

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

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, E-mail: shf.wang@mail.gyig.ac.cn; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:采用动力学通量箱(Dynamic Flux Chamber, DFC)与高时间分辨率自动大气测汞仪联用技术,于2002年7月和2003年3月对红枫湖地区土壤/大气界面上汞交换通量进行了测定.夏冬2季土壤-大气汞的交换通量分别为 $(27.4 \pm 40.1) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ($n=255$)和 $(5.6 \pm 19.4) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ($n=192$).夏季汞交换通量和光照、气温及土壤温度的相关系数分别为0.74、0.83和0.80,而冬季分别为0.88、0.56和0.59.对比研究表明:暖季土壤向大气的释汞通量远高于冷季;2个季节光照、温度等气象因素对土壤/大气界面间汞交换均有重要的影响.

关键词:红枫湖;汞交换通量;土壤/大气界面;季节变化

中图分类号:X131.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)01-0123-05

Comparison of Air/Soil Mercury Exchange Between Warm and Cold Season in Hongfeng Reservoir Region

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

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: In July 2002 and March 2003, the mercury exchange flux between soil and air was measured using dynamic flux chamber method in Hongfeng Reservoir region. Mercury exchange flux is $(27.4 \pm 40.1) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ($n=255$) and $(5.6 \pm 19.4) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ($n=192$) in summer and winter respectively. The correlation coefficient between mercury flux and solar radiation, air temperature, soil temperature is 0.74, 0.83 and 0.80 in summer, and 0.88, 0.56 and 0.59 in winter. From the data, it was found that the mercury emission is stronger in summer than that in winter, and compared to winter, mercury exchange between soil and air depends more on meteorological conditions in summer.

Key words: Hongfeng reservoir; mercury exchange flux; air/soil interface; season change

气态元素汞(Hg^0)能够随大气循环远距离迁移到偏远地区进行沉降,从而对偏远地区生态系统造成污染^[1],因此正确认识大气汞来源对研究汞的生物地球化学循环具有极其重要的意义^[2,3].人为和自然释汞是大气中汞的主要来源,其中人为释汞约占2/3($\sim 4000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$),而自然释汞约占1/3($\sim 2000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$)^[4,5].在自然释汞源中,土壤是最主要的自然释汞源之一^[6,7].Lindqvist等^[4]通过间接方法估算的土壤汞释放通量在 $0.1 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1} \sim 1.0 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 的数量级上.对大气汞含量实地的、高时间分辨率的检测技术的产生使实地测定土壤/大气界面间的汞交换通量成为目前研究的热点.最近的研究通过使用微气象梯度法^[8,9](Micrometeorological Gradient Approach)和动力学通量箱法^[10-12]测定的不同土壤汞释放通量均远高于Lindqvist等的估计,最高达 $10^4 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,可见前人对土壤释汞通量的估计可能偏低.国内对土壤/大气界面间汞交换通量的研究还处于起步阶段,冯

新斌等^[13]采用通量箱法对贵州丹寨汞矿地区的土壤汞释放通量作了初步的测定.大量界面间汞交换通量的数据,特别是土壤/大气界面间汞交换通量的数据对理解汞的迁移、演化及全球循环规律起着重要的作用,然而在这方面可靠的数据还比较少,系统的数据更为缺乏^[2,3].笔者等对贵州红枫湖地区夏(暖)、冬(冷)2季土壤/大气界面间汞交换通量进行了系统的测定,并结合气象数据对汞的地球化学行为进行了研究,这对正确理解不同条件下汞的生物地球化学行为以及正确地估计土壤的年释汞通量具有一定的意义.

1 研究地点和方法

1.1 采样时间和地点

收稿日期:2003-04-11;修订日期:2003-06-11

基金项目:国家自然科学基金项目(40173037)

作者简介:王少锋(1978~),男,中国科学院地球化学研究所硕士研究生,主要从事汞的地球化学研究.

研究地点位于贵州省红枫湖地区的关口寨.红枫湖位于贵阳市以西约 32km,是国家级风景区,其受污染程度远低于污染较严重的贵阳市^[14,15].采样点设在湖边富含腐殖质的农田中(图 1),农田中种有少量豆类作物.采样工作分别于 2002 年 7 月 23 日至 7 月 27 日和 2003 年 3 月 6 日至 3 月 9 日分夏、冬 2 季进行.

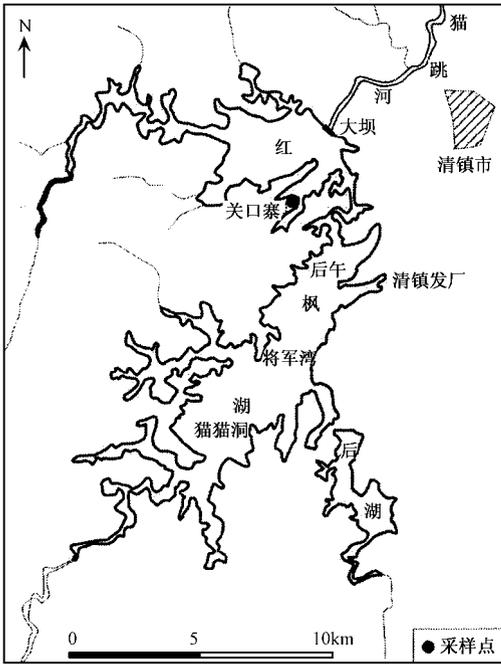


图 1 红枫湖汞通量采样点示意图

Fig.1 The sampling site of mercury fluxes on Hongfeng reservoir region

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^[16].与国外普遍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(1.97 ± 1.62) $\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、易清洗、可重复使用等特点.通量箱呈半圆柱状,规格 $\pi/2 \times (0.1 \text{ m})^2 \times 0.6 \text{ m}$,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 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 and 进入通量箱的气体的汞含量(c_i 和 c_o),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 $0.9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ^[17,18],避免因空气流速的变化而对通量的测定产生影响.详细的采样装置示意图见文献^[19].

用多功能气象仪(Global Water III)记录了风向、风速、大气温度、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下:

$$F = \frac{(c_o - c_i)}{A} \times Q$$

其中, F :汞交换通量, $\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; c_o :流出通量箱气体的汞含量, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; c_i :进入通量箱气体的汞含量, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; Q :通量箱内的空气流量, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; A :通量箱的底面积, m^2 .

2 结果与讨论

2.1 冷暖 2 季土壤/大气汞交换通量对比

红枫湖地区冷暖 2 季土壤/大气界面间汞释放通量显示出以下特点:①白天大于夜间;②晴天大于阴天;③最大值出现在午后,最小值出现在凌晨;④在 1 天的相应时刻暖季大于冷季(图 2).对比冷暖 2 季土壤/大气汞的交换通量(表 1)可知,暖季土壤汞的释放通量高出冷季近 1 个数量级,主要表现为土壤汞向大气的释放,只有少量汞沉降事件发生;而冷季土壤/大气界面间汞的释放与沉降分昼夜交替进行,且释放略弱于沉降,基本达到平衡.夏季气温高,光照强,汞的物理和化学活动性亦较强,有利于其进行物理扩散和化学反应,且土壤又具有良好的还原环境,从而促使土壤中的汞向大气释放;冬季气温低,光照较弱,白天仍然以土壤汞的释放为主,而夜间则十分有利于大气汞向土壤沉降,这就出现了土壤/大气之间的汞随昼夜交替而交换的现象.

表 1 冷暖 2 季汞通量对比/ $\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$

Table 1 Comparison of mercury fluxes between warm and cold season/ $\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$

季节	汞通量				样品数	
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	释放	沉降
暖季	251.3	-8.6	27.4	40.1	253	2
冷季	58.0	-25.1	5.6	19.4	81	111

2.2 影响土壤汞释放的因素

从土壤进入大气的汞主要是 Hg^0 ^[20],它主要来源于壤中气中 Hg^0 和土壤中的 Hg^{2+} 以及孔隙水中的 Hg^{2+} 通过光致还原、热还原和微生物还原等作用

可产生 Hg^0 。壤中气中 Hg^0 向大气的扩散过程和土壤中 Hg^{2+} 的还原过程均与气象条件(如光照强度、温度等)有重要关系,因此气象条件对土壤汞释放通量的影响是非常重要的。

2.2.1 光照

冷暖 2 季土壤/大气汞交换通量和光照强度的相关系数分别为 0.88 ($n=192, \alpha < 0.01$) 和 0.74 ($n=255, \alpha < 0.01$), 具有强相关性(图 2)。

最近的研究^[21]表明,光照强度是影响土壤汞释放通量最主要的因素。扩散定律决定了 Hg^0 的扩散迁移方向主要由壤中气的汞含量和土壤表层大气汞含量的浓度梯度来决定。 Hg^0 会从含量高的地方向

含量低的地方扩散,而其扩散速率则主要由浓度梯度的大小来决定。

对夏季 1 天(2002-7-26 ~ 7-27) 中白天和夜间的土壤汞释放通量(F) 和土壤温度(T) 分别用 Arrhenius 方程拟合(图 3), 得到如下等式:

白天:

$$\ln(F) = -28.663 \times 10^3 \times \frac{1}{T} + 101.31$$

$$R^2 = 0.8243 \quad (1)$$

夜间:

$$\ln(F) = -64.332 \times 10^3 \times \frac{1}{T} + 224.96$$

$$R^2 = 0.4226 \quad (2)$$

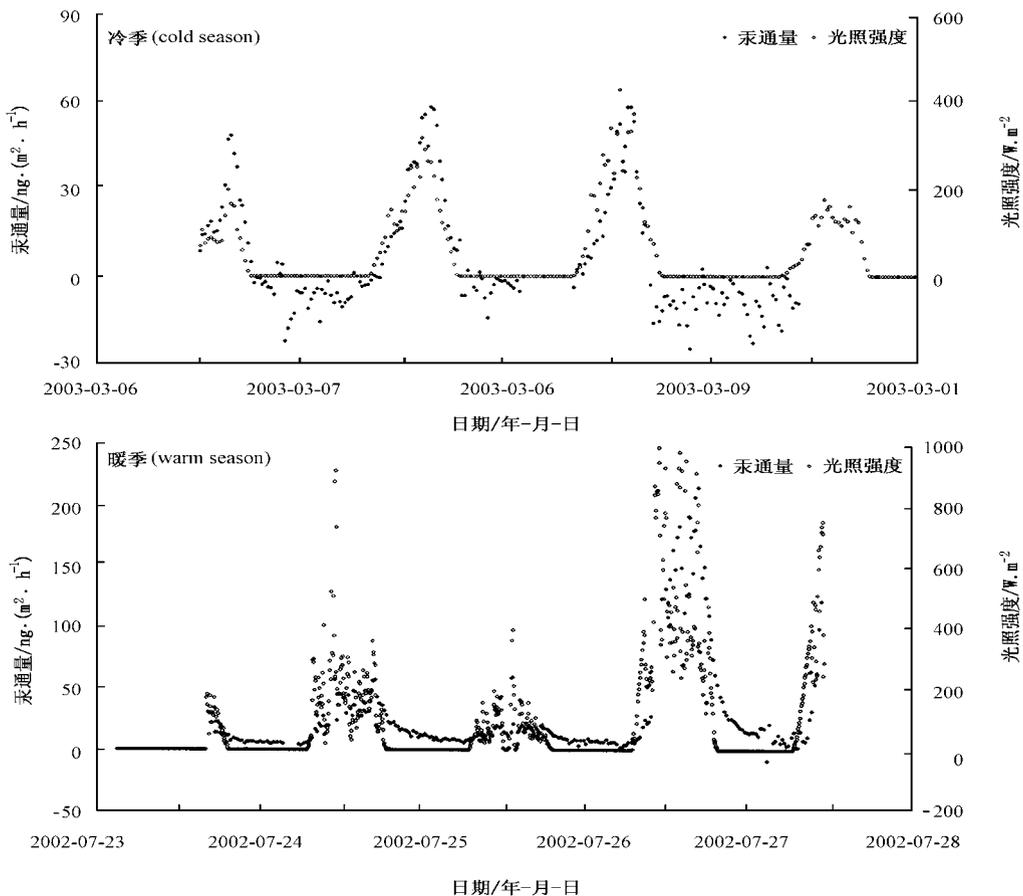


图 2 暖冷两季汞交换通量与光照强度的关系

Fig. 2 Relationship between mercury fluxes and solar radiation in warm and cold season

由式(1)、(2)可计算出白天和夜间土壤中离子态汞还原为气态 Hg^0 所需的活化能(E_a) 分别为 $237.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $534.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 夜间土壤汞还原所需的活化能超过白天的 2 倍。由此可见,光照起

到催化剂的作用,降低了土壤中离子态汞转化为气态 Hg^0 的活化能,加速了反应进程。土壤,尤其是相对湿度较高的土壤中含有大量的活性汞(主要是 Hg^{2+}), Hg^{2+} 可以被土壤中还原物质还原为气态

Hg⁰.光照越强,土壤中 Hg²⁺的还原反应速率越快,造成土壤中气态 Hg⁰的含量升高,与土壤表层大气中 Hg⁰的浓度梯度增大,从而加速了土壤中汞向大气的扩散,使白天土壤汞向大气的释放通量比夜间增加了十几倍.红枫湖地区土壤汞的释放通量在暖季大于冷季的主要原因之一可能就是夏季的光照强度普遍强于冬季.

间,而冬季则主要在 0~10℃之间,由于 Hg⁰具有较高的蒸气压,土壤温度的升高会加速土壤中产生气态单质汞的反应速率,促使土壤汞向大气的扩散,从而导致土壤释汞通量的增加.故当土壤温度升高时,土壤中 Hg⁰的产生速率也增加,导致土壤中汞释放通量的增加.

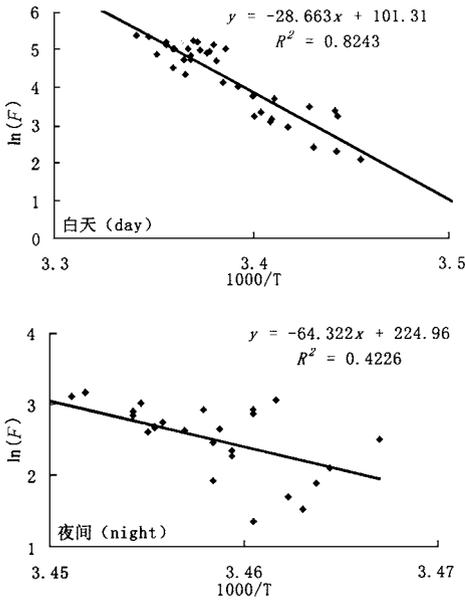


图3 白天和夜间土壤汞释放通量/土壤温度的 Arrhenius 分布

Fig.3 Arrhenius plots of mercury emissions fluxes/soil temperature in day and night

2.2.2 温度

温度作为重要的气象参数,其对土壤释汞通量也有重要的影响. Gillis 和 Miller^[22]认为决定土壤释汞通量的首要因素是土壤温度,其次是大气温度.用 Arrhenius 方程对冷暖 2 季红枫湖地区土壤释汞通量(F)和土壤温度、气温进行拟合(图 4、5),得到冷暖 2 季土壤释汞通量与土壤温度的相关系数分别为 0.59(n = 192, α < 0.01) 和 0.80(n = 255, α < 0.01),与大气温度的相关系数分别为 0.56(n = 192, α < 0.01) 和 0.83(n = 255, α < 0.01).

图 4、5 反映出夏季土壤释汞通量与土壤温度、大气温度呈明显的指数关系,通量与温度之间的相关性极强,而冬季土壤释汞通量与温度的相关性较夏季相比要弱.根据 Arrhenius 方程,一般的化学反应速率与热力学温度呈指数关系,当温度升高时反应速率也增加.夏季土壤和大气的温度范围主要在 15~30℃之

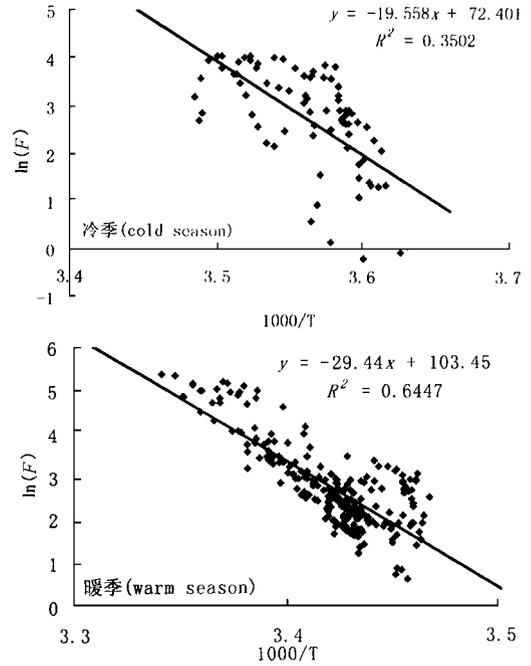


图4 冷暖两季土壤释汞通量与土壤温度的关系

Fig.4 Relationship between mercury fluxes and soil temperature

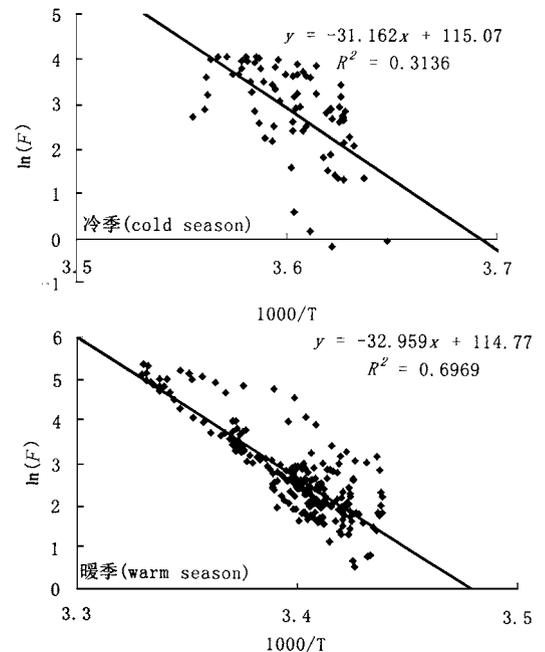


图5 冷暖两季土壤释汞通量与气温的关系

Fig.5 Relationship between mercury fluxes and air temperature

3 结论

红枫湖地区土壤/大气汞释放通量具有白天大于晚上,暖季大于冷季的特点.暖季主要以汞的释放为主,仅有个别汞沉降事件发生;冷季则出现白天释放,夜间沉降的特点,且释放和沉降基本达到平衡.

光照强度是影响土壤汞释放的最主要因素,光照使土壤中 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 过程所需的活化能降低,加速了土壤中不同形态的汞之间的转化过程,使土壤汞通量急剧增加,红枫湖地区冷暖两季都表现出土壤汞释放通量和光照的强相关性.温度对土壤汞的释放有重要影响,温度的升高导致土壤向大气释放通量的增加.

参考文献:

- [1] Ebinghaus R, Kock H H, Temme C, *et al.* Antarctic spring-time depletion of atmospheric mercury[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**: 1238 ~ 1244.
- [2] Rasmussen P E. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 2233 ~ 2241.
- [3] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, Kim K H. Air/surface exchange of mercury vapor over forests—the need for a re-assessment of continental biogenic emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**: 895 ~ 908.
- [4] Lindqvist O, Johanson K, Aastrup M, Anderson A, Bringmark L, *et al.* Mercury in the Swedish environment[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **55**: 1 ~ 261.
- [5] Mason R P, Fitzgerald W F and Morel F M M. The biogeochemical cyclings of elemental mercury: anthropogenic influences [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, **58**: 3191 ~ 3198.
- [6] Schroeder W H and Munthe J. Atmospheric mercury—an overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**: 809 ~ 822.
- [7] Gustin M, Lindberg S E, Austin K, Coolbaugh M, Vette A, Zhang H. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, **259**: 61 ~ 71.
- [8] Lindberg S E, Kim K-H, Meyers T P, Owens J G. Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: tests over contaminated soils[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 126 ~ 135.
- [9] 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.
- [10] 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**: 873 ~ 882.
- [11] 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*, **35**: 3987 ~ 3997.
- [12] Coolbaugh M F, Gustin M S, Rytuba J J. Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California[J]. *Environmental Geology*, 2002, **42**: 338 ~ 349.
- [13] 冯新斌,陈业材,朱卫国.土壤挥发性汞释放通量的研究[J]. *环境科学*, 1996, **17**(2): 20 ~ 25.
- [14] Feng X, Tang S, *et al.* Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **304**: 61 ~ 72.
- [15] 商立海,冯新斌,郑伟,闫海鱼.贵阳市大气气态汞的分布特征的初步研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, **2**: 156 ~ 158.
- [16] Xiao Z F, Munthe J, Schroeder W H, Lindqvist O. Vertical fluxes of volatile mercury over soil and lake surface in Sweden [J]. *Tellus*, 1991, **43B**: 267 ~ 279.
- [17] Zhang H, Lindberg S E, Barnett M O, Vette A F, Gustin M S. 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.
- [18] Lindberg S E, Zhang H, Vette A F, Gustin M S, Barnett M O, Kuiken T. 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.
- [19] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K, Lindqvist O. 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.
- [20] Schlüter K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge[J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**: 3 ~ 4.
- [21] 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.
- [22] Gillis A and Miller D R. Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface[J]. *The Science of Total Environment*, 2000, **260**: 191 ~ 200.