

贵州海相沉积汞矿特征及汞的迁移转化规律研究

卢大磊 陈肖虎

(贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 采用 X 射线衍射 (XRD) 和电子探针显微分析技术 (EPMA) 对海相沉积汞矿特征进行了研究, 分析了汞的迁移转化规律。表征结果表明, 矿石类型包括白云石、方解石、钼钨钙矿、朱砂矿、钙钼矿和少量的钼矿; 矿石结构致密, 呈包裹和裂隙状态; 汞主要以氧化矿为主, 还有微量的单质汞, 含量约为 0.15% (以 Hg 计)。水和土壤环境中的汞易被各种配位体、有机质、无机颗粒物以及粘土矿等吸附形成有机汞 (如甲基汞), 一部分汞以气态形式进入大气。

关键词: 海相沉积; 汞矿; 电子探针显微分析技术; 赋存状态; 迁移转化

中图分类号: P618.68

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)01-0021-06

引 言

汞及其化合物都是剧毒物质, 对环境和人体有严重危害。无机汞化合物通过食物链进入人体, 在肝、肾、脑等器官组织中富集, Hg 可与蛋白质巯基结合, 抑制酶的活性, 使细胞代谢受到阻碍; 有机汞的毒性大于无机汞, 其中甲基汞的毒性最大^[1]。1956 年震惊世界的八大公害事件之一的“水俣病”就是由于乙醛厂排放的含汞废水进入水俣湾, 汞在鱼体中富集, 通过食物链进入人体, 引起人的中枢神经系统发生病变^[2]。各国环保部门对环境中汞浓度都有严格限制, 先后召开了 4 次“汞作为全球性污染物”的国际性学术会议。汞对人体、动物、作物的危害国内报道较多, 金、汞协同诱发胃癌的作用也有报道。

几千万年前, 我国西南地区曾是大洋中的浅水区, 生长发育大量的动植物。随着地壳的不断运动, 绵延于西南地区海底的大洋中脊和海岭浮出水面, 形成了今天的陆地。与此同时,

动植物残体开始腐化, 形成各种有机质, 这些有机质富集汞后沉积下来形成海相沉积盐型汞矿。新中国成立后, 科学家们才开始对汞矿进行勘探和研究, 西南地区的汞矿是我国汞的重要来源, 对研究海相沉积盐型汞矿具有重要意义。

鉴于此, 我们对西南海相沉积汞矿特征进行了研究, 分析了汞在环境中的迁移转化规律, 为研究有效处理汞的方法提供有力依据。

1 矿石的采集和表征

1.1 矿石的采集

矿石来自西南海相沉积汞矿, 为了提高分析的可靠性, 采集外层和内层矿石, 并将其混合均匀。

1.2 矿石的表征

采用 X 射线衍射技术 (XRD) 对矿石矿物组成、含量和汞物相进行了表征 (图 1)。

收稿日期: 2013-08-19

作者简介: 卢大磊 (1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为冶金能源节约与环境保护。

通信作者: 陈肖虎。Email: cxhxd@126.com。

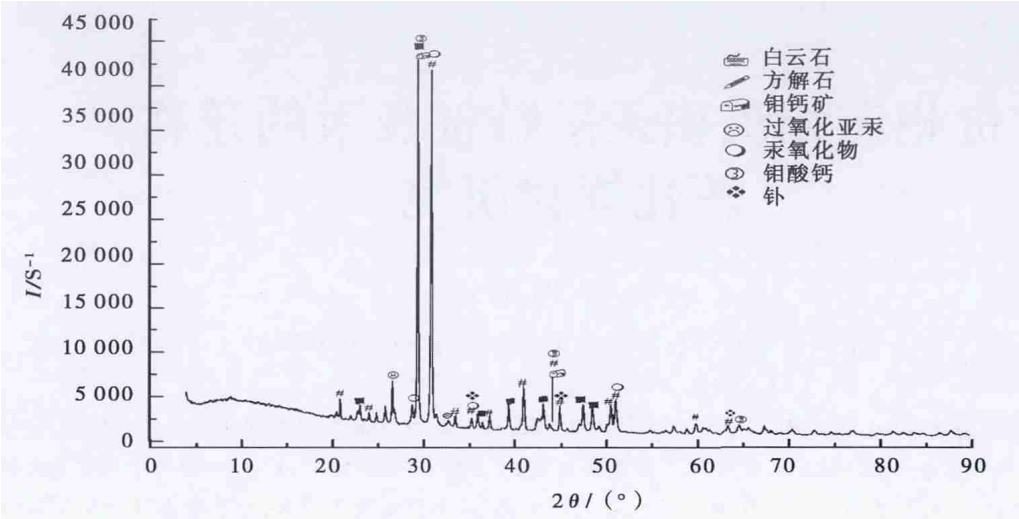


图 1 矿石的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of the ore

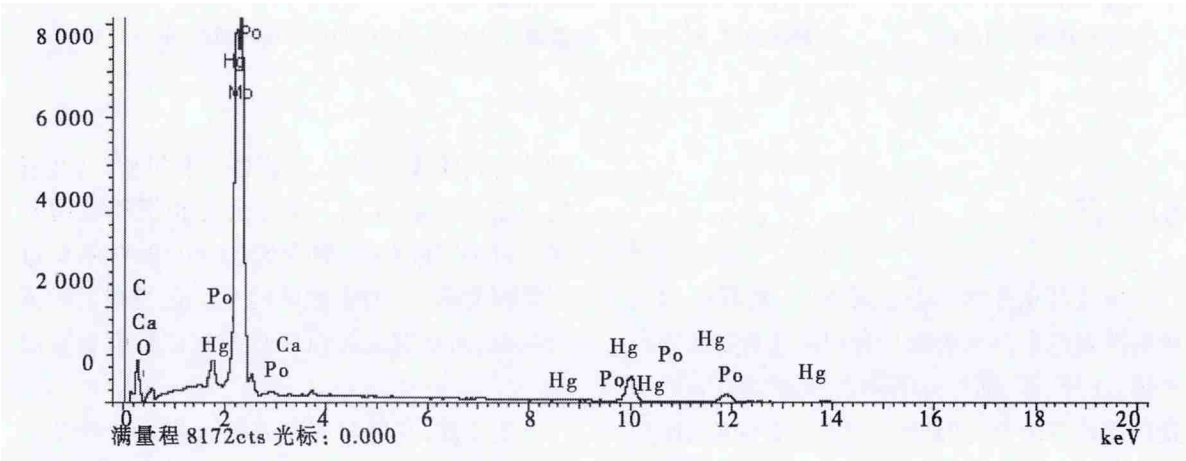


图 2 矿石的 EDS 图
Fig. 2 EDS pattern of the ore

采用电子探针显微分析技术(EPMA)对矿石中的化学元素和汞的赋存状态进行了表征。为了提高准确度,需增强矿样的导电性,因此在其表面镀一层 C 膜(图 2、图 3)。

2 结果与讨论

2.1 矿石组成及含量

1) 矿石元素组成及含量 矿石中元素主要为碳、氧、钙、镁、钨、钼、汞和钋,分析结果详见表 1。

2) 矿石化学成分及含量

由于钙、镁属于同主族元素,可形成类质同晶化合物 CaCO_3 和 MgCO_3 ,或写成 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;钨、钼属于同副族元素,易与钙形成钨、钼氧化共晶矿 $\text{CaO} \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$;汞以 $\text{Hg}(\text{II})\text{O}_2$ 和 HgO 两种形式存在;钙和钼还形成了 CaMoO_4 ;钋则以 Po 单质形式为主,分析结

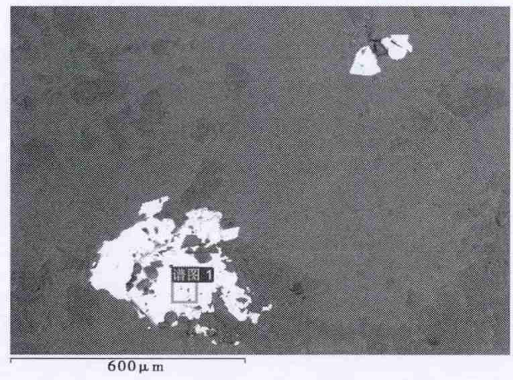


图 3 矿石的 SEM 图
Fig. 3 SEM pattern of the ore

果详见表 2。

表 1 矿石元素组成及含量

Table 1 Elements compositions and contents of the ore								%
元 素	C	O	Ca	Mg	W	Mo	Hg	Po
含 量	20. 65	29. 60	12. 30	14. 59	7. 69	8. 13	0. 15	6. 89

表 2 矿石化学成分及含量

Table 2 Chemical compositions and contents of the ore								%
化学成分	CaCO ₃	MgCO ₃	CaO	WO ₃	MoO ₃	Hg(II) O ₂	HgO	Po
含 量	31. 18	63. 82	1. 23	0. 53	0. 19	0. 06	0. 09	0. 08

3) 矿石矿物组成及含量
矿石中矿物主要为白云石和方解石 ,还包括少量的朱砂矿、钙钼矿以及微量的钼钨钙矿、钼矿 ,分析结果详见表 3。

表 3 矿石矿物组成及含量

Table 3 Minerals compositions and contents of ore			%
矿物组成	含 量	总 量	
白云石	63	100	
方解石	32		
钼钨钙矿	< 2		
朱砂矿	< 0. 15		
钙钼矿	3		
钼 矿	< 0. 10		

2. 2 矿石结构特征

该汞矿采集部分的矿体主要位于氧化带 ,其载汞矿物主要为白云石和方解石组成的海相沉积矿。矿石结构与沉积成因紧密相关 ,可分为碎屑岩所具有的碎屑结构、化学岩所具有的化学结构、泥质岩特有的泥质结构以及生物成因的生物结构等。
碎屑结构 由各种碎屑物质和胶结物质所组成 ,按碎屑的大小可分为: 1) 砾状结构 ,碎屑直径大于 2 mm; 2) 砂状结构 ,碎屑直径介于 0. 05 ~ 2 mm 之间; 3) 粉砂状结构 ,碎屑直径介于 0. 005 ~ 0. 05 mm 之间。
泥质结构 由各种粘土矿物组成 ,质点大小小于 0. 005 mm。

化学结构 矿物是通过胶体溶液或真溶液中以化学方式沉淀而生成的结构 ,它可以是隐晶的 ,也可以是显晶的。

生物结构 岩石中几乎全部或大部分由生物遗体(如贝壳) 等组成。

2. 3 汞物相分析

矿石结构致密 ,包裹和裂隙(半包裹) 汞矿物总含量为 0. 15% ,其中有 98% 是以氧化态形式嵌在矿石中 ,决定了该矿石特别适用火法提取汞。另外 2% 是以单质汞分散在各矿物的间隙中 ,且多与白云石和方解石的粒间体积有关。

2. 4 汞赋存状态

矿石中汞的形态复杂 ,分布极不均匀 ,氧化态汞的赋存形式以包裹型和裂隙型为主 ,还有少量裂隙型单质汞。包裹型氧化态汞多以不规则粒状分布于白云石和方解石内部(图 2) ;裂隙型氧化态汞呈微细脉状、棱角状及片状分布 ,形态受裂隙空间控制 ,其分布情况见表 4。

表 4 汞矿物的分布

Table 4 Distributions of mercury ore			%
汞矿物	Hg(II) O ₂	HgO	Hg
包裹型	0. 055	0. 050	
裂隙型	0. 022	0. 020	0. 003
总 量	0. 150		

3 汞在环境中的迁移转化规律

3. 1 汞在水环境中的迁移转化

汞从污染源排入到天然水体 ,可立即与水体中的各种物质发生相互作用 ,这些物质包括溶解在水中的各种离子、分子和络合配位体 ,悬

浮在水中的有机物与无机颗粒物、水滴沉积物以及水生生物。由于以上物质对汞表现出一定的亲和力,因而他们的相互作用决定了汞在水体中迁移转化的最终归属。

天然水体是由固相、液相、生物相组成的复杂体系。汞在这些相中,具有多种存在形态。在液相中,汞以 Hg^{2+} 、 $\text{Hg}(\text{OH})_m^{2-m}$ 、 CH_3Hg^+ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$ 、 CH_3HgCl 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ 为主要形态。在固相中,以 Hg^+ 、 Hg 、 HgS 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{SR})$ 、 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ 为主要形态^[3]。在生物相中以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 CH_3HgCH_3 为主要形态。它们随着水环境形态的变化而变化。

在天然水体中,不同形态的汞具有各自的化学反应特征,它们影响着汞的化学行为,决定着汞的迁移过程,其过程包括以下几方面。

1) 汞的气态迁移转化 汞在水中的气态迁移涉及到汞的气化作用和二甲基化作用,此时汞转变为挥发态的汞进入大气。当天然水体中含氧量减少时,水体氧化还原电位可降至 50 ~ 200 mV,由于 $E^\theta(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 860 \text{ mV}$,因而 Hg^{2+} 易被水中有机质、微生物或其它还原剂还原为 Hg ,汞以气态形式由水体逸散到大气中^[4]。

当天然水体中含氧量稍高, $\text{pH} \geq 7$ 时,水中汞可在厌氧微生物的作用下生成 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 。由于 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 在水中溶解度很小,所以很容易逸散到大气中。有些学者认为,溶解在水中的汞约有 1% ~ 10% 呈挥发态转入大气中^[5]。

2) 汞的络合态迁移转化 天然水体中除了溶解性汞外,还存在络合态汞,常见的无机态配位体 Cl^- 、 OH^- 对汞有络合作用,络合物的形成是汞随水流动的主要因素之一。

除了无机物,天然水体中还存在或多或少的有机物,它们往往含有胺基、羧基等有机配体,能与汞结合形成稳定的有机络合物^[6]。水体中的悬浮物对溶解性汞有强烈的吸附作用,从而降低了汞的自由活动能力。同时,沉积物中的化学物质也吸附溶解性汞,一旦汞被沉积物吸附固定,就会向沉积物中转移;当地质因素或者环境物理化学因素改变而导致悬浮物沉积时,则汞也随之沉淀下来。因此,在受汞污染的水体中,即使汞已达到数百甚至数千 10^{-6} 的含

量,但液相的含汞量仍然很低,仅有几个 10^{-6} 甚至更少。

3) 汞的生物态迁移转化 水体中汞的生物态迁移转化的量是有限的,但在微生物的参与下,沉积在水中的无机汞能转变成剧毒的甲基汞,并且沉积物中的甲基汞能连续不断地释放到水体中。由于甲基汞具有很强的亲脂力,中、低量的甲基汞易被水生生物吸收,威胁人类的健康与安全^[7]。因此,汞的生物态迁移转化过程,实际上主要是甲基汞的迁移与转化过程,这与无机汞在气、水中的迁移完全不同,它是一种危害人体健康与威胁人类安全的生物地球化学流迁移。

3.2 汞在土壤环境中的迁移转化

汞在自然界的含量很少,岩石圈中汞的含量约为 0.1 mg/kg。土壤中汞的含量为 0.01 ~ 0.3 mg/kg,平均为 0.03 mg/kg^[8]。由于土壤的粘土矿物和有机质对汞的强烈吸附作用,汞进入土壤后,95% 以上能被土壤迅速吸附或固定,因此汞容易在土壤表层积累^[9]。

土壤中的粘土矿物带有负电荷,可以吸收阳离子形态的汞,而阴离子形态的汞也能被粘土矿物吸附。不同的粘土矿物对汞的吸附能力存在着差异,并且受 pH 等因素的影响。粘土矿物对汞的吸附能力为,伊利石 > 蒙脱石 > 高岭土 > 粉砂 > 中砂 > 粗砂。

腐殖质固定汞的能力比粘土矿物大得多。腐殖质是一些含有方向结构的化合物,通过含酚羟基、羧基、羟基醌、烯醇基、磺酸基、氨基、醌基、甲氧基等反应基团的作用,汞被腐殖质螯合或吸附。一般来说,土壤腐殖质含量越高,土壤吸附汞的能力越强。

植物对汞的吸收主要是通过根来完成的。很多情况下,汞化合物在土壤中先转化为金属汞或者甲基汞后才能被植物吸收。植物吸收和积累汞与汞的形态有关,其顺序为,氧化甲基汞 > 氧化乙基汞 > 醋酸苯汞 > 氧化汞 > 硫化汞。从这个顺序可以看出,挥发性高、溶解度大的汞化合物容易被植物吸收。汞在植物各部分的分布一般是根 > 茎、叶 > 种子。这种趋势是由于汞被植物吸收后,常与根上的蛋白质反应沉积

于根上,阻碍了向地上部分的运输。

3.3 汞在大气环境中的迁移转化

大气中汞的来源分为人为源和自然源。全球汞生物地球化学模型显示,人为活动每年向大气排汞 2 000 ~ 2 600 t。有文献表明,科学家对欧洲、地中海地区、北美等地区大气人为排汞量进行过较准确的估算。2002 年,联合国环境规划署(UNEP)完成的全球汞评估报告认为,自工业革命以来,汞在全球环境中的含量增加了 3 倍左右,在工业区附近含量更高^[10]。中国的报告认为 1999 年大气排汞量达(536 ± 236) t,其中有色金属冶炼和燃煤是最大的大气汞源,分别占排汞量的 45% 和 38%。

大气汞的自然来源主要包括火山与地壳活动、土壤释汞、植物表面的蒸腾作用、森林火灾等。与人为汞源不同,大气汞的自然源释放的汞的形态主要为气态单质(Hg)。火山活动是重要的大气汞源,活火山的喷发和死火山的去气作用都能向大气排放大量的汞。

在大气中,Hg 在气相、液相与固相中都能与 O₃、H₂O₂、卤族元素等氧化剂发生化学反应,形成二甲汞,同时二甲汞又会被还原成 Hg。目前,研究较为完善的是 Hg 在大气水相中的化学变化过程。2002 年,Hall 通过实验研究,计算出 20 °C 下大气中 Hg 与 O₃ 反应形成 Hg²⁺ 的这一过程的反应速率^[11]。1991 年,Lindqvist 等建立了一个汞在云层中的化学变化模型,概括了 Hg 和 Hg²⁺ 在云层水中的化学变化过程^[12]。1994 年,Selgneur 等在现有的动力学、热力学数据的基础上,建立了一个汞的大气化学动力学演化模型,较完整地阐明了汞在大气中的演化规律^[13]。

4 结 论

1) X 射线衍射(XRD)和电子探针显微分

析技术(EPMA)表征结果表明,所研究的汞矿矿石中包括白云石、方解石、钼钨钙矿、朱砂矿、钙钼矿和少量的钼矿;矿石结构致密,呈包裹和裂隙状态;汞主要以氧化矿为主,还有微量的单质汞,含量约为 0.15% (以 Hg 计)。

2) 水和土壤环境中的汞易被各种配位体、有机质、无机颗粒物以及粘土矿等吸附形成有机汞(如甲基汞),一部分汞以气态形式进入大气。

参考文献:

- [1] 夏立江,王宏康.土壤污染及其防治[M].上海:华东理工大学出版社,2001:65-83.
- [2] 方凤满,王起超,郝庆菊.大气汞的来源、形态及环境过程研究现状[J].环境导报,2001,28(2):18-20.
- [3] 牛凌燕,曾英.土壤中汞赋存形态及迁移转化规律研究进展[J].广东微量元素科学,2008,15(7):1-5.
- [4] 方凤满,王起超.土壤汞污染研究进展[J].土壤与环境,2000,9(4):326-329.
- [5] 陈乐恬,张晓山,林玉环.大气环境中汞的形态及其分析方法[J].环境化学,1999,18(6):584-586.
- [6] 鲁洪娟,倪吾钟,叶正钱,等.土壤中汞的存在形态及过量汞对生物的不良影响[J].土壤通报,2007,38(3):597-599.
- [7] 陈怀满.土壤圈物质循环系列专著-土壤植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社,1996:195-209.
- [8] 冯新斌,洪业汤.汞的环境地球化学研究进展[J].地质地球化学,1997(4):104-108.
- [9] 王宏,徐智.汞在环境中的污染和迁移转化[J].内蒙古环境保护,2000,12(1):46-47.
- [10] UNEP/IOMC. Global mercury assessment [M]. Geneva: UNEP Chemicals, 2002.
- [11] Hall J L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance[J]. J. Exp. Bot. 2002, 53(366):1-11.
- [12] Lindqvist O K, Johansson M, Astrup A, et al. Mercury in the Swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 55(1-2):1-261.
- [13] Selgneur C, Wreol J, Constantinou E. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury [J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28:1589-1597.

Sedimentary Characteristics and Migration-transformation Laws of the Mercury Ore Marine Deposit in Guizhou Province

LU Da-wei ,CHEN Xiao-hu

(College of Materials and Metallurgy , Guizhou University , Guiyang 550025 ,China)

Abstract: Using the X-ray diffraction(XRD) and electron probe microanalysis(EPMA) to study the sedimentary characteristics of mercury ore , analyzing the law of mercury migration-transformation. Characterizations show that ore types consist of dolomite , calcite , powellite , cinnabar , calcium molybdate and a small amount of polonium; the mercury ore has compact structure and takes on bundled and fissured state; mercury is dominated by oxidized ores with the addition of trace amounts of elemental mercury , whose content is 0. 15% (by the mercury) approximately. A series of ligands , organic substances , inorganic particulate matters and clay minerals absorb mercury from the water and soil environments so as to formulate organic mercury(as methyl mercury) , a portion of mercury turn into the atmosphere.

Key words: Sedimentary; Mercury ore; EPMA; Occurrence; Migration-transformation

(上接第 20 页)

Characteristics and Provenance of Major Elements from Clastic Rocks of Mengyejing Formation in Jiangcheng , Yunnan , China

SHI Hai-yan^{1 2} , MA Hai-zhou¹ , MIAO Wei-liang^{1 2} , ZHANG Xi-ying¹ , LI Yong-shou^{1 2} ,
MA Ru-ying^{1 2} , LI Wen-xia¹ , HE Zhao^{1 2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes ,Chinese Academy of Sciences ,Xining 810008 ,China;

2. University of Chinese Academy of Sciences ,Beijing ,100049 ,China)

Abstract: A certain geochemical characteristics of the mudstones corresponding to the particular provenance and tectonic environments , and the basin provenance can be analyzed by major element diagrams. The analysis results of geochemical characteristics of major elements from the mudstones and sandstones from Mengyejing formation and pashahe formation in Simao Basin , combined with the observed results of rock slice show that the source rocks are mainly felsic. According to $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diagrams , the author thinks that the tectonic setting of provenance has the similar characteristics of passive continental margin. CIA value and ICV value show that the source area has experienced a strong chemical weathering.

Key words: Simao basin; Mengyejing formation; Major element; Geochemical characteristics; Provenance analysis