

中国铊矿床开发过程中铊环境污染研究*

张 忠 张宝贵 龙江平 张兴茂 陈国丽

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要 由于铊矿床的开发利用, 使采挖出的含铊岩矿石和冶炼矿渣堆积地表. 在长期风化淋滤作用下, 使释放的铊进入地表水体、土壤、植物和人体生态链. 故引起铊环境污染和慢性铊中毒的出现. 根据矿区水中铊含量将矿区水分为 4 种类型. 建议中国饮用水中铊含量 1×10^{-9} 为安全, 即无毒害标准.

关键词 铊矿床 铊环境地球化学 铊污染机制

在对我国铊矿床进行较详细的研究基础上, 又对我国铊矿床开发过程中导致的铊环境污染及其机理进行尝试性研究. 本文以贵州滥木厂和云南南华两个独立铊矿床为例, 从中国独立铊矿床及慢性铊中毒实例、各种试样铊含量及铊污染机理和矿区含铊水质类型与饮用水水质比较, 从 3 个方面进行讨论.

1 中国独立铊矿床及铊慢性中毒实例

中国铊资源比较丰富, 可综合利用的含铊矿床比较多, 如广东云浮大降坪含铊黄铁矿床、云南兰坪含铊铜锌矿床、广西益兰含铊汞矿床、贵州戈塘含铊锑金矿床、四川东北寨含铊金矿床和安徽城门山含铊铅矿床等. 经近年工作表明, 云南南华铊矿床和贵州滥木厂汞铊矿床已是具工业规模的两个独立铊矿床^[1]. 除此外, 尚未见有铊矿床的报道, 更未见铊矿床开发过程中导致严重铊污染和铊中毒的实例.

讨论的汞铊矿床有 350 年的开采历史, 矿区开发导致慢性铊中毒人数之多, 危害之大世界罕见^[2]. 村民患铊病轻者食欲下降、头痛、肚子痛、四肢痛和浑身痛; 重者脱发、失明和死亡. 矿区附近村民, 仅 1960 年铊中毒患者就有 87 例. 1961~1962 年有 200 多人发生不同程度的铊中毒, 有的致死.

由于含铊化学物质导致的急性铊中毒例子在俄罗斯和西班牙均有报道, 我国清华大学化学系女大学生急性铊中毒更为典型. 肚子痛、浑身疼痛、头发脱落等症状¹⁾与贵州滥木厂矿区村民慢性铊中毒症状极其相似, 为我们研究铊中毒增添了又一实例.

2 各种试样铊含量及铊污染机理研究

在表生氧化作用下, 使矿区开采暴露地表的矿石和废矿渣中铊的硫化物和硫砷化物中铊

1996-09-16 收稿, 1996-12-08 收修改稿

* 国家自然科学基金和贵州省科学技术基金资助课题

1) 中国青年报, 1995-06-22

释放出来,借助于水的作用,使铊进入表生地球化学循环.通过水的循环使铊进入土壤、农作物、畜禽和人体之中,导致铊环境污染.人们由于饮用铊污染水,食用铊污染粮食,蔬菜和水果故导致慢性铊中毒的出现^[3],原西德亦有类似例子报道^[4].

2.1 地质试样中的铊

表 1 列出南华和滥木厂铊矿床各种地质试样中铊分析结果.分析表明,各种铊矿石中铊

表 1 各种地质试样中铊含量^{a)}

滥木厂汞铊矿床			南华砷铊矿床		
样号	试 样 名 称	含量/ $\times 10^{-6}$	样号	试 样 名 称	含量/ $\times 10^{-6}$
94E-21	铊 汞铊矿石	3 800	NH-15	铊 砷铊矿石	1 900
94E-22	矿 汞铊矿石	2 000	NH-13	矿 砷铊矿石	1 500
94E-24	石 汞铊矿石	720	NH-65	石 砷铊矿石	964
94E-3	矿化 铊矿化	35.8	NH-14	矿 矿化白云岩	33.8
94E-23	岩 铊矿化岩	45	NH-18	化 矿化辉绿岩	21.4
94E-2	黄褐色土壤	27.9	LH-11	岩 矿化粉砂岩	36.1
94E-12	铊 黄褐色土壤	31.3	NH-52	铊 黄褐色土壤	3.6
94E-13	矿 黄褐色土壤	17.5	NH-55	矿 黄褐色土壤	3.6
94E-17	化 黄褐色土壤	50.6	NH-54	化 黄色土壤	0.12
94E-14	土 黄色土壤	39.0	NH-56	土 黄色土壤	0.08
94E-16	壤 黄色粘土	55.2	NH-53	壤 黄色土壤	0.10
94E-7	黄褐色粘土	4.1	NH-40-1	烧结尾渣	329
94E-1	废 含铊矿渣	86.3	NH-40-2	废 烧结尾渣	49.4
94E-8	矿 含铊矿渣	175	NH-6	矿 烧结尾渣	103
94E-8	渣 含铊矿渣	243	NH-31	渣 重结晶雄黄	29.7
			NH-50	冷凝塔沉淀物	450

a)分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室

含量可高达几百到几千 10^{-6} ,岩矿石的风化产物土壤中和废矿渣中铊含量一般为几十到几百 10^{-6} .这些地质试样中铊含量高是导致铊污染的初始物源.铊矿区废矿渣,滥木厂矿区的土壤,按铊工业综合回收品位为 $n \times 10^{-5}$,绝大部分样品已达铊矿石的要求.滥木厂土壤属铊矿化原地风化形成的铝质湿润淋溶土,其物质组成与母质岩(岩矿石)物质组成很相近(表 2).

2.2 水体中铊含量

地表水,特别是饮用水中铊含量高不仅污染土壤,农作物,而且更直接危害人们的身心健康.

表 3 列出开采年限不同两个铊矿区各种地表水体中 17 种微量元素和硫酸根分析.分析结果表明,17 种微量元素中含量明显高于其地壳丰度值的元素有 Tl, As, Hg, Cd, Pb, Ag 和 I,其中前 5 种恰恰属于环境监测中的有害元素.尽管铊在世界各国饮用水中没有标准,我们根据历年病区水体中铊含量测定结果,患者摄入铊总量估算和发病期长短等方面推算表明,除泉水和 2 个井水外,其余各种地表水中铊含量都超出饮用水安全标准.

2.3 植物中铊含量

生长在矿区各种植物,由于摄取了水和土壤中的铊,使其各部器官蓄积有不同程度的铊含

表 2 滥木厂矿区含铈矿化土壤物质组成^{a)}

名称	项目	粒度/mm			化 学 成 分/%											烧失量 Tl/ $\times 10^{-6}$	
		>0.02	0.02~0.002	<0.002	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅		
黄褐色土壤	粒度/%	72.15	7.55	20.30													
	矿物组成	主要由高岭石、迪开石和水云母等粘土矿物组成;次要有岩矿石和矿渣碎屑;再次有针铁矿和水针铁矿;见少许石英			50.24	1.79	13.66	7.82	1.80	0.02	0.20	0.10	0.07	0.39	0.43	23.48	50.6
黄色土壤	粒度/%	71.00	6.80	22.20													
	矿物组成	主要由高岭石、迪开石和水云母等粘土矿物组成,与黄褐色土壤相比,岩矿石和矿渣碎屑明显减少			59.45	1.62	13.90	6.96	0.44	0.04	0.24	0.11	0.08	0.43	0.45	16.28	4.5
母岩(矿石)	矿物组成	长石、白云母、绢云母、高岭石、迪开石、石英、绿泥石、角闪石、白云石、方解石、黄铁矿、雄黄、雌黄、辰砂、红铈矿、斜硫砷汞铈矿、重晶石、滑石等			50.00	2.00	16.82	9.61	0.29	0.01	0.43	0.21	0.08	1.16	0.9	19.30	45
					49.15	1.98	16.80	3.76	0.54	0.11	1.05	7.81	0.08	2.90	0.3	15.52	3 800

a)分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室

表 3 铈矿区水体中铈及多元素分析结果^{a)}

元素	地壳丰度	南华砷铈矿(30 a 开采史)					灌木厂汞铈矿(350 a 开采史)									
		95240 泉水	95242 泉水	95241 矿坑水	95244 矿坑水	95243 矿坑水	95835 井水	95836 井水	95843 井水	95839 泉水	95840 泉水	95837 矿坑水	95838 矿坑水	95841 溪流	95842 溪流	
Tl	4.3×10^{-4}	0.437	0.078	2.912	13.00 8	16.503	0.57	1.66	0.59	0.61	0.36	26.63	26.89	1.01	1.08	
Au	4.0×10^{-6}	0.300	0.070	0.070	0.040	0.060	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	1.05	0.08	<0.05	0.20	
Ag	7.0×10^{-5}	0.800	3.100	1.600	1.00	0.500	0.37	0.16	<0.12	0.22	<0.12	<0.12	0.15	<0.12	<0.12	
Cd	2.0×10^{-4}	0.800	1.900	0.800	0.600	0.600	0.07	0.04	0.06	<0.04	<0.04	0.10	0.07	<0.04	<0.04	
As	1.8×10^{-3}	2 060	1 960	3 970	31 460	11 070	3.22	3.49	2.41	3.03	2.63	21.86	20.69	2.00	6.42	
Hg	8.0×10^{-5}	3.000	1.000	6.000	2.000	2.000	0.87	0.39	0.19	0.24	0.27	0.47	0.16	0.19	0.15	
Pb	1.25×10^{-2}	6.000	1.000	5.000	4.000	3.000	0.25	0.51	0.25	0.30	0.25	0.38	<0.15	<0.15	<0.15	
Zn	7.0×10^6	31.000	23.000	39.000	8.000	94.000	28.68	28.68	20.59	22.06	16.91	29.41	20.22	30.15	19.12	
Cu	5.5×10^6	17.000	8.000	16.000	17.000	24.000	12.07	13.79	11.90	12.04	10.34	13.81	21.55	12.11	10.34	
Fe	6.3×10^8	120	70	280	140	120	18	23	15	17	19	19	18	28	39	
K	2.09×10^9	870	1 250	8 000	7 460	5 770	920	960	4 800	1 050	950	1 000	980	1 400	1 820	
Na	2.36×10^7	—	—	—	—	—	2 630	3 300	6 190	1 880	1 750	2 140	1 770	3 220	2 190	
F	6.25×10^5	220	185	245	175	205	180	101	151	130	105	235	201	143	138	
Cl	1.30×10^7	425 0	—	2 250	3 380	1 880	480	1 010	8 020	1 670	1 240	11 310	430	1 190	1 480	
I	5.0×10^{-4}	6.5	—	7.5	4.6	7.5	2	2	5	0.8	1.5	1	0.5	1	3.6	
Rb	9.0×10^6	10.000	8.000	50.000	43.000	17.000	21.48	28.13	28.91	24.22	27.34	25.78	29.69	28.91	26.17	
Sr	3.75×10^7	120	200	990	1550	790	270	260	510	360	340	430	430	1890	850	
SO ₄ ²⁻	5.35	5.35	5.35	99.19	1 026.04	874.17	6 860	7 130	84 510	10 700	3 840	274 110	271 640	129 510	57 620	

a)元素含量单位:μg/L,分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室 AAS 实验室

量. 南华铊矿区植物中铊含量变化在 $(0.211 \sim 14.277) \times 10^{-6}$, 滥木厂汞铊矿区蔬菜中铊含量变化在 $(0.01 \sim 35.0) \times 10^{-6}$. 分析表明, 植物中铊含量的高低与植物种类有关, 还与生长植物的土壤中铊含量高低呈现正相关性. 植物本身各部位含铊量也各不相同, 叶中铊含量明显高于其块茎和果实中的铊含量; 同一种植物生长期长的比生长期短的含铊量高; 同一种树木的老枝比新枝中含铊量高(表 4).

表 4 铊矿区植物中铊含量^{a)}

南华铊矿区			滥木厂铊矿区		
植物名称	器官名称	含量/ 10^{-6}	植物名称	器官名称	含量/ 10^{-6}
甘蓝	叶子	0.469	甘蓝	叶子	35.0
	块茎	0.211		块茎	0.1
羊齿 (蕨类)	茎叶	14.277	洋葱	主茎	0.1
	根	13.783		块茎	0.01
灌木	嫩枝	2.526	萝卜	叶子	5.90
	老枝	4.641		块茎	0.40
茼蒿菜		0.267	南瓜秧	叶子	0.90
				根部	0.02
卷心菜		1.026	黄瓜蔓	叶子	0.07
				黄瓜	0.10
			甜菜	叶子	2.40
				块根	0.60
			胡萝卜	叶子	0.30
				块根	0.10

a)分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室

2.4 人体中铊含量

人体摄入过量的铊(铊化物)损害中枢神经系统, 可导致一系列铊病. 最近研究发现, 铊中毒患者, 特别是脱发, 失明, 死亡者多在 50 岁以上, 而 50 岁以下几乎见不到明显铊中毒症状, 这可能与慢性铊中毒蓄积期长(20~30 a)有关. 研究还发现患者与非患者尿中 Tl, Hg, As 含量有明显差别, 可利用它们, 特别是 Tl 含量高低可作为判别铊中毒患者与非患者的指示标准. 表 5 列出患得与非患者尿中 Tl, Hg, As 含量分析结果.

表 5 铊中毒与非中毒患者尿中 Tl, Hg, As 含量^{a)}

编号	尿中元素含量/ $\times 10^{-9}$			说明		
	Tl	Hg	As	年龄	性别	症状描述
95B-1	77.7	2.80	6.65	44	男	未见明显铊中毒症状
95B-2	105.6	3.32	4.21	64	男	铊中毒, 浑身疼痛
95B-3	149.5	7.05	27.08	63	女	铊中毒, 双目失明

a)分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室 AAS 实验室

铊矿床中除铊外, 还伴有汞和砷等毒害元素. 在研究铊的同时, 对汞和砷亦进行了研究. 1970~1974 年间, 铊病严重时, 测得矿区饮用水中铊含量高达 60×10^{-9} , 而汞和砷很低, 分别为 0. *n* 和 *n* 个 10^{-9} . 水体中溶解的汞和砷较铊低, 明显低于饮用水卫生标准. 铊、汞、砷慢性中毒作用于人体的部位不同和症状有明显差别. 铊损害中枢神经系统, 表现四支疼痛、脱发、严重失明; 汞作用于心脏、肝和肾, 引起内脏疾病和牙齿脱落等症状; 砷作用人体皮肤、胃肠道、毛细血管. 引起皮肤白斑和龟裂性溃疡等症状^[5]. 这些研究直接和间接表明, 铊是导致铊矿区慢性铊中毒的毒害元素, 而不应是汞和砷.

2.5 水体中铊迁移形成

研究表明,铊在矿区水体中迁移主要呈硫酸盐、砷酸盐和氯的配合物形式.从水体中含较高的 S, As, Cl 等配合离子(表 3)及水体中沉淀出来的铁明矾、水绿矾、石膏、泻利盐和镁毒石等就可得到证实.从矿坑水和溪流水中观察到含铊酸盐矿物的沉淀和消溶,再沉淀和再消溶的反复过程,就能证实铊在水体中是以硫酸和硫酸根的配合物形式迁移.固相的泻利盐和水绿矾等表生矿物是铊的载体;液相中的硫酸盐和硫酸根的配合阴离子是铊阳离子在水体中迁移的配合阴离子.硫酸盐和砷酸盐矿物中有的含铊可高达 283×10^{-6} .

3 矿区含铊水质类型与饮用水质比较

根据铊矿区各种水体中铊含量和村民长期饮用铊污染水引起不同程度的铊病,将矿区各种类型水体分为 4 种类型即铊含量小于 1×10^{-9} 为饮用安全水; $(1 \sim 5) \times 10^{-9}$ 可饮用水; $(5 \sim 10) \times 10^{-9}$ 非饮用水; 大于 10×10^{-9} 铊污染水.

研究表明,铊矿区各种水体中汞、砷、镉、铅、锌、铜、铁、氯、氟和硫酸根离子含量与世界各国饮用水质标准对照均在安全标准内(表 6). 世界各国饮用水标准中尚未见铊的标准. 我们

表 6 中国铊矿区水质与国内外生活饮用水水质标准对比

含量 / $\times 10^{-9}$	世界 卫生组织	欧洲	日本	美国	苏联	中国	中国铊矿区					
							滥木厂矿区			南华矿区		
							变化范围	平均值	饮用水 (3) ^b	变化范围	平均值	饮用水 (2) ^b
铊	—	—	—	—	—	1 ^a	0.36~26.89	6.600	0.52	0.078~16.503	6.59	0.26
汞	1	1	—	2	2	1	0.15~0.87	0.325	0.23	—	—	—
砷	50	50	50	50	50	50	2~21.86	7.305	2.69	—	—	—
镉	5	5	10	10	10	10	0.04~0.1	0.056	0.05	0.6~1.9	0.94	1.35
铅	50	50	100	50	30	50	0.15~0.51	0.265	0.27	1~6	3.80	3.00
锌	5 000	5 000	1 000	5 000	5 000	1 000	16.91~30.15	23.978	19.85	8~94	39.00	27.00
铜	1 000	50	1 000	1 000	1 000	1 000	10.34~21.55	13.105	11.43	8~24	16.40	12.50
铁	300	200	300	300	300	300	15~28	21.777	17.00	70~280	146	95.00
氟化物	1 000	1 500	800	1 600~1 700	1 500	1 000	105~235	153.777	128.67	175~245	206	202.50
氯化物	250 000	200 000	200 000	250 000	350 000	250 000	430~11 310	2 981.111	3 643.33	1 880~4 250	2 352	2 125.00
硫酸盐	200 000	250 000	—	250 000	500 000	250 000	3 840~274 110	93 991.11	33 016.67	5.35~1 026.04	402.02	5 350.00

a) 本文建议标准

b) 括号中数为井水数

根据对铊矿区各种水体(质)中铊含量历年分析结果和参照世界卫生组织饮用水中汞、砷等毒害元素标准,建议我国饮用水铊含量为 1×10^{-9} 为饮用水安全标准.

参 考 文 献

- 1 Zhang Z, Zhang B G. Thallium in Low Temperature Ore Deposits. China Chinese Journal of Geochemistry, 1996, 15(1): 87~96
- 2 贵州省兴义地区卫生防疫站,中国科学院地球化学研究所环境地质实验室. 铊在生态系循环中的富集——一个天然铊中毒的典型报告. 环境地质与健康, 1974, (2): 12~14
- 3 张宝贵, 张 忠. 铊矿床——环境地球化学研究综述. 贵州地质, 1996, 13(1): 38~44
- 4 Brockhaus A, Dolgner R, Ewerri V, et al. Intake and Health effects of thallium among a population living in the vicinity of cement plant emitting thallium-containing dust. Intern Arch Occup Environ Health, 1981, (84): 375~389
- 5 蒋兴锦编著. 饮水的净化和消毒. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 1~63