壤中种植可食农作物仍需考虑汞污染问题。此次采集的样品汞含量虽然都很低,但通过非参数统计分析表明,在新煤矸石山上种植的农作物汞含量明显高于老煤矸石山($P<0.05$),表明在新煤矸石山土壤中,可供生物利用的汞相对较多,如种植其他农作物,将存在更大的汞生物毒性风险。汞在玉米和菜豆中的分布均是根>茎叶,而在马铃薯中的分布则是叶>根>块茎,表明在马铃薯植株中,汞除了来自土壤外,可能还和大气汞有关。

3 讨论

煤矸石从暴露于自然环境开始,就在物理、化学和生物的作用下进行风化,煤矸石中微量元素也会随着这个过程释放到环境中。但有一些研究表明,煤矸石微量元素并没有随着风化而降低,反而升高。如党志等^[13]在对英国威尔士煤矿的煤矸石进行研究时,发

表 2 汪家寨矿煤矸石山上种植的农作物汞含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 Concentrations of mercury in crops in the soils from weathered coal mine spoils of Wangjiazhai coal mines($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

采样点	马铃薯根	马铃薯叶	马铃薯块茎
b1	7.6	10	4.6
b4	6.3	7.2	5.5
c1	3.6	4.5	0.69
采样点	菜豆根	菜豆茎	菜豆叶
b2	2.9	2	0.55
b3		8.7	2
c4	3	1.5	0.6
c3	2.3	1.8	0.35
采样点	玉米茎、叶	玉米根	
b2	0.87	6.7	
b3	1.8	9.7	
c4	0.88	2.7	
c1	0.94	4.4	

注 b、c 分别代表汪家寨新煤矸石山和老煤矸石山,详见表 1。

现风化煤矸石微量元素浓度明显高于原始煤矸石含量,并认为从煤矸石释放出的重金属又重新被煤矸石中铁氧化物和有机质吸附,使重金属在煤矸石自然风化过程中不断富集。崔龙鹏^[14]在煤矸石有害元素汞迁移研究中也发现,风化煤矸石汞含量要稍高于未风化煤矸石汞浓度。然而,本研究结果表明,汪家寨矿风化年限较长的煤矸石汞含量更低,表明此矿区煤矸石风化过程中汞的迁移规律有别于其他矿区。下面结合本矿区煤矸石风化土壤特征及其汞的赋存状态探讨这种差异。

本研究中汪家寨煤矿新煤矸石山 pH 值明显呈酸性,而老煤矸石山 pH 值明显呈碱性,且风化煤矸石土壤中汞浓度和 pH 值呈显著负相关关系,表明煤矸石风化土壤中总汞、pH 值和煤矸石的不同风化阶段之间存在着某种必然的关联。BCR 法连续提取结果表明汪家寨煤矸石山中土壤汞主要以有机/硫化态存在。党志等^[15]对英国威尔士的煤矸石进行矿物学研究结果表明,重金属主要以硫化矿物的形式存在,但在连续浸提实验中却发现重金属主要存在于残渣中,该研究认为硫化矿物溶解释放出的重金属重新又被煤矸石其他组分吸附,而未被释放到环境中,这也解释了该研究观察到风化煤矸石中重金属含量更高的现象。郭欣等^[16]用连续浸提对煤中不同赋存形态汞的研究表明褐煤中汞主要以硫化态存在,而贵州煤层中汞主要以硫化矿物的形式存在,且汪家寨矿区煤中的含硫量较高(2%左右)^[17-18]。从这些研究以及本研究实

验数据可看出,在此次采集的煤矸石中,有机/硫化态汞主要以硫化物形态存在,可能也有部分和有机质结合。从矿物的热力学性质来看,硫化矿物在自然风化过程中易于被风化,与其结合的汞被释放到环境中的风险也较大。尤其在此含硫较高的矿区,硫化矿物风化释放的酸使这些风化年限不长的煤矸石土壤均成酸性(见表 1),这在很大程度上加快了风化过程中汞向周围环境的释放速度,使得在该矿区风化年限较长的煤矸石汞含量明显低于风化年限较短的煤矸石土壤汞含量,其具体的机理还需做更深入的研究。Szczepanska 等^[19]研究表明,在煤矸石山受到降雨淋滤时,煤矸石组分变化可以分为 3 个阶段:(1)易溶组分迁移阶段,最先溶解的是 Na、K 等易溶盐;(2)黄铁矿的氧化与中和反应阶段,此时淋溶液为富含 Ca-Mg-O-H-S 的体系,还没达到微量组分溶出的 pH 和 Eh,故这个阶段重金属大部分都还在煤矸石中;(3)微量组分迁移阶段,当煤矸石风化到一定程度,达到合适的 pH 时,微量组分开始溶出。该研究发现在风化 18 a 之久的煤矸石淋溶液中,微量元素比以前的浓度要大,有的甚至超过最大容许值很多倍。这表明,煤矸石风化过程中微量元素迁移程度是随着风化过程不断变化的,在这个过程中会受到很多因素的影响,这些复杂的过程还有待更深入的研究。

4 结论

本文通过对水城汪家寨煤矿及那罗煤矿煤矸石风化土壤-农作物系统中汞分布规律的研究,得出以下结论:

(1)煤矸石风化土壤样中汞含量范围在 $0.07 \sim 1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。在汪家寨煤矿,风化时间较长(20~30 a)的老煤矸石山中土壤汞含量在 $0.07 \sim 0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,处在国家 I 类土壤环境质量标准值范围内;而在汪家寨煤矿另一个正在使用的煤矸石山上,煤矸石风化土壤汞含量在 $0.28 \sim 1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $0.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,大部分样品已超过国家 I 类土壤环境标准值($\text{pH} < 6.5$, $\text{Hg} < 0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),因而不宜在上面种植食用的农作物。在研究区域内,风化年限较长的煤矸石山土壤明显呈碱性,而风化年限较短的煤矸石山土壤明显呈酸性;此外,煤矸石风化土壤总汞和 pH 呈显著负相关关系($r = -0.68$, $P < 0.01$),表明煤矸石风化土壤总汞含量、pH 值和煤矸石风化进程之间存在某种密切的关联。

(2)煤矸石风化土壤中汞主要赋存在有机/硫化

态和残渣态中,酸交换态和 Fe/Mn 结合态都非常少。风化年限较短的煤矸石土壤的酸交换态汞明显高于风化年限较长的煤矸石土壤,表明在一定的风化时间后,煤矸石风化土壤的易溶部分在减少,对周围的环境及生物毒性威胁也将减小。同时,老煤矸石山雨水淋滤液中的汞含量远低于地表水环境质量标准,表明汪家寨煤矿经过较长时间风化后的煤矸石土壤的淋滤液对周围的水体和土壤已经不存在汞污染。煤矸石尤其是风化年限较短的煤矸石土壤样中有机/硫化态汞非常高,甚至超过了残渣态汞。

(3)汪家寨煤矿风化土壤中甲基汞含量在 $0.52 \sim 2.68 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,甲基化率(甲基汞和总汞的比率)在 $0.1\% \sim 1.9\%$ 之间,平均值为 0.9% ,明显高于其他地区土壤汞甲基化率。除汪家寨煤矿新煤矸石山顶部样品外,风化土壤总汞和甲基汞之间存在显著正相关关系($r = 0.65$, $P < 0.05$)。

(4)农作物中汞含量在 $0.35 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。虽然汪家寨煤矿新煤矸石山的风化土壤汞含量超过了国家 I 类土壤环境质量标准,但其上种植的马铃薯、玉米、菜豆中汞含量均没超过国家标准食品中 Hg 限量值,但高于老煤矸石山中同类植株的汞含量。表明风化年限较短的煤矸石土壤中可供植物利用的汞相对更多,如种植其他农作物将存在更大的汞生物毒性风险。

参考文献:

- [1] Gilmour C C, Henry E A, Mitchell R. Sulfate stimulation of mercury methylation in fresh-water sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26: 2281-2287.
- [2] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 31: 241-293.
- [3] Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 304: 231-256.
- [4] 刘玉荣,党志,尚爱安.煤矸石风化土壤中重金属的环境效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1): 64-66.
LIU Y R, DANG Z, SHANG A A. Environmental effects of heavy metals in soils from weathered coal mine spoils[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2003, 22(1): 64-66.
- [5] 焦建伟. 贵州西部煤层中若干有害微量元素的分布及迁移富集规律[J]. *华北地质矿产杂志*, 1998, 13(3): 236-242.
JIAO J W. The migration and concentration regularity of harmful trace elements in Permian coal seams of west Guizhou, China[J]. *Jour Geol & Min Res North China*, 1998, 13(3): 236-242.
- [6] 李仲根,冯新斌,何天容,等.王水水浴消解-冷原子荧光法测定土

- 壤和沉积物中的总汞[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2) :140-143.
- LI Z G, FENG X B, HE T R, et al. Determination of total mercury in soil and sediment by aquaregia digestion in the water bath coupled with cold vapor atom fluorescence spectrometry[J]. *Bulletin of Mineralogy; Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(2) :140-143.
- [7] 阎海鱼, 冯新斌, 李仲根, 等. 半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞分析方法的建立[J]. 地球与环境, 2005, 33(1) :89-92.
- YAN H Y, FENG X B, LI Z G, et al. A methodological development in measuring total mercury in fish using semi-closed digestion and CVAFS [J]. *Geology-geochemistry*, 2005, 33(1) :89-92.
- [8] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞[J]. 地球与环境, 2004, 32(2) :83-86.
- HE T R, FENG X B, DAI Q J, et al. Determination of methyl mercury in sediments and soils by GC-CVAFS after aqueous phase ethylation[J]. *Geology-geochemistry*, 2004, 32(2) :83-86.
- [9] 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[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5) :10-13.
- YAN H Y, FENG X B, SHANG L H, et al. Speciation analysis of ultra trace levels of mercury in natural waters [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2003, 22(5) :10-13.
- [10] 何天容, 冯新斌, 李中根, 等. 季节性缺氧水库甲基汞的产生及其对下游水体的影响[J]. 湖泊科学, 2006, 18(6) :565-571.
- HE T R, FENG X B, LI Z G, et al. Buildup of methyl mercury in a seasonal anoxic reservoir and impact on downstream [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2006, 18(6) :565-571.
- [11] 仇广乐. 贵州省典型汞矿地区汞的环境地球化学研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2005.
- QIU G L. Environmental geochemistry of mercury in typical Hg-mined areas, Guizhou Province[D]. Guiyang :Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [12] 宋 文, 何天容. 贵州盘县煤矸石中汞的环境效应[J]. 生态学杂志, 2009, 28(8) :1589-1593.
- SONG W, HE T R. Environmental effects of mercury in coal mine spoils in Panxian of Guizhou Province[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2009, 28(8) :1589-1593.
- [13] 党 志, Fowler M, Watts S, 等. 煤矸石自然风化过程中微量重金属元素的地球化学行为[J]. 自然科学进展, 1998, 8(3) :314-318.
- DANG Z, Fowler M, Watts S, et al. Geochemistry behavior of trace metal during weathering process of coal gangue [J]. *Progress in Natural Science*, 1998, 8(3) :314-318.
- [14] 崔龙鹏, 白建峰, 史永红, 等. 淮南煤矸石中有害元素汞迁移研究[J]. 煤炭学报, 2005, 30(增刊) :89-92.
- CUI L P, BAI J F, SHI Y H, et al. Study on mobility on the hazardous element—mercury (Hg) in coal mining—spoils of Huainan[J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(sup) :89-92.
- [15] 党 志, 刘丛强, 李 忠. 煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究[J]. 华南理工大学学报, 2001, 29(12) :1-5.
- DANG Z, LIU C Q, LI Z. Experimental simulation of chemical activity of heavy metals in coal gangue[J]. *Journal of South China University of Technology*, 2001, 29(12) :1-5.
- [16] 郭 欣, 郑楚光, 刘迎晖, 等. 煤中汞、砷、硒赋存形态的研究[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(6) :763-766.
- GUO X, ZHENG C G, LIU Y H, et al. The study on the mode of occurrence of mercury, arsenic and selenium in coal[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2001, 22(6) :763-766.
- [17] 冯新斌, 洪 冰, 倪建宇, 等. 煤中部分潜在毒害微量元素在表生条件下的化学活动性[J]. 环境科学学报, 1999, 19(4) :433-437.
- FENG X B, HONG B, NI J Y, et al. Chemical mobility of potentially toxic trace elements in coal at surface conditions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 1999, 19(4) :433-437.
- [18] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响[J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(2) :12-14.
- FENG X B, HONG Y T, NI J Y, et al. Distribution and occurrence mode of mercury in some coals of Guizhou Province and its environmental impact[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1998, 26(2) :12-14.
- [19] Szczepanska J, Twardowska L. Distribution and environmental impact of coal—mining wastes in Upper Silesia, Poland[J]. *Environmental Geology*, 1999, 38(3) :249-258.