

万山汞矿区地表与大气界面间汞交换通量研究

王少锋^{1,2}, 冯新斌^{1*}, 仇广乐^{1,2}, 付学吾^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用动力学通量箱与高时间分辨率大气自动测汞仪联用技术对万山汞矿区不同季节、不同地表与大气界面间汞交换通量和大气汞含量进行了测定。结果显示, 受人为活动和地表强烈释汞的影响, 万山地区大气汞含量高出背景区 1~3 个数量级, 在冶炼厂附近平均值可达 $1\,101.8\text{ ng/m}^3$, 最低平均值达 17.8 ng/m^3 , 显示万山汞矿区已遭受较严重的大气汞污染。万山汞矿区土壤与大气界面汞交换非常强烈, 土壤向大气的释汞通量最高可达 $27\,827\text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$, 大气汞干沉降通量最高可达 $9\,434\text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$ 。万山汞矿区土壤与大气汞交换通量主要受光照强度、大气汞含量影响。光照在土壤释汞过程中起促进作用, 而较高的大气汞含量则抑制了土壤向大气的释放, 并导致大气汞强烈的干沉降。不同的地表类型对地表释汞影响较大, 植被覆盖土壤释汞通量显著低于无植被覆盖地区, 而冶炼后的矿渣堆则成为大气汞的净源。

关键词: 土壤; 大气; 汞交换通量; 影响因素; 万山汞矿区

中图分类号: X53; X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1487-08

Mercury Exchange Fluxes Between Air and Soil Interface over Different Type of Land in Wanshan Hg Mine Area

WANG Shaofeng^{1,2}, FENG Xinbin¹, QIU Guangle^{1,2}, FU Xuewu^{1,2}

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduated School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Air/soil Hg exchange fluxes were measured using field chamber-automated air mercury analyzer method over different land in Wanshan Hg mine area in two seasons. The results showed that the air/soil Hg exchange fluxes were very strong. The highest Hg emission flux from soil was $27\,827\text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$, the highest Hg deposition flux from the atmosphere was $9\,434\text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$. Because of Hg emission from anthropogenic activities and natural lands, the Hg concentrations in air in Wanshan Hg mine area are 1~3 orders of magnitude greater than background area. The highest average Hg concentration in air reached $1\,101.8\text{ ng/m}^3$, and the lowest average Hg concentration in air still reached 17.8 ng/m^3 . These indicated that the atmosphere was polluted seriously in Wanshan Hg mine area. The Hg exchange fluxes are influenced by solar irradiation and the Hg concentrations in air. The solar irradiation accelerates the Hg emission from soil. Conversely, the Hg concentration in air restrained the Hg emission from soil, and even leads the Hg concentration depositing to soil surface. The Hg emission fluxes from uncovered soil are higher than that from covered soil by vegetations significantly. And the slag becomes net atmospheric Hg source.

Key words: soil; air; Hg exchange flux; impact factors; Wanshan Hg mine area

大气在作为重要的汞汇集库的同时, 也是汞迁移的重要通道。在过去的 100a 中, 大气总汞含量增加了 3 倍^[1, 2]。汞在大气中存在的形态有气态元素汞(Hg^0)、气态汞化合物和颗粒态汞, 主要为 Hg^0 ($\sim 90\%$)^[1], 且由于气态 Hg^0 在大气中的驻留时间可达 1a 以上, 因此进入大气的 Hg^0 能够通过大气循环迁移到偏远地区, 再经过干湿沉降到达地表生态环境, 或进入水体转化为有机态, 从而对生态环境产生影响^[3~6]。

长期以来, 自然汞富集地区一直被认为是非常重要的自然大气汞源^[3~5]。对汞富集地区土壤释汞通量的测定及年释汞量的估算是计算自然汞源向大气年释汞量的重要方面。在过去的几年中, 一些学者应用界面汞交换通量测定技术(如动力学通量箱法,

微气象法)对部分矿区土壤/大气汞交换通量进行了测定和研究, 取得了一定的成果^[4~14]。

贵州省万山汞矿是中国最大的汞矿, 其辰砂储量占贵州省总量的 70%。长期的汞冶炼活动对万山地区生态系统造成了严重的汞污染。Tan 等^[15]和 Xiao 等^[16]对万山和梵净山地区大气汞的沉降和污染作了研究。对万山地区水体、生物体、沉积物中汞的形态、分布等也有相关的研究^[17~19], 这些研究结果均显示出万山汞矿区的生态环境已遭受严重汞污染。但汞矿区土壤/大气汞交换通量及自然源向大

收稿日期: 2005-09-18; 修订日期: 2006-01-20

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX-SW-443); 国家自然科学基金项目(40203009, 40273041, 40173037)

作者简介: 王少锋(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为全球汞的生物地球化学, E-mail: wangshaofeng@vip.skleg.cn

* 通讯联系人, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

气的年释汞量的系统数据则较为缺乏,仅有冯新斌等^[20]对丹寨汞矿区和王少锋等^[21]对滥木厂汞矿区土壤释汞通量进行了测定,这对准确、完整地理解汞矿区汞的生物地球化学循环是非常不利的。

1 研究地区和方法

1.1 采样区概况

万山汞矿位于湘黔汞矿带南段,呈北北东向延伸,汞矿床被限制在北 27° 东方向,宽约为 4 km 的一个窄而长的带状范围内。矿区主要有岩屋坪矿田、万山矿田及龙田冲矿田 3 个主要矿田组成,区内地层主要为寒武系。矿区已查明 22 个汞矿床,其中以杉木董、张家湾、岩屋坪、客寨 4 个矿床规模最大。除了少数矿床共生硒外,多数矿床为单一汞矿床。矿物成分单一,主要有辰砂,次为黑辰砂、自然汞、辉硒汞矿,伴生有辉锑矿、闪锌矿、黄铁矿等。汞矿品位较富,矿床平均品位一般高于 0.25%,最高品位可达 30% 左右^[22]。

万山汞矿区地形较为复杂,植被覆盖率较高,主要为灌木覆盖的山地和农业用地。分别于 2002-11-17~ 2002-11-23(冷季)和 2004-07-31~ 2004-08-11(暖季)分为冷暖 2 季对万山汞矿区 9 个采样点的大气汞含量和土壤释汞通量进行了测定,采样点分布和描述见图 1 和表 1。

表 1 万山汞矿区各采样点地貌特点描述

采样点	地貌特点
1	位于万山汞冶炼厂附近农田,土壤主要为黑色粘土。
2	位于大水溪山谷内,土壤主要为收割后的稻田土。冬季采样过程中有人为释汞源干扰。
3	位于万山 5 坑尾矿坝矿渣堆,主要为冶炼残余的矿渣。
4	位于大水溪山谷内农田,土壤主要为较疏松的粘土。
5	位于距尾矿坝约 3km 的农田内,土壤主要为风化土,田内种植有爬藤类作物。
6-1	位于大水溪山谷内水稻田,通量箱至于土壤上,箱内无植物,水稻高约 90cm,间距 30cm。
6-2	同点 6-1,移除水稻,未扰动土壤。
7	位于梅子溪山地农田,有乔木遮蔽。附近有采矿活动干扰。
8-1	距冶炼厂东约 2km 的草地,通量箱置于无草土壤,土壤为黄色粘土。
8-2	同点 8-1,通量箱置于有草覆盖的土壤,草高 10cm 左右,较稀疏。
9	位于 4 坑尾矿坝矿渣堆,主要为冶炼残余的矿渣。

1.2 汞交换通量测定方法及仪器

采用目前国际上广泛应用的动力学通量箱法测定土壤/大气界面间汞交换通量^[23~25]。与国外普遍

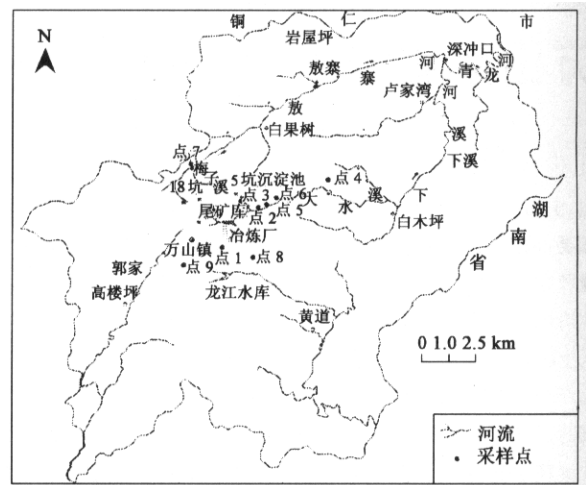


图 1 万山汞矿区采样点分布

Fig. 1 Sampling sites in Wanshan Hg mine area

采用的聚四氟乙烯通量箱相比,用石英玻璃制成的通量箱具有空白低 $[(2.0 \pm 1.6) \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 、易清洗、可重复使用等特点。通量箱呈半圆柱状,规格 $\pi \times (0.1 \text{ m})^2 \times 0.6 \text{ m}$,底面积 0.12 m^2 ,2 截面分别有进气孔和出气孔。将通量箱置于土壤表面,用土壤将通量箱的边缘密封,避免因漏气而造成的测定误差,并用聚四氟乙烯管将通量箱与大气自动测汞仪 Tekran[®]2537A(加拿大 Tekran[®]公司生产)连接。Tekran[®]2537A 每 5 min 可以采集一个大气样,A 和 B2 根金捕汞管轮流采样,用冷蒸汽原子荧光光谱法(CVAFS)进行分析。通过使用配套的 Tekran[®]1100,可以控制 Tekran[®]2537A 交替采集并测定流出通量箱的气体和进入通量箱的气体的汞含量(C_o 和 C_i),用计算机记录数据。同时,用抽气泵对通量箱抽气,使通量箱中空气流量保持在 $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ ^[26,27],避免因空气流速的变化而对通量的测定产生影响(图 2)。

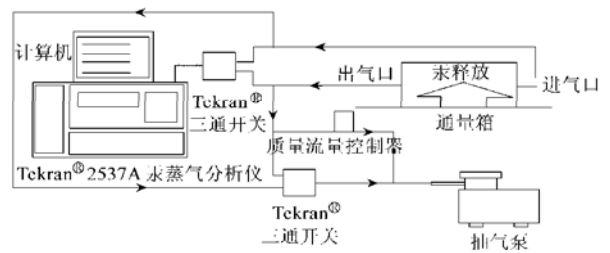


图 2 汞交换通量测定装置

Fig. 2 Sampling system of Hg exchange flux

用多功能气象仪(Global Water III)每 5min 记录一次风向、风速、大气温度、相对湿度、土壤温度、

光照等气象数据.

1.3 计算方法

根据质量守恒定律,汞交换通量计算公式如(1)式^[24]:

$$F = \frac{(C_o - C_i)}{A} \times Q \tag{1}$$

其中, F : 汞交换通量, $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; C_o : 流出通量箱气体的汞含量, ng/m^3 ; C_i : 进入通量箱气体的汞含量, ng/m^3 ; Q : 通量箱内的空气流量, m^3/h ; A : 通量

箱的底面积, m^2 . 取 2 个进入通量箱气体汞含量的平均值与其前后各 2 个流出通量箱气体汞含量的平均值的差用以计算汞交换通量以降低偶然性造成的计算误差.

1.4 土壤总汞测定方法

采集了各通量采样点表层土壤样品, 冷冻干燥后碾磨过 100 目筛. 取 0.2g 样品用王水-BrCl 混合溶液在水浴中保持 90 ℃消化 30min, 利用冷原子吸收法进行测定. 测定结果见表 2.

表 2 万山汞矿区土壤-大气汞交换通量、大气汞含量及气象参数
Table 2 Summary of Hg flux, air Hg concentration, solar irradiation and soil temperature in Wanshan Hg mine area

采样点	季节		汞交换通量/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$					大气汞含量/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$					土壤汞含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	光照强度/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	土壤温度/ $^{\circ}\text{C}$
			最大值	最小值	平均值	标准偏差	n	最大值	最小值	平均值	标准偏差	n			
1	冷季	释放	11 392	18	968	2 137	54	498.7	21.0	143.6	79.1	286	743.5	50	9.0
		沉降	2 734	8	570	550	83								
1	暖季	释放	27 827	108	8 385	6 770	40	2 459.5	225.5	1 101.8	526.3	154	743.5	234.5	26.2
		沉降	9 434	40	3 638	2 575	33								
2	冷季	释放	6 973	5	519	967	60	1 348.0	19.9	291.8	342.6	271	215.2	51	7.0
		沉降	9 362	2	1 766	2 044	76								
3	冷季	释放	6 663	162	1 711	2 073	44	99.4	7.4	31.2	20.1	90	102.0	190.3	12.4
		沉降	1	1	1		1								
4	暖季	释放	1 292	14	393	344	63	258.3	7.6	65.1	72.2	152	55.6	—	—
		沉降	619	8	151	182	13								
5	暖季	释放	312	8	162	99	29	128.0	12.3	48.6	35.5	150	1.0	89.4	27.9
		沉降	315	2	118	66	40								
6-1	暖季	释放	1 191	46	338	287	45	249.8	27.1	119.3	63.4	141	113.0	224.8	25.1
		沉降	1 075	18	314	291	22								
6-2	暖季	释放	1 869	369	1 061	549	11	117.5	31.6	67.5	23.6	24	113.0	518.5	27.6
		沉降	—	—	—	—	0								
7	暖季	释放	1 185	0	330	267	44	501.5	73.9	183.0	65.8	146	136.2	84.7	25.8
		沉降	947	3	290	277	28								
8-1	暖季	释放	3 296	90	880	895	73	45.1	6.7	17.8	10.3	155	51.2	241.5	10.6
		沉降	—	—	—	—	0								
8-2	暖季	释放	—	—	—	—	0	33.6	9.0	17.9	8.8	14		437.9	43.3
		沉降	265	115	183	76	3								
9	暖季	释放	16 087	989	5 724	4 419	70	557.5	57.0	259.3	178.8	142	78.8	221.9	27.5
		沉降	320	320	320		1								

2 结果与讨论

2.1 大气汞含量与汞交换通量

万山地区地表与大气汞交换强烈, 既有地表向大气释放汞又有大气汞的沉降(表 2, 图 3). 在点 1 的暖季, 地表向大气的释汞通量在午后左右达到 27 827 $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 这与 Nevada 和 California 汞矿区向大气的最高释汞通量相当^[13, 14], 高于贵州滥木厂汞矿区向大气的释汞通量^[21]. 地表向大气的释汞通量平均值范围为 162~ 8 385 $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 高出贵州红枫湖地区 1~ 3 个数量级^[28, 29]. 大气汞的沉降也非常强烈, 最高达 9 434 $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 平均值为 1~

3 638 $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 地表释汞通量在点 1、3、4、6、8、9 均表现出显著的日变化规律, 在中午左右达到最大值, 在午夜至黎明前达到最小值, 而在点 2、5、7 土壤释汞通量波动较大, 无明显日变化趋势. 点 1、3、4、6、8、9 的变化与大气汞含量的变化一致, 这说明大气汞主要来源于地表向大气的释汞. 点 1 冷、暖 2 季的土壤释汞通量对比显示冷季土壤释汞通量远低于暖季(表 2, 图 3), 表现出一定的季节变化规律. 大气汞含量变化范围较大, 从 6.7~ 2 459.5 ng/m^3 , 平均值从 17.8~ 1 101.8 ng/m^3 高出红枫湖地区 1~ 3 个数量级, 可见该地区已遭受严重的大气汞污染(表 2). 点 2、5、7 地表释汞通量和大气汞含量则表现出

较大的波动和无规则的变化. 在冷季采样过程中, 风向对大气汞含量有较显著的影响, 特别是点 2(图 4). 当风向为 120° (东风) 左右时, 大气汞含量较低

且较平稳, 当风向转为 270° (西风) 左右时, 大气汞含量急剧升高. 这说明, 在冶炼厂附近有较强的人为扰动, 导致大气汞含量发生急剧变化.

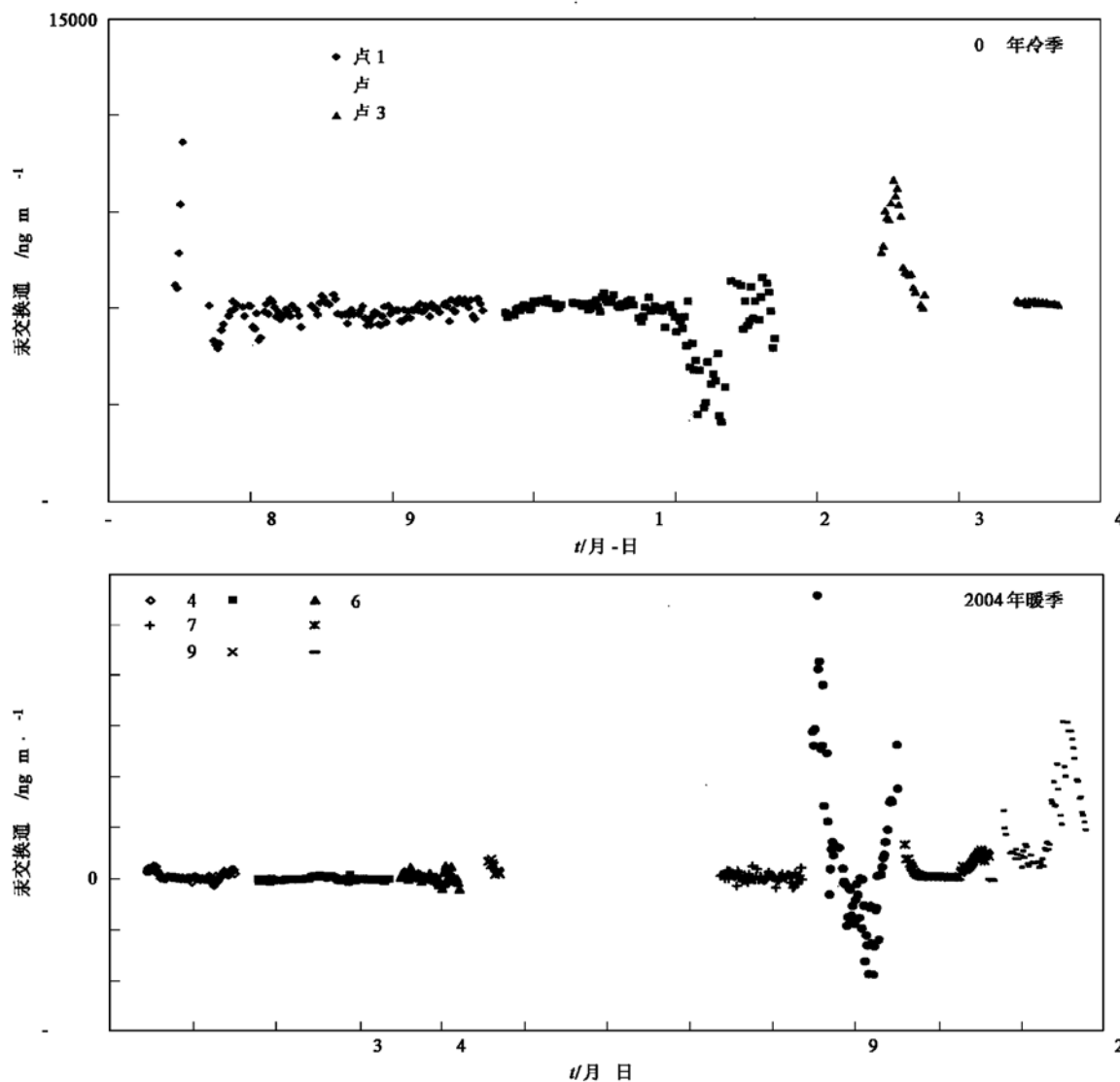


图 3 万山汞矿区冷暖 2 季地表-大气汞交换通量变化

Fig. 3 Hg exchange between land surface and the atmosphere in Wanshan Hg mine in both cold and warm seasons

2.2 影响地表与大气汞交换的因素

自然界中气态汞化合物主要是气态单质汞 (Hg^0)、 HgCl_2 和二甲基汞, 由于二甲基汞和 HgCl_2 在大气中的含量很低, 因此目前人们普遍认为从土壤释放到大气中的汞主要是 Hg^0 [1].

自然汞富集地区土壤汞向大气的释放受很多因素控制, 这些因素包括土壤自身性质及环境因素. 其中土壤中总汞含量及形态起决定性作用, 气象参数 (如光照、温度等) 及大气汞含量与土壤汞的释放也有密切的关系 [30]. 室内实验证明土壤湿度的增加可以促进土壤汞向大气的释放, 而大气相对湿度则对

土壤释汞无显著影响 [31]. 由于仪器限制, 未能测定土壤湿度, 因此本文仅讨论土壤总汞含量, 光照强度, 大气汞含量已经地表类型对土壤向大气释汞通量的影响.

2.2.1 土壤总汞含量

土壤总汞含量是决定土壤向大气释汞通量的决定性因素. 研究证明, 在无人为汞污染干扰的条件下, 土壤释汞通量与土壤总汞含量之间存在显著的对数相关关系, 而与土壤中汞的形态无关 [8, 13]. 由于受到长期人为炼汞活动的干扰, 万山地区土壤释汞通量与土壤总汞含量之间没有表现出显著的对数

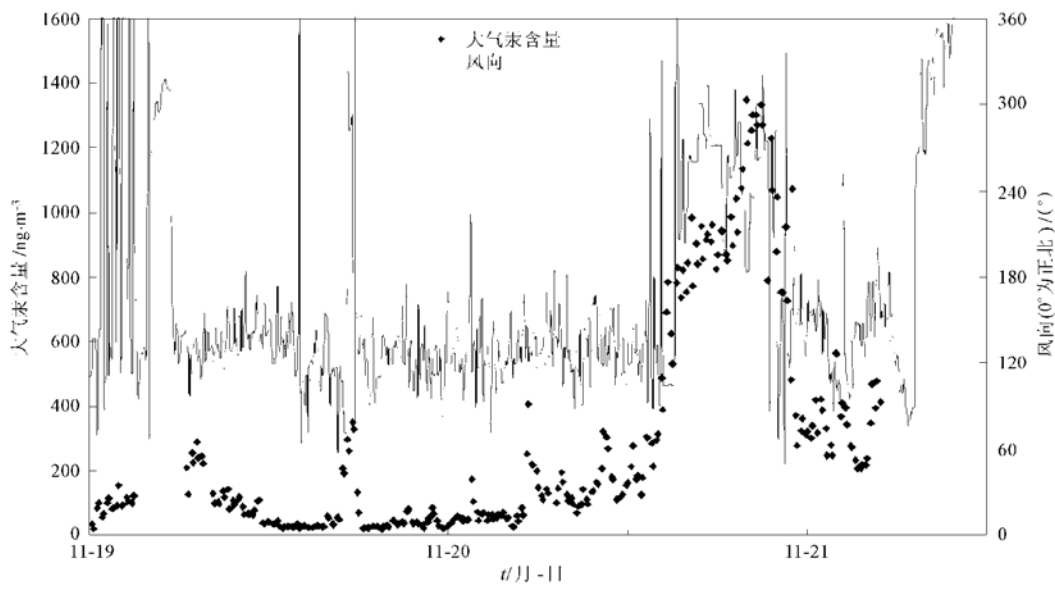


图 4 样点 2 大气汞含量与风向的变化关系

Fig. 4 Variations of total gaseous mercury concentration in air and wind direction at site 2

相关关系. 但从表 2 可以看出, 土壤汞含量较高的采样点土壤向大气释汞通量也较高, 点 1 由于受到长期汞冶炼活动的影响, 土壤受到非常严重的污染, 其土壤汞含量达 743.5 $\mu\text{g/g}$, 比离冶炼厂和采矿点较远的点 5 高 3 个数量级, 点 1 的土壤释汞通量比点 5 也高 2~3 个数量级. 由此可以说明土壤汞含量是决定土壤向大气释汞通量的本质因素.

2.2.2 光照强度

大量研究证明光照对土壤释汞通量有重要的影响, 土壤(溶液)中 Hg^{2+} 的光致还原(Photoreduction)是土壤汞向大气释放的重要来源^[28, 29, 32~34]. 万山汞矿区点 1、3、6、8、9 的土壤释汞通量与光照强度均表现出显著的线性相关关系(表 3, 图 5). Gustin 等^[35]通过试验证明在同种土壤释汞过程中起主要作用的是光照($R^2 > 0.75$, $p < 0.12$). 最近, Bahlmann 等^[36]进一步证明土壤释汞仅与光照强度有关, 与土壤温度无关. 土壤释放的汞的形态主要是气态元素汞(Hg^0), 主要来源于土壤中活性汞(主要为 Hg^{2+} 及其化合物)的还原作用, 包括光致还原、热还原和微生物还原等. 热还原和生物还原作用速度较慢, 而光致还原速度很快, 且受光照强度的影响很大, 故在土壤汞的自然释放过程中光照是主要影响因子之一. 点 2、5、7 的土壤释汞通量与光照强度未表现出较强的相关关系(表 3), 这主要与其所处位置和大气汞含量的变化有关(见表 1 2).

2.2.3 大气汞含量

表 3 万山汞矿区各采样点土壤释汞通量与光照强度相关关系

Table 3 Relationship between Hg flux and solar irradiation at all sampling sites in Wanshan Hg mine area			
采样点	季节	相关系数(R)	显著性水平(p)
1	冷季	0.74	< 0.01
1	暖季	0.83	< 0.01
2	冷季	0.16	< 0.05
3	冷季	0.83	< 0.01
5	暖季	0.38	< 0.05
6-1	暖季	0.41	< 0.01
6-1	暖季	0.92	< 0.01
7	暖季	0.02	> 0.05
8-1	暖季	0.83	< 0.01
9	暖季	0.95	< 0.01

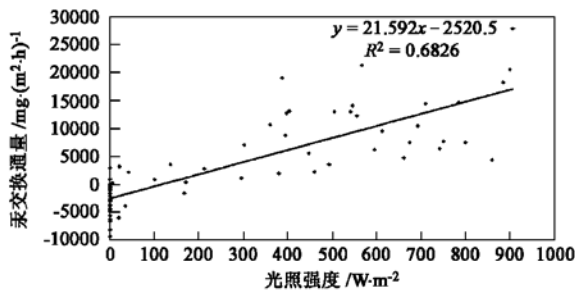


图 5 暖季点 1 地表-大气汞交换通量与光照强度的相关关系

Fig. 5 Relationship between Hg exchange flux and solar irradiation at site 1 in Wanshan Hg mine in warm season

Engle 等^[13]发现富汞气体能抑制土壤汞的释放, 大约有 5%~10% 的气态汞在通过通量箱时被土壤表面吸附. 王少锋等^[21]对滥木厂汞矿土壤-大气汞交换通量的研究发现大气(特别是土壤表面附

近大气) 总汞含量受土壤释汞通量影响很大, 同时白天和夜间土壤释汞通量和大气汞含量存在相反的相关关系, 在夜间, 大气汞含量能够影响土壤汞的释放. 与滥木厂汞矿区不同, 万山汞矿区有较长的汞冶炼史, 人为活动对大气汞的干扰远远强于人为活动较少的滥木厂汞矿区, 因此大气汞含量对土壤汞释放的影响也不同. 由表 4 可见, 除点 1、8-1 表现出白天和夜间土壤释汞通量和大气汞含量存在不同的相关关系之外, 其他采样点均表现出土壤释汞通量和大气汞含量之间存在负相关关系. 而全部数据的相关关系除点 8-1 之外均表现出二者显著的负相关关系或不相关. 点 8-1 显示的总体显著正相关主要是由于较低的大气汞含量(平均 17.8 ng/m^3) 和较高的土壤释汞通量[平均 $880 \text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$] 造成的. 因此在万山汞矿区, 受人为活动的干扰, 较高的大气汞

含量抑制了土壤汞向大气的自然释放, 导致大气汞向土壤界面大量沉降, 沉降通量最高达 $9434 \text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$ (见表 2). Kim 和 Lindberg^[37] 在用微气象法 (Micrometeorological Gradient Approach) 测定土壤/大气界面上汞交换通量的时候发现界面上气态 Hg^0 迁移的方向与速率主要由土壤孔隙与大气中气态总汞的浓度梯度来决定: 即气态总汞会从汞浓度高的介质向汞浓度低的介质扩散, 浓度梯度越大扩散速率越高. 由于人为活动的强烈干扰, 大气汞含量在点 2、5、7 出现强烈波动, 导致土壤与大气汞交换通量的强度和方向随大气汞含量的波动发生强烈波动, 土壤释汞通量表现出不规则变化, 解释了这 3 点土壤释汞通量与光照强度之间未发现较强的相关关系(例如点 2, 图 6).

2.2.4 地表类型

表 4 万山汞矿区各采样点白天和夜间土壤释汞通量与大气汞含量相关关系

Table 4 Correlation between Hg flux and air Hg concentration in Wanshan Hg mine area in daytime, night and all respectively

采样点	季节	白天(<i>R</i>)	夜间(<i>R</i>)	全部(<i>R</i>)
1	冷季	0.20, $p < 0.05$	-0.49, $p < 0.01$	0
1	暖季	0.50, $p < 0.01$	-0.71, $p < 0.01$	-0.08, $p > 0.05$
2	冷季	-0.60, $p < 0.01$	-0.92, $p < 0.01$	-0.73, $p < 0.01$
3	冷季	-0.24, $p < 0.05$	—	-0.24, $p < 0.05$
4	暖季	0.08, $p > 0.05$	-0.52, $p < 0.01$	-0.56, $p < 0.01$
5	暖季	-0.27, $p < 0.01$	-0.21, $p < 0.01$	-0.69, $p < 0.01$
6-1	暖季	-0.31, $p < 0.01$	-0.19, $p < 0.05$	-0.38, $p < 0.01$
6-1	暖季	-0.57, $p < 0.01$	—	-0.57, $p < 0.01$
7	暖季	-0.20, $p < 0.01$	-0.31, $p < 0.01$	-0.30, $p < 0.01$
8-1	暖季	0.93, $p < 0.01$	-0.62, $p < 0.01$	0.95, $p < 0.01$
9	暖季	-0.60, $p < 0.01$	-0.64, $p < 0.01$	-0.62, $p < 0.01$

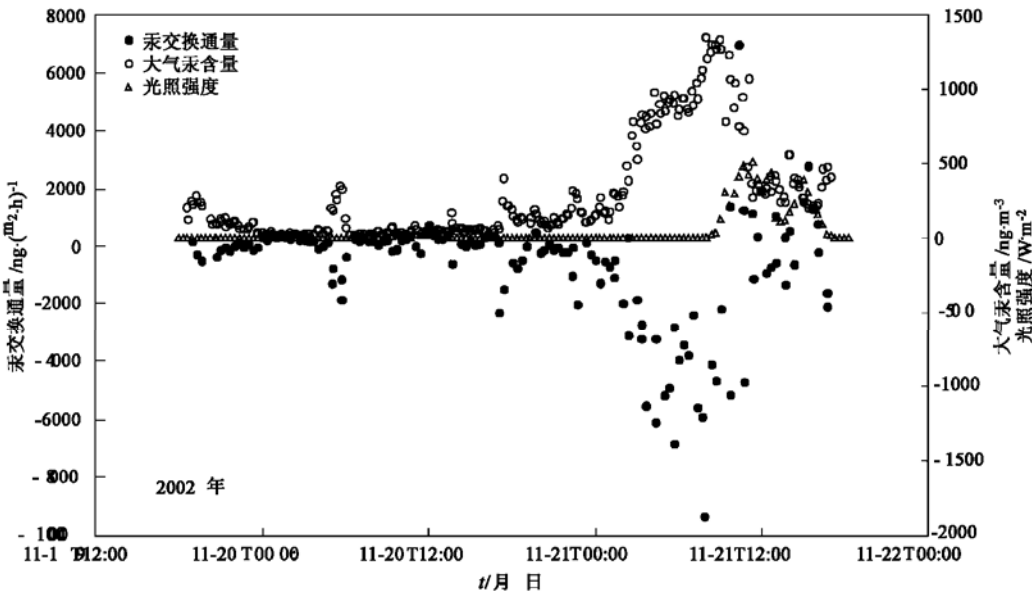


图 6 万山地区冷季样点 2 大气汞含量、汞交换通量和光照强度的变化

Fig. 6 Variations of Hg concentration in air, Hg exchange flux and solar irradiation at site 2 in Wanshan Hg mine in cold season

地表类型对土壤(或基质)向大气释汞有显著影响,裸露地表与植被覆盖地表释汞通量存在显著差异.对点 6(水稻田)有无水稻覆盖的土壤释汞通量的研究发现,受阳光直射土壤释汞通量约为有水稻覆盖的土壤平均值的 3 倍(表 2,图 3).由于测定时通量箱直接覆盖在土壤表面,未覆盖水稻,因此造成这种释汞通量差异的原因主要是水稻阻挡了部分光照.对点 8 有无草皮覆盖的土壤释汞研究发现,无草皮覆盖的土壤(点 8-1,)显示出向大气的净释汞,释汞通量平均高达 $880 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;而有草皮覆盖的土壤(点 8-2)则显示出大气汞向土壤界面的净沉降,沉降通量平均为 $183 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (表 2,图 3).最近的研究证明植物能够吸收大气中的汞,且存在补偿点,补偿点随光照强度和系统汞含量的升高而升高.当大气汞含量高于补偿点时,植物就会吸收大气中的汞,导致大气汞的干沉降.因此,植被的存在不仅阻止了光照对土壤释汞的促进,而且能够吸收由土壤表面释放到大气中的汞,这对净化由人为扰动造成的汞污染是有积极意义的.

由于形成机制不同,矿渣与土壤中组分差异较大.矿渣主要是矿石冶炼金属汞的产物,因此其中可能含有大量未被回收的单质汞.对点 3、9 矿渣向大气的释汞通量测定发现,矿渣表现出向大气的强烈释汞,汞释放频率占 95% 以上,几乎未出现大气汞的沉降(表 2,图 3).而污染程度较高的点 1 在暖季虽然有较高的释汞通量,但该点夜间大气汞的沉降也非常强烈,沉降频率占 45% 以上(表 2,图 3).这显示矿渣与土壤中汞赋存的形态不完全相同,土壤中汞的形态可能主要是活性汞,在光照的条件下,土壤释放的汞可能主要来自活性汞的光致还原,在黑暗条件下,土壤中不再产生 Hg^0 ,较高的大气汞含量就可能导致大气汞的沉降.矿渣堆在白天和夜间均有较强烈的汞释放.白天较明显的日变化显示矿渣中 Hg^{2+} 的光致还原作用使 Hg^0 的含量显著增加,促进了矿渣中汞向大气的释放.在夜间,矿渣堆仍表现出较高的释汞通量且较平稳,这显示矿渣堆中仍存在大量的单质汞(Hg^0)存在,能够使矿渣和矿渣表面附近的大气中的气态汞保持一定的浓度差,从而持续不断地向大气释汞.因此,矿渣堆中除了大量的活性汞(Hg^{2+})存在,同时也有较高含量的单质汞,使矿渣堆在缺少光照的条件下仍然能够向大气释放大量的汞.目前,万山汞矿区约有 $60\,000 \text{ m}^2$ 矿渣暴露于空气中,是大气非常大的潜在汞源.

3 结论

(1) 受人为活动和强烈自然地表释汞的影响,万山汞矿区已遭受严重的大气汞污染,该区土壤释汞通量和大气汞含量均高于背景区 1~3 个数量级.

(2) 土壤总汞含量是影响土壤向大气释汞通量的本质因素,总汞含量较高的土壤向大气释汞通量较高.

(3) 光照作为重要的影响因素,促进了土壤汞向大气的释放,裸露土壤释汞通量与光照强度之间存在显著的正相关关系.

(4) 较高的大气汞含量抑制了土壤汞的自然释放,二者之间存在负相关关系.

(5) 不同的地表类型土壤释汞的强度和方式不同,植被覆盖的地区土壤释汞通量明显降低,甚至显示出大气汞的净沉降.

(6) 冶炼后的矿渣是大气汞的净源,其释汞频率占 95% 以上,显示出矿渣中汞的赋存状态与土壤不同,除了含有大量的活性汞(Hg^{2+}),还有大量的单质汞(Hg^0).

参考文献:

- [1] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**: 809~ 822.
- [2] Fitzgerald W F. Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET) [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, **80**: 245~ 254.
- [3] Mason R, Fitzgerald W F, Morel M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**: 3191~ 3198.
- [4] Rytuba J J. Mercury from mineral deposits and potential environment impact [J]. *Environment Geology*, 2003, **43**: 326~ 338.
- [5] Hall B. The gas oxidation of elemental mercury by ozone [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, **80**: 301~ 315.
- [6] Schlüter K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(3-4): 249~ 271.
- [7] Rasmussen P E. Current methods of estimating mercury fluxes in remote area [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 2233 ~ 2241.
- [8] Gustin M S. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, **304**: 153~ 167.
- [9] Gustin M S, Lindberg S, Marsik F, *et al.* Nevada STORMS project: Measurement of mercury emission from naturally enriched surfaces [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 1999, **104**: 21831~ 21844.

- [10] Ferrara R, Maserti B E, Anderson M, *et al.* Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadén district (Spain) [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**: 3897~3904.
- [11] Gustin M S, Taylor G E, Leonard T L, *et al.* Atmospheric mercury concentrations associated with geologically and anthropogenically enriched sites in central western Nevada [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 2572~2579.
- [12] Ferrara R, Mazzolai B, Edner H, *et al.* Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy [J]. *Sci. Total. Environ.*, 1998, **213**: 13~23.
- [13] Engle M A, Gustin M S, Zhang H. Quantifying natural source mercury emission from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 3987~3997.
- [14] Gustin M S, Coolbaugh M F, Engle M A, *et al.* Atmospheric mercury emissions from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains [J]. *Environmental Geology*, 2003, **43**: 339~351.
- [15] Tan H, He J, Liang L, *et al.* Atmospheric mercury deposition in Guizhou, China [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2000, **259**: 223~230.
- [16] Xiao Z F, Sommar J, Lindqvist O. Atmospheric mercury deposition on Fanjing Mountain Nature Reserve Guizhou, China [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**: 2191~2200.
- [17] Horvat M, Nolde N, Fajon V, *et al.* Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2003, **304**: 231~256.
- [18] Feng X, Qiu G, Wang S. Distribution and speciation of mercury in surface waters in mercury mining areas in Wanshan, Southwestern China [J]. *J. Phys. IV*, 2003, **107**: 455~458.
- [19] Qiu G, Feng X, Wang S, *et al.* Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, **20**: 627~638.
- [20] 冯新斌, 陈业材, 朱为国. 土壤挥发性汞释放通量的研究[J]. *环境科学*, 1996, **17**(2): 20~25.
- [21] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 贵州滥木厂汞矿区土壤与大气间气态汞交换通量及影响因素研究. *地球化学*, 2004, **33**(4): 405~413.
- [22] 中国矿床发现史: 贵州卷[M]. 北京: 地质出版社. 1996. 61~92.
- [23] Wallschläger D, Turner R R, London J, *et al.* Factors affecting the measurement of mercury emission from soils with flux chambers [J]. *Journal of Geophysical Research—Atmosphere*, 1999, **104**: 21859~21871.
- [24] Gustin M S, Rasmussen P, Edwards G, *et al.* Application of a laboratory gas exchange chamber for assessment of in situ mercury emissions [J]. *Journal of Geophysical Research—Atmosphere*, 1999, **104**: 21873~21879.
- [25] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K, *et al.* 夏季自然水体与大气界面间气态总汞的交换通量[J]. *中国科学: D 辑*, 2002, **32**(7): 609~616.
- [26] Zhang H, Lindberg S E, Barnett M O, *et al.* Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 835~846.
- [27] Lindberg S E, Zhang H, Vette A F, *et al.* Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils: Part 2—effect of flushing flow rate and verification of a two-resistance exchange interface simulation model [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 847~859.
- [28] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 贵州红枫湖地区冷暖两季土壤/大气界面间汞交换通量的对比[J]. *环境科学*, 2004, **25**(1): 123~127.
- [29] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 夏季红枫湖地区农田土壤-大气界面汞交换通量的初步研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, **23**(1): 19~23.
- [30] Carpi A, Lindberg S E. Application of a teflonTM dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(5): 873~882.
- [31] Gustin M S, Stamenkovic J. Effect of watering and soil moisture on mercury emissions from soils [J]. *Biogeochemistry*, 2005, **76**: 215~232.
- [32] Gillis A A, Miller D R. Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2000, **260**: 191~200.
- [33] Costa M, Liss P. Photoreduction and evolution of mercury from seawater [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2000, **261**: 125~135.
- [34] Costa M, Liss P. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications from Hg⁰ air-sea fluxes [J]. *Marine Chemistry*, 1999, **68**: 87~95.
- [35] Gustin M S, Biester H, Kim C S. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 3241~3254.
- [36] Bahlmann E R, Ebinghaus R, Ruck W. Influence of solar radiation on mercury emission fluxes from soils [J]. *RMZ Materials and Geoenvironment*, 2004, **51**: 787~790.
- [37] Kim K H, Lindberg S E, Meyers T P. Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**: 267~282.