

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

鄂西南渔塘坝硒矿区硒污染成因探讨

宋成祖

(湖北省第三探矿工程大队, 黄冈)



本文讨论了由风化作用与首次发现的烧石灰两种因素构成的硒污染。对硒矿石的可溶性及不等时可溶性硒浸取试验表明, 不断运动的, 成分复杂的, 具有一定酸碱度的天然水溶液对硒矿石长期作用后, 能分解出大量的元素硒, 这些元素硒是参与形成亚硒酸盐和硒酸盐的源泉。由此说明, 风化作用是硒污染的因素之一。用硒矿石(石煤)作燃料烧石灰时, 除产生有毒废气外, 关键是残留在硒矿石烧渣中的硒, 经测定竟是地表硒含量的数倍至数十倍, 故硒矿石烧渣经风化扩散后能严重污染环境。

关键词 硒污染 可溶性硒浸取试验 渔塘坝

1987年, 笔者有幸去渔塘坝作硒矿普查, 有机会接触了该地硒污染区的地质环境, 并进行了观察与分析。目前国际、国内都十分重视环境保护, 有必要对渔塘坝硒污染原因进行探讨, 以利于该地的环境保护。

1 居民硒中毒概况

硒虽为人体必需的超微量元素之一(成人每日最低需硒 40—240 μg), 但过量的硒及硒的有机或无机化合物对人体均有毒害作用, 它们主要是通过人的口、鼻和皮肤等进入体内与表层, 引起急性或慢性中毒。地表有硒矿暴露区, 经风化作用或其它因素, 如用硒矿石(石煤)烧石灰而引起的硒污染等, 促使硒及硒化合物向四周扩散, 造成土壤和水流中的硒含量增加, 经谷物、蔬菜吸收, 通过食物链进入人体内, 长期积累可导致慢性硒中毒。主要症状是消瘦、无力、贫血、皮肤起疹、关节发炎、脱发、脱甲、牙釉受破坏形成褐黄色斑、严重者胃肠发炎、功能紊乱、肝脏受损。尿硒可高达 0.2—1.33mL/L(正常值为 0—0.15mL/L)。我国湖北恩施、紫阳, 国外爱尔兰、澳大利亚、北美大平原、以色列、前苏联和南非等都发生过慢性硒中毒, 其中尤以 60 年代恩施流行的慢性硒中毒为严重。

1960—1964年, 恩施渔塘坝一带发生严重硒中毒。主要症状是脱发脱甲及部分皮肤症状, 重病区少数出现神经症状, 有的牙齿受损害。患者无性别差别, 有明显的地区性和家庭多发性, 青壮年发病最多, 牲畜全部死亡, 进入流行区的外地人, 食用当地谷物、蔬菜 3—4 日后即发病。据调查病情严重的 5 个生产队的 248 人, 平均发病率为 49.2%, 病情最重的发病率高达 83%。估计该地每人每日摄硒量达 30mg 以上, 是我国人民日正常摄量的 125—750 倍, 以摄硒量较高的日本人日正常摄硒量 500 μg 计, 高出 60 倍^[1], 难怪要发生硒中毒。最后当地居民不得不全部迁移到外围安全地带, 使该地成为无人区。时至今日, 该地仍由于严重硒污染无人居住。

2 硒污染形成原因

2.1 硒矿层位及物质组分^[2]

硒矿赋存于二叠系茅口组硅质岩段(P_{1m}^2)中。含矿岩性主要是一套厚 13m 土的浅海相黑色薄层含碳质硅质岩,间夹含硅质碳质页岩与腐泥煤薄层。上覆地层为二叠系吴家坪组含煤段(P_{2w}^1),与含矿层为不整合接触;下伏地层为茅口组灰岩段(P_{1m}^1),与含矿层为整合接触。

含矿地层层序(图 1)由上至下为:




界	系	统	组	段	地层代号	柱状图	厚度(m)	岩性描述
古生界	二叠系	上统	吴家坪组	含煤组	P_{2w}^1		11	灰黑色、杂色泥岩,中部夹有煤线,底部有 0.20m 黄铁矿层——平行不整合——
			茅口组	硅质岩段	P_{1m}^2		3	上部为浅灰色页岩,中部为灰色、黄褐色泥岩;下部为黑色碳质页岩
				黑色薄层含碳质硅质岩夹黑色含硅质碳质页岩,底部夹有 2—3 层薄层腐泥煤。为主要硒矿层				
				3.54			黑色薄层含碳质硅质岩夹黑色碳质页岩,为硒矿层	
茅口组	灰岩段	P_{1m}^1		>3.40	灰色厚层含燧石结核粉晶灰岩			

图 1 渔塘坝硒矿含矿地层层序柱状图(据宋成祖^[2])

Fig. 1 Stratigraphic column of the Yutangba selenium deposit (after Song Chengzu^[2])

矿石矿物成分较简单,主要由石英、玉髓、碳质和水云母等组成,次要矿物有黄铁矿、赤铁矿和褐铁矿等。

表 1 黄铁矿能谱分析结果

Table 1 Results of energy spectrum analysis of pyrite

矿物名称	S(%)	Fe(%)	Se(%)	分子式
黄铁矿	54.57	45.43	0.00	$Fe_{0.96}S_2$
含硒黄铁矿	55.66	39.25	5.09	$Fe_{0.78}(S_{1.93}Se_{0.07})_2$

湖北省地质实验研究所,1988 年测定

黄铁矿有两种,约占矿物总量的 1%。一种是粒径一般为 0.004—0.05mm 的含硒黄铁矿;另一种是粒径为 0.25—0.625mm 的不含硒的黄铁矿,其能谱分析结果见表 1。

① ② 由湖北省地质矿产局第二地质大队实验室测定。

浅灰色与黑色页岩及泥岩层:经 4 个平硐的 14 个样品测定^①,硒含量为 0.004%—0.018%,厚 3.00m。

黑色薄层含碳质硅质岩夹黑色含硅质碳质页岩:夹 2—3 层厚 4—7cm 的黑色薄层腐泥煤。为主要硒矿层(石煤层),经 4 个平硐的 66 个样品测定^②,一般硒含量为 0.01%—0.259%,最高达 0.839%。厚 6.55m。

黑色薄层含碳质硅质岩夹黑色碳质页岩:为硒矿层,经 4 个平硐的 39 个样品测定^②,一般硒含量为 0.0047%—0.035%,有的地段硒含量为 0.112%—0.54%。厚 3.54m。

经平硐与探槽的含矿层位对比,一般浅部比地表的硒含量高 50×10^{-6} — 300×10^{-6} (图 2)。

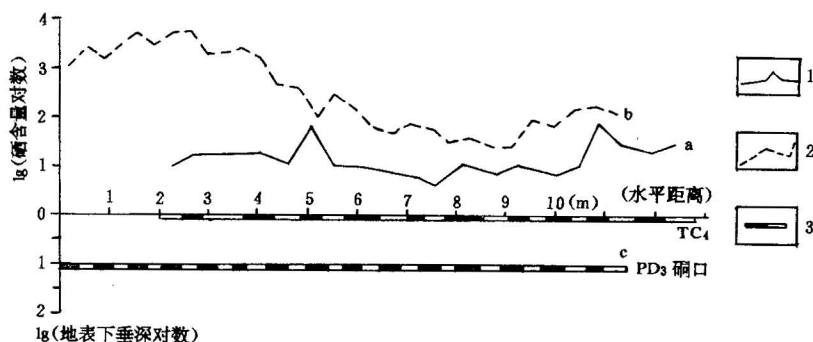


图2 渔塘坝硒矿 TC₄探槽与 PD₃平硐样品半对数坐标硒含量值曲线对比图

Fig. 2 Semilogarithmic diagram showing the correlation of selenium content curves of samples from trench TC₄ and adit PD₃ in the Yutangba selenium deposit

a TC₄探槽硒含量曲线; b PD₃样品硒含量曲线; c 样品水平投影位置

a Selenium content curve of trench TC₄;

b selenium content curve of sample PD₃; c location of the samples level projection

2.2 风化作用形成的硒污染

在自然条件下,暴露地表的硒矿石,受温度、气体、水和水溶液的作用遭受破坏,特别是受大气降水的影响发生化学风化作用,使硒矿石分解,硒元素扩散而污染环境。大气中含有 O₂、N₂ 及 CO₂ 等气体,在降水过程中或多或少溶解了这些气体或其它可溶性物质,使之成为浓度不大的酸或碱溶液。在空气中 CO₂ 含量为 0.03%,雨水和土壤中含量为 2.14% 或更多,若在有机体作用下,则可达 10%。这些 CO₂ 溶于水后生成碳酸,可以缓慢地与岩石反应。另外,天然水可缓慢离解为 H⁺ 和 OH⁻ 离子, H⁺ 离子浓度是衡量天然水酸碱度的标准,所以天然水都具有一定的酸碱度,是一种化学剂。

为了解硒矿石中可溶性硒的存在,对它作了浸取试验。称硒矿样三份,每份 10g,分别用蒸馏水、5% 盐酸、5% 碳酸钠溶液各 150ml 浸泡 11 天,后用极谱方法测定浸取液硒含量(表 2)。表 2 表明,硒在碱性溶液中析出最多,为 73.60×10^{-6} ,其次为酸性溶液,蒸馏水析出最少,为 0.02×10^{-6} ,这证明硒矿石中有可溶性硒存在。

再称数份 20g 重的原矿样,分别用 100mL 蒸馏水或自来水浸泡 5 天、10 天、15 天和 30 天,后用极谱方法测定浸泡液硒含量(表 3)。从表 3 可以看出,不论用蒸馏水或自来水浸泡原矿均能析出硒,且随着浸泡时间延长硒含量也相应增加。在相同时间下,自来水中含硒量比蒸馏水中的硒含量要高,如同时浸泡 10 天,自来水中硒含量为 0.0127×10^{-6} ,而蒸馏水只有 0.0037×10^{-6} ,这表明具一定酸碱度的水溶液比纯水更有利于硒的析出。在浸泡过程中,对液体搅动次数的增多,则有利于硒的析出。如蒸馏水浸泡 15 天,每日搅动一次,其硒含量为 0.0130×10^{-6} ,而浸泡 30 天每日搅动不到一次的,硒含量只有 0.0079×10^{-6} ,这说明运动的浸泡液能更多地析出硒。所以不断运动的,具有一定酸碱度的天然水溶液对硒矿石长期作用

表 2 可溶性硒浸取试验结果

Table 2 Results of leach test of soluble selenium

样号	矿样	浸取条件	时间(天)	Se 含量($\times 10^{-6}$)	备注
88-1	原矿	150mL 蒸馏水	11	0.02	每日搅动 2 次以上
88-2	原矿	150mL 5% 碳酸钠溶液	11	73.60	
88-3	原矿	150mL 5% 盐酸	11	0.38	

湖北省地质实验研究所 1988 年测定

后,能分解出大量硒,这些元素硒是参与形成亚硒酸、硒酸的源泉,同时也说明风化作用是硒污染的因素之一。上述在含矿层位上,一般地表硒含量要低于浅部也表明了这一点。

表 3 不等时可溶性硒浸取试验结果

Table 3 Results of non-isochronous leach test of soluble selenium

样号	矿样	浸取条件	时间(天)	Se 含量($\times 10^{-6}$)	备注
88-43	原矿	蒸馏水 100mL	5	0.003 5	每日搅动一次
88-44	原矿	蒸馏水 100mL	10	0.003 7	
88-45	原矿	自来水 100mL	10	0.012 7	
88-46	原矿	蒸馏水 100mL	15	0.013 0	
88-47	原矿	蒸馏水 100ml	30	0.007 9	每日搅动不到一次

湖北省地质实验研究所 1988 年测定

普遍存于硒矿石中的黄铁矿(FeS_2),在形成硒化物中起着重要作用。它与氧、水作用后生成硫酸亚铁和硫酸。硫酸和硒矿层底板石灰岩(CaCO_3)作用生成硫酸钙和碳酸。这些硫酸和碳酸(包括上述降水形成的碳酸),能进一步溶解和分解硒矿石,使水溶液中硒含量不断增加。

风化作用析出的硒与硫酸作用: $\text{Se} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 是白色的挥发性固体,具有腐败味,它基本上是一个酸性氧化物,易溶于水生成亚硒酸($\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$)。亚硒酸(H_2SeO_3)遇更强的氧化剂臭氧(O_3)和氯(Cl)时,可生成硒酸 H_2SeO_4 ($\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{O}_2$; $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl}$)。 H_2SeO_4 易被 Fe, Mg 和 Zn 取代其中的 H 而生成相应的硒酸盐。

以上说明硒化物生成与硫酸的参与十分重要。但是当亚硒酸与盐类结合后也能生成硫酸与碳酸,例如上面的硫酸钙与亚硒酸作用,生成亚硒酸钙和硫酸;碳酸钙与亚硒酸作用,生成亚硒酸钙与碳酸($\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{CaSeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{CaSeO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$)。

随着风化作用的不断进行,天然水溶液中的阳离子如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} 等,阴离子如 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} 等不断增加,阳离子与阴离子相互结合生成盐类,如碳酸钙(镁)和硫酸钙(镁),以及亚硒酸钠和亚硒酸铁等($2\text{Na}^+ + \text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$)。其中碳酸钙(镁)、硫酸钙(镁)遇亚硒酸作用后,又能生成亚硒酸盐,如硫酸镁与亚硒酸作用,生成亚硒酸镁($\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{MgSeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)。

一般亚硒酸盐易被植物吸收利用,但亚硒酸铁由于溶解度很低,植物难于利用。

可溶性硒和硒酸盐也易被植物吸收。植物吸收硒后,转变成有机硒化合物,如 Se-甲基硒

代半胱氨酸($\text{CH}_3 \cdot \text{Se} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$)、Se-甲基硒代蛋氨酸〔 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Se} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$]等。这些有机硒化合物主要是通过谷物、蔬菜等进行人体,居民长期过量食用后,引起慢性硒中毒。

2.3 烧石灰形成的硒污染

渔塘坝地区烧石灰的历史久远。由于烧石灰的原料石灰岩就是硒矿层底板,燃料就是硒矿(石煤)的主矿层,取材极为方便。沿硒矿层露头的石灰窑星罗棋布,废渣随地抛弃,厚达数米,个别可达10m±。

一般认为,硒的沸点是684.9℃,经石灰窑高温燃烧硒已挥发,所剩无几。但事实并非如此。笔者发现,烧石灰时除硒矿石经高温燃烧后产生一些有毒气体和硒化物外,主要是硒矿石烧渣中仍残留有很多硒,提高了污染源的含硒量。由于烧渣中硒的析出也是靠上述风化作用进行,是个缓慢过程,所以可造成长期的环境污染。

烧石灰时灰窑就座落在硒矿层位上,首先去浮土至新鲜主硒矿层(揭露新鲜硒矿层,就意味着提高硒污染源的含硒量),再挖掘一个窑坑,把掘出来的硒矿石作燃料(也有利用老灰窑,再露天开采硒矿石作燃料),这些硒矿石含硒一般为 $100 \times 10^{-6} \sim 5400 \times 10^{-6}$,虽经高温燃烧,但不少硒仍保留其中。如原矿硒含量为 $3000 \times 10^{-6} \sim 5000 \times 10^{-6}$,经高温燃烧后,硒含量为 $600 \times 10^{-6} \sim 840 \times 10^{-6}$ ^①,即烧渣中仍保留有原矿的16.8%—20%的硒,这是个不小的数。因为渔塘坝地表硒含量一般为 $7 \times 10^{-6} \sim 164 \times 10^{-6}$,极少数 $>164 \times 10^{-6}$ 以上,但上面烧渣中的硒含量为 $600 \times 10^{-6} \sim 840 \times 10^{-6}$,是地表一般硒含量的数倍至数十倍,也就是说,烧渣的硒污染程度比地表引起的硒污染程度提高了数倍至数十倍,所以硒矿石烧渣能严重污染环境。

在烧石灰时,硒矿石经高温燃烧后挥发出来的硒(包括含硒黄铁矿中的硒)与氧、氢结合形成二氧化硒和硒化氢有毒气体污染空气(如: $\text{Se} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{SeO}_2$; $\text{Se} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{H}_2\text{Se}$)。

黄铁矿经高温分解: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。其中二氧化硫是有毒气体。

烧石灰引起硒污染的途径如下:

露天开采新鲜硒矿石→烧石灰形成二氧化硒、硒化氢和二氧化硫有毒气体,以及含硒废渣风化后可形成可溶性硒、亚硒酸盐与硒酸盐→向四周扩散污染环境→植物吸收利用并转变成有机硒化合物→人体长期过量食用含硒的谷物、蔬菜和水而导致慢性硒中毒。

3 今后硒污染防治

除宣传环保知识防止硒污染的意义和建立环境监测管理系统外,还可从下列几方面防治:

(1)植树造林,保持水土,减少硒化物扩散;(2)定点烧石灰,选择适当位置采用硃采硒矿石(石煤),少搞或不搞露采,以减少地表硒污染源;(3)目前地表的废渣要组织人力整治。可就地填埋,其上植树,或粉碎后烧砖,制水泥。也可与我国缺硒地方联系,用含硒废渣粉改良土壤,以增加土壤含硒量;(4)沿硒矿层露头种富硒植物,像紫云英属(有200多种)、黄芪属,其它有窄叶野豌豆、双槽毒野豌豆和帝王羽状花等。这些植物能大量吸收和累积硒,其硒含量可达 $1000 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ ^[3],有的像黄芪属的某些种可高达 15000×10^{-6} ^[4]。通过这些植物对硒的吸收,达到减少污染源的含硒量。再用富硒植物提炼有机硒,制成富硒保健品,可一举两得。

① 上海冶炼厂石煤提硒试验组,1987年11月测定。

参 考 文 献

- 1 陈清等. 微量元素与健康. 北京: 北京大学出版社, 1989.
- 2 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况. 矿床地质, 1989, 8(3): 84—87.
- 3 廖自基. 环境中微量元素重金属元素的污染危害与迁移转化. 北京: 科学出版社, 1989. 206页.
- 4 邹邦基. 微量元素与微肥施用. 北京: 农业出版社, 1989. 150页.

THE YUTANGBA SELENIUM MINING AREA IN SOUTHWESTERN HUBEI AND ORIGIN OF SELENIUM POLLUTION

Song Chengzu

(No. 3 Exploration Engineering Party of Hubei Province, Huanggang, Hubei)

Abstract

Selenium pollution in Yutangba selenium mining area in southwestern Hubei caused serious selenium intoxication of local inhabitants through the food chain. It is estimated that the selenium content taken in by each person daily in the mining area is more than 30 mg. The Yutangba selenium deposit occurs in siliceous rocks of the Permian Maokou Formation. The selenium content at shallow depths is commonly $(100-5400) \times 10^{-6}$ and may reach a maximum of 8390×10^{-6} , being generally $(5-300) \times 10^{-6}$ higher than that at the surface.

This paper discusses selenium pollution caused by weathering and burning of lime. Experiments of soluble selenium leaching of selenium ore indicated that the content of selenium leached from alkaline solutions is the highest, being 73.60×10^{-6} , next comes that from acid solutions, being 0.38×10^{-6} , and that from distilled water is the lowest, being 0.02×10^{-6} . Experiments of soluble selenium leaching with different time durations indicated that more selenium can be leached in a longer leaching time or in the moving leaching solution. The elemental selenium is a continuous source for the formation of selenate and selenite. It follows thus that weathering is one of factor responsible for selenium pollution. When selenium ore (stone coal) is used as fuel for burning lime, the main pollutant is selenium left in the cinder of selenium ore besides selenium oxide and hydrogen selenium. Its content was determined to be up to $(600-840) \times 10^{-6}$, being a few to a few dozens of times higher than the ordinary selenium content $(7-164) \times 10^{-6}$, at the surface. So after weathered and diffused, the cinder of selenium ore left after burning of lime can pollute environment seriously.

The measures such as planting selenium-rich plants and burial or total utilization of the waste of selenium ore etc. can actively prevent selenium pollution at Yutangba.

Key words: selenium pollution, experiment of soluble selenium leaching, Yutangba

作 者 简 介

宋成祖, 1939年2月生, 籍贯上海。1962年毕业于北京地质学院矿产地质勘探专业。长期从事矿产地质普查与勘探工作。现任湖北省第三探矿工程大队工程师。通讯地址: 湖北省黄冈东门外省第三探矿工程大队。邮码: 436100。