

文章编号: 0379-1726(2004)04-0405-09

# 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

王少锋<sup>1,2</sup>, 冯新斌<sup>1</sup>, 仇广乐<sup>1,2</sup>, 肖唐付<sup>1</sup>

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

**摘要:** 利用动力学通量箱-大气自动测汞仪联用技术, 分别于 2002 年 12 月和 2003 年 5 月对贵州省西南部滥木厂汞矿区 5 个采样点的土壤汞释放通量进行了系统的测定。结果表明该区土壤是大气的重要汞释放源。5 个采样点土壤释汞通量最高值达 10 543.7 ng/(m<sup>2</sup>·h), 平均值最高达 (2 283.3 ± 2 434.2) ng/(m<sup>2</sup>·h) (n = 152)。结果显示土壤总汞含量与土壤释汞通量关系密切, 是决定土壤汞释放的内在因素, 光照、温度、湿度和大气汞含量等环境因素与土壤释汞通量有较好的相关性, 对土壤汞的释放有显著的影响。

**关键词:** 释汞通量; 土壤; 大气; 影响因素; 滥木厂汞矿; 贵州省

**中图分类号:** P595; X142      **文献标识码:** A

## 0 引言

汞是一种特殊的有毒重金属, 环境中的汞可以转化为毒性更强的甲基汞, 危害人类健康<sup>[1,2]</sup>。大气在作为重要的汞汇集库的同时, 也是汞进行迁移的重要通道。在过去的 100 年中, 大气总汞含量增加了 3 倍<sup>[3]</sup>。汞在大气中存在的形态有气态元素汞 (Hg<sup>0</sup>)、气态二价汞化合物和颗粒态汞, 主要为 Hg<sup>0</sup> (~90%), 且由于气态 Hg<sup>0</sup> 在大气中的驻留时间可达 1 年以上, 因此进入大气的 Hg<sup>0</sup> 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<sup>[4-7]</sup>。大气中汞的来源主要有为人为排放和自然释放两种。目前, 对人为活动向大气的排汞量已经有较准确的认识。Pacyna *et al.*<sup>[8]</sup> 编制了 150 多个国家的以 1° × 1° 为单位的网格范围内主要人为排汞源的分布和释放强度图, 王起超等对我国燃煤排汞量进行了估算<sup>[9,10]</sup>, 钱建平等<sup>[11]</sup> 对桂林市及其近郊的土壤汞污染进行了调查, 这些研究成果大大完善了对人为活动向大气排汞量的估算。而对自然过程向大气的年释汞量的估算主要建立在全球年大气总汞沉降量与人为活动向大气排汞量之差的基础

上, 而通过间接方法估算的自然过程向大气的汞释放通量的可信度是非常低的<sup>[11,6]</sup>。因此, 对自然释汞通量的准确测定以及对界面上汞交换通量的理论研究具有重要意义。

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<sup>[12-14]</sup>。在全球尺度上, 位于板块边缘有三条大型汞矿化带, 其中分布着许多大型、特大型汞矿 (如西班牙的 Almadén 汞矿、意大利的 Amiata 矿区、中国的万山汞矿等), 对这些矿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一个重要方面。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<sup>[14-20]</sup>。这些研究证明汞富集地区的土壤汞释放通量远远高于预测值 [0.1 ~ 1 ng/(m<sup>2</sup>·h)], 例如 Ferrara *et al.*<sup>[16]</sup> 用雷达技术测得整个 Almadén 矿区向大气的释汞通量高达 600 ~ 1 200 g/h。

贵州省是世界上重要的汞生产基地之一, 辰砂储量约 88 100 t, 约占全国总储量的 70%。贵州有 700 年的汞冶炼历史, 其中从 1939 年到 1990 年, 共生产金属汞约 37 000 t<sup>[21]</sup>。贵州省炼汞过程中汞的释放因子约为 1.69%<sup>[22]</sup>, 据此, 从 1939 年到 1990 年

收稿日期: 2003-10-27; 接受日期: 2004-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(40173037)

作者简介: 王少锋(1978-), 男, 博士研究生, 主要从事汞的环境地球化学研究。E-mail: shf.wang@mail.gyig.ac.cn

约有 625 t 汞通过烟气的排放进入大气。国内对汞矿区的汞污染也进行了一定的研究,花永丰<sup>[23]</sup>对万山地区风化环境中汞的活动行为进行了试验研究,阐述了基岩中汞向环境中迁移的方式和规律, Tan *et al.*<sup>[24]</sup>和 Xiao *et al.*<sup>[25]</sup>对万山和梵净山地区大气汞的沉降和污染做了一定的研究, Horvat *et al.*<sup>[26]</sup>和 Feng *et al.*<sup>[27]</sup>对万山地区水体、生物体、沉积物中汞的形态、分布等做了相关的研究,这些研究结果均显示出汞矿区的生态环境已受到严重的汞污染。但汞矿区土壤/大气汞交换通量及自然源向大气的年排汞量的系统数据则非常缺乏(仅有冯新斌等<sup>[28]</sup>对丹寨汞矿区土壤释汞通量做了初步的测定),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,因此深入地进行这方面的研究是非常必要的。

滥木厂汞矿位于贵州西南部,据记载从明朝至 1939 年期间都有开采和炼汞活动,但目前滥木厂汞矿区汞向环境的迁移受人为活动(特别是炼汞活动)影响较小,该地区汞进入环境的主要途径是富汞土

壤对汞的释放和地表径流对富汞基岩的侵蚀。肖唐付等<sup>[29,30]</sup>对该区自然水体中重金属元素含量进行了测定和研究,揭示了一定的规律,而对该地区汞的自然释放则没有系统研究,因此对该区土壤汞释放通量的测定及释放机理的研究对准确理解自然条件下汞富集地区汞的生物地球化学演化规律具有重要的意义。

## 1 研究地区和方法

### 1.1 采样区地质概况

滥木厂汞矿区(图 1)位于扬子准地台西南缘右江造山带北缘,灰家堡背斜中段南翼。灰家堡背斜对应一条 5 km 宽,18 km 长的矿化带,带内发育 Au、Hg、Tl、As 和煤等矿藏<sup>[21,30]</sup>。受 NE 向与 EW 向构造复合作用,汞矿体主体为主要受滥木厂正断层和黄泥浆逆断层控制的鼻状背斜,含矿地层主要为上二叠统,下三叠统亦有汞产出,属于以层带状类型为主

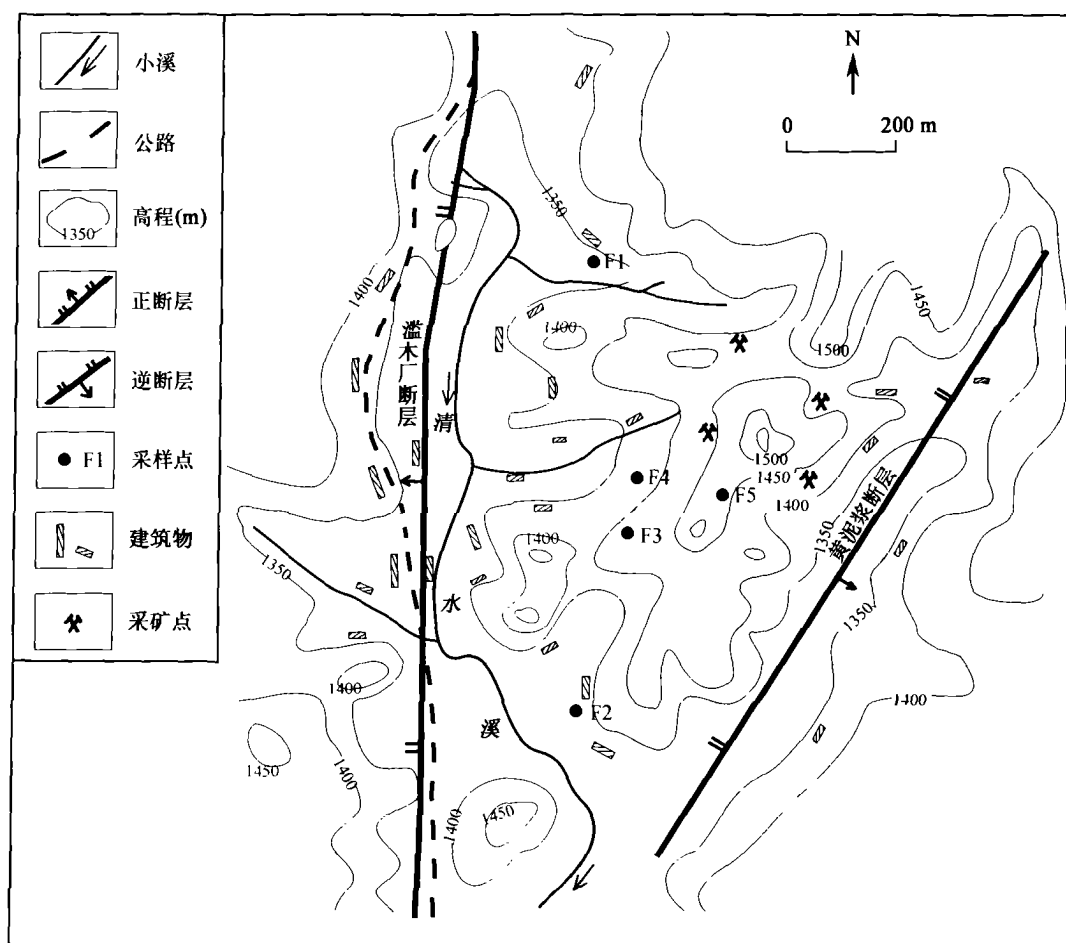


图 1 滥木厂汞矿地质简图及采样点示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 1 Map of sampling sites in Lanmuchang Hg mine<sup>[30]</sup>

的“断层-层带状综合类型”汞矿床。

滥木厂汞矿探明汞储量 3 140 t。主要含汞矿物为辰砂, 矿床平均品位 0.011 3%, 一般 0.08%, 最高品位 3%, 同时矿床中伴生有丰富的铊<sup>[21]</sup>。

滥木厂汞矿区地表大部为裸露的岩石和土壤, 植被覆盖稀疏, 农田开垦面积较大, 采样期间种植有少量农作物。农田土壤较疏松, 主要为风化粘土。于 2002 年 12 月 4 日至 8 日对滥木厂汞矿区 F1、F2、F3 点的土壤释汞通量进行了测定, 于 2003 年 5 月 6 日至 18 日对滥木厂汞矿区 F1、F2、F3、F4、F5 点进行了土壤释汞通量的实地测定。

## 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<sup>[15, 31~33]</sup>。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 $[(1.97 \pm 1.62) \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 、易清洗、可重复使用等特点。通量箱呈半圆柱状, 底面为长方形, 长 0.6 m, 宽 0.2 m, 左右侧面为半圆, 分别有进气孔和出气孔, 半圆的半径为 0.1 m。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 B 两根金捕汞管轮流采样, 用冷蒸气原子荧光光谱法 (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  $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ <sup>[34, 35]</sup>,

避免因空气流速的变化而对通量的测定产生影响。

用多功能气象仪 (Global Water III) 记录风向、风速、大气温度、湿度、土壤温度和光照等气象数据。

## 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:

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

式中:  $F$  为汞交换通量 [ $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ];  $C_o$  为流出通量箱气体的汞含量 [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ];  $C_i$  为进入通量箱气体的汞含量 [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ];  $Q$  为通量箱内的空气流量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ );  $A$  为通量箱的底面积 ( $\text{m}^2$ )。取两个进入通量箱气体汞含量的平均值与其前后各两个流出通量箱气体汞含量的平均值的差计算汞交换通量, 以降低偶然性造成的通量计算误差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤/大气汞的交换与大气汞含量

滥木厂汞矿区土壤释汞通量较高 (表 1), 其中夏季 F3 点所测得的释汞通量最高值达  $10\,543.7 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 平均值最高达  $(2\,283.3 \pm 2\,434.2) \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  ( $n = 152$ ), 与红枫湖地区土壤汞释放通量相比分别高出两个数量级<sup>[36]</sup>。滥木厂汞矿区的土壤释汞通量具有白天高于夜间, 在午后达到最大值, 在凌晨达到最小值等特点。由于滥木厂汞矿属于亚热带高原山区气候, 天气变化快, 冬夏差异较小, 故季节性土壤释汞通量变化不明显, 甚至出现了冬季高于夏季的现象 (如 F1 点), 可能主要是由天气

表 1 滥木厂汞矿和红枫湖地区各采样点对比

Table 1 Mercury fluxes, average inlet air mercury concentration, total mercury concentration in soil and average light intensity in all sampling sites

采样点	采样日期		土壤释汞通量 [ $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ]			进气孔气体汞含量 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	土壤总汞含量 ( $\text{ng}/\text{g}$ , 干重)	平均光照强度 ( $\text{W}/\text{m}^2$ )	释放样品量	沉降样品量	
	起	止	最大值	最小值	平均值						
滥木厂汞矿	F1	2002-12-04	2002-12-05	3 525.5	-694.7	919.4 ± 137.9	48.6 ± 40.8	223 000	257	71	10
	F1	2003-05-17	2003-05-18	1 508.0	-553.6	241.7 ± 376.6	42.0 ± 28.9	223 000	54	70	9
	F2	2002-12-05	2002-12-06	2 097.4	-8.3	482.3 ± 517.7	24.5 ± 13.0	247 000	161	64	1
	F2	2003-05-15	2003-05-16	6 922.3	-1 502.6	782.7 ± 1 711.8	117.8 ± 43.3	247 000	217	51	22
	F3	2002-12-06	2002-12-08	3 864.3	222.3	861.9 ± 807.1	31.7 ± 7.8	614 000	30	113	0
	F3	2003-05-06	2003-05-08	10 543.7	-622.9	2 283.3 ± 2 434.2	209.8 ± 79.1	614 000	145	147	5
红枫湖 <sup>[36]</sup>	F4	2003-05-09	2003-05-09	1 047.4	-153.4	247.0 ± 326.3	35.6 ± 8.5	-	182	27	4
	F5	2003-05-13	2003-05-15	4 717.8	-279.4	729.2 ± 1 039.5	43.6 ± 27.4	291 000	79	104	4
红枫湖 <sup>[36]</sup>	关口寨	2002-07-23	2002-07-27	251.3	-8.6	27.4 ± 40.1	2.7 ± 0.7	250	106	253	2
	关口寨	2003-03-06	2003-03-09	58.0	-25.1	5.6 ± 19.4	8.9 ± 6.5	250	56	81	111

变化造成的,但是在 F2 和 F3 仍然有较大的差异。滥木厂汞矿区土壤与大气的汞交换非常强烈。大气汞的沉降事件频繁,除冬季的 F3 点外其余点均有汞沉降事件发生,且沉降通量较高,最大汞沉降通量达到 1 502.6 ng/(m<sup>2</sup>·h)。

采样区大气总汞含量也非常高,最高平均值达 (209.8 ± 79.1) ng/m<sup>3</sup> (n = 152) (全球背景值约为 1.5 ng/m<sup>3</sup>),高出红枫湖地区两个数量级<sup>[36]</sup>。由此可见,滥木厂汞矿区已经成为当地重要的大气汞源,使该地区的大气遭受了相当严重的汞污染,而大气汞的迁移、沉降过程很可能对附近或更远地区的大气及生态系统造成汞污染。

## 2.2 影响土壤汞释放的因素

自然界的气态汞化合物主要是气态单质汞 (Hg<sup>0</sup>)、HgCl<sub>2</sub> 和二甲基汞,但由于二甲基汞和 HgCl<sub>2</sub> 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<sup>0</sup><sup>[11]</sup>。

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,另外气象参数(如光照、温度和湿度等)及大气汞含量与土壤汞的释放也有密切的关系<sup>[37,38]</sup>。

### 2.2.1 土壤汞含量

研究表明,土壤汞含量是决定土壤汞释放的本质因素<sup>[19,28,39]</sup>,土壤汞释放通量与土壤总汞含量存在对数相关关系<sup>[40]</sup>。从滥木厂汞矿所测得的数据也表现出以上特点。为了降低环境因素的影响,取表 1 中各点土壤释汞通量的平均值与光照强度的平均值的比值来研究土壤释汞通量与土壤总汞含量的关系(图 2)。从图 2 中可以看出土壤释汞通量与土壤总

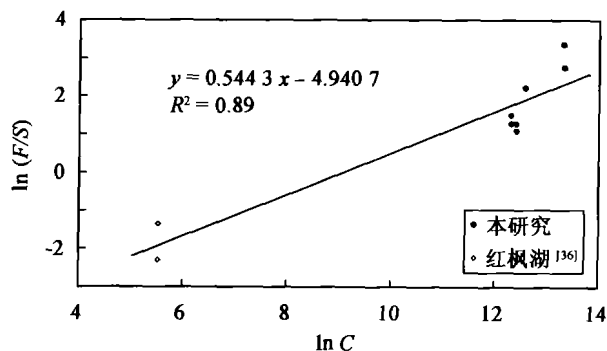


图 2 土壤释汞通量与土壤总汞含量的关系

Fig. 2 Plot of the logarithm of the ratio of mercury flux and solar radiation vs. the logarithm of soil concentration in table 1  
F、S 和 C 分别为土壤释汞通量、平均光照和土壤总汞含量。

汞含量之间具有较好的相关关系。

### 2.2.2 大气汞含量

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,从表 1 可以看出土壤释汞通量高的点大气总汞含量也高,土壤释汞通量最高的 F3 点大气平均汞含量也最高。反之,大气中气态总汞含量对土壤汞的释放也有一定的影响。Engle *et al.*<sup>[19]</sup>发现富汞气体会抑制土壤汞的释放,大约有 5% ~ 10% 的气态汞在通过通量箱时被土壤表面吸附。笔者发现滥木厂地区土壤释汞通量与大气汞含量(进气孔附近)在白天和夜间有不同的相关关系。以 F3 点为例,白天二者具有正相关关系,而夜间则具有负相关关系(图 3 和图 4)。

由图 4 可得夜间进气孔总汞含量 (C<sub>i</sub>)与土壤释汞通量 (F)的关系为:

$$F = -2.3907 C_i + 968.83, R^2 = 0.39, p < 0.01 \quad (2)$$

由式 (1) 和式 (2) 可计算出大约有 16% 的气态汞被

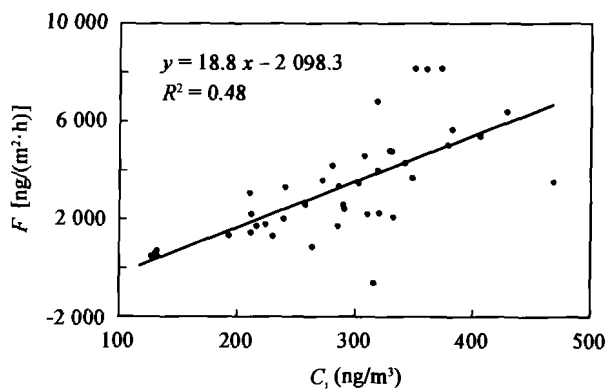


图 3 白天土壤释汞通量与进气孔气体汞含量的关系

Fig. 3 Relationship between Hg emission flux from soil and inlet air Hg concentration in daytime

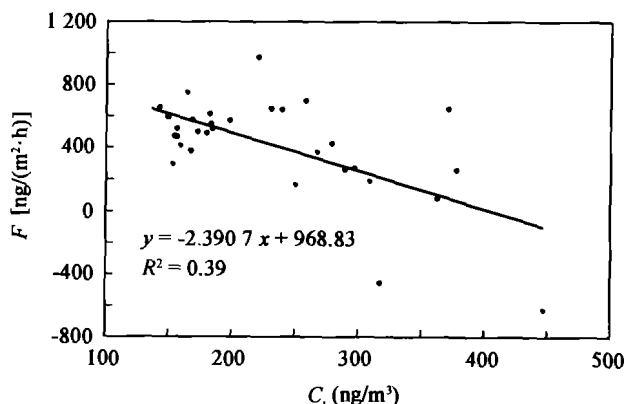


图 4 夜间土壤释汞通量与进气孔气体汞含量的关系

Fig. 4 Relationship between Hg emission flux from soil and inlet air Hg concentration at night

土壤表面吸附。

涂修元<sup>[41]</sup>对土壤孔隙中气体汞浓度的检测发现,土壤孔隙中气体汞浓度高于大气汞浓度, Kim *et al.*<sup>[42]</sup>在用微气象法 (Micrometeorological Gradient Approach) 测定土壤/大气界面上汞交换通量时发现,界面上气态汞迁移的方向与速率主要由土壤孔隙与大气中的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。白天土壤表面附近大气汞含量主要由土壤释汞通量的大小决定,因此,二者具有正相关关系;当进入夜间时,光照减弱,温度降低,不利于土壤中各种形态的汞转化为气态 Hg<sup>0</sup>,土壤孔隙中气态总汞的浓度也会降低,同时由于白

天土壤中汞向大气大量释放,土壤表面附近大气中会出现 Hg<sup>0</sup> 富集,总汞含量较高,导致界面上气态汞的浓度梯度降低甚至大气中汞浓度高于壤中气的汞浓度,这样就出现了土壤释汞通量的降低以及大气汞向土壤沉降的现象。

### 2.2.3 光照强度与土壤温度

许多研究已经证明光照强度对土壤释汞通量有重要的影响<sup>[43-47]</sup>,土壤(溶液)中 Hg<sup>2+</sup>的光致还原是土壤向大气释放汞的主要原因,光照强度和土壤释汞通量具强相关关系。滥木厂汞矿区 5 个采样点冷暖两季的土壤释汞通量与光照强度有显著性相关关系(图 5、图 6 和表 2)。

温度作为重要的气象参数,对土壤释汞通量也

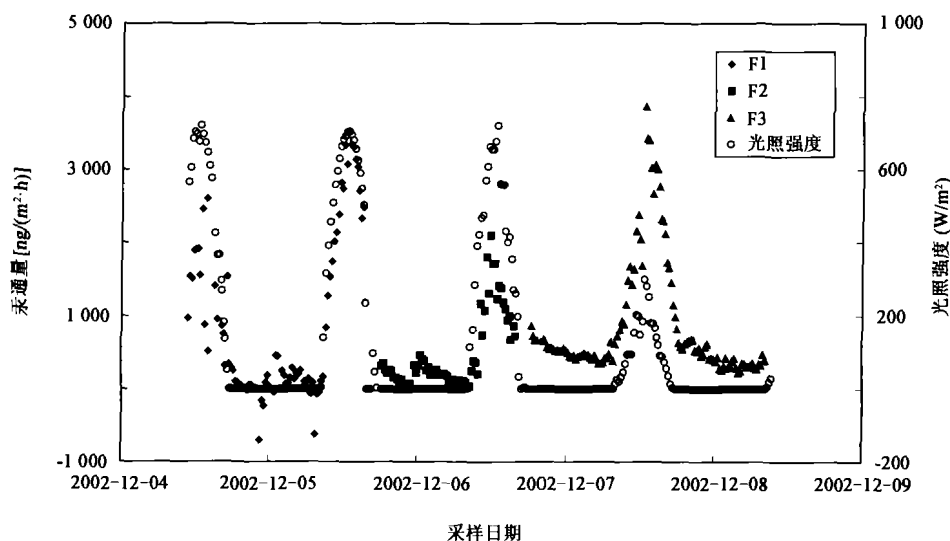


图 5 冷季滥木厂汞矿区各采样点土壤/大气汞交换通量与光照强度的关系

Fig. 5 Relationship between soil/air mercury exchange flux and solar radiation in all sampling sites in Lanmushang Hg mine in cold season

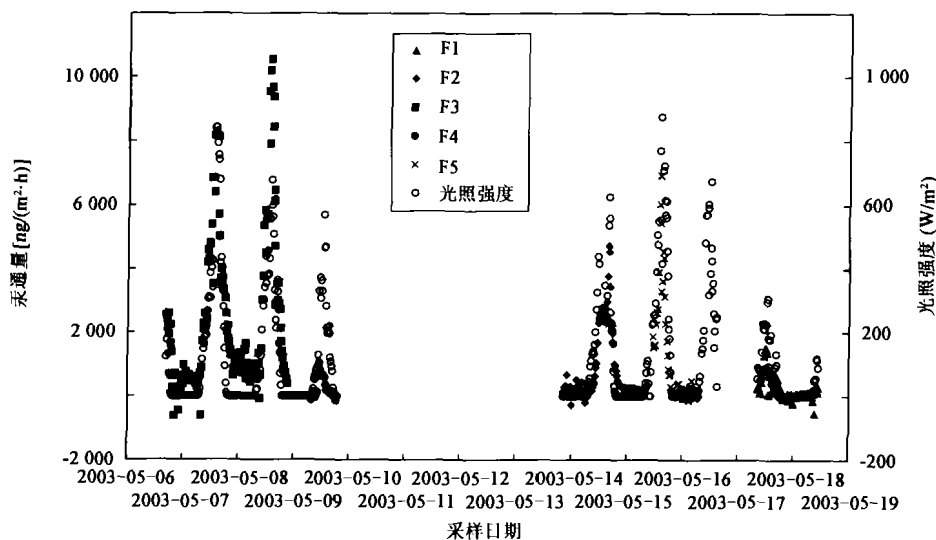


图 6 暖季滥木厂汞矿区各采样点土壤/大气汞交换通量与光照强度的关系

Fig. 6 Relationship between soil/air mercury exchange flux and solar radiation in all sampling sites in Lanmushang Hg mine in warm season

表2 滥木厂汞矿区冷暖两季各采样点上汞通量与光照强度和土壤温度的相关系数及显著性水平

Table 2 Correlative coefficient and significant level of solar radiation and soil temperature to mercury flux in all sampling sites of Lanmuchang Hg mine in cold and warm season

采样点	季节	通量与光照强度 (线性相关)		通量与土壤温度 (Arrhenius 方程)	
		$R^2$	P	$R^2$	P
F1	暖季	0.70	0.01	0.60	0.01
F1	冷季	0.80	0.01	0.61	0.01
F2	暖季	0.81	0.01	0.71	0.01
F2	冷季	0.82	0.01	0.43	0.01
F3	暖季	0.83	0.01	0.69	0.01
F3	冷季	0.89	0.01	0.72	0.01
F4	暖季	0.67	0.01	0.27	0.01
F5	暖季	0.91	0.01	0.71	0.01

有重要的影响。土壤释汞通量与土壤表层温度之间的关系符合 Arrhenius 方程,表 2 所列数据显示出二者之间具有较强的相关性。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。由于  $Hg^0$  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,促使土壤汞向大气扩散,从而导致土壤释汞通量增加。

Gustin *et al.* [48] 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强度 ( $R^2 > 0.75, P < 0.12$ )。从图 5、图 6 和表 2 可以看出,光照强度和土壤温度对土壤释汞通量均有强的影响,其中又以光照强度起主要作用。表 2 显示出在相同的显著性水

平上,光照强度与土壤释汞通量的相关性要强于土壤温度与土壤释汞通量。土壤释放的汞的形态主要是气态元素汞 ( $Hg^0$ ),它主要来源于土壤中汞(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强度是主要影响因子。

#### 2.2.4 相对湿度与降雨

滥木厂汞矿区土壤释汞通量与相对湿度有明显的负相关关系 ( $R = -0.72, P < 0.01$ ,图 7)。但经分析发现,二者之间的负相关关系具较强的偶然性。白天温度高,光照强度大,湿度相对较低,而白天土壤汞释放较强烈;反之夜间温度低,光照强度小,相对湿度较高,土壤释汞通量则较低,这就造成了二者之间的负相关关系,但目前尚不知二者之间是否有相关关系。

降雨过程对土壤汞的释放有一定的促进作用。从图 7 中可以看出,2003 年 5 月 8 日凌晨发生的短时低强度降雨事件导致土壤释汞通量有一定的升高。对沙漠地区的研究发现,强降雨过程中土壤释汞通量和进气孔总汞含量比降雨前均增加了 3~10 倍,降雨结束后汞通量又逐渐降低到与降雨前相当的水平 [31]。由于通量箱覆盖的土壤在降雨过程中保持一定的干燥度,或者说通量箱内不受降雨影响,而土壤释汞通量仍然增加,这说明降雨过程中通量箱外产生的气态  $Hg^0$  可能通过土壤孔隙进入通量箱内,或者水通过土壤孔隙进入通量箱覆盖的土壤孔

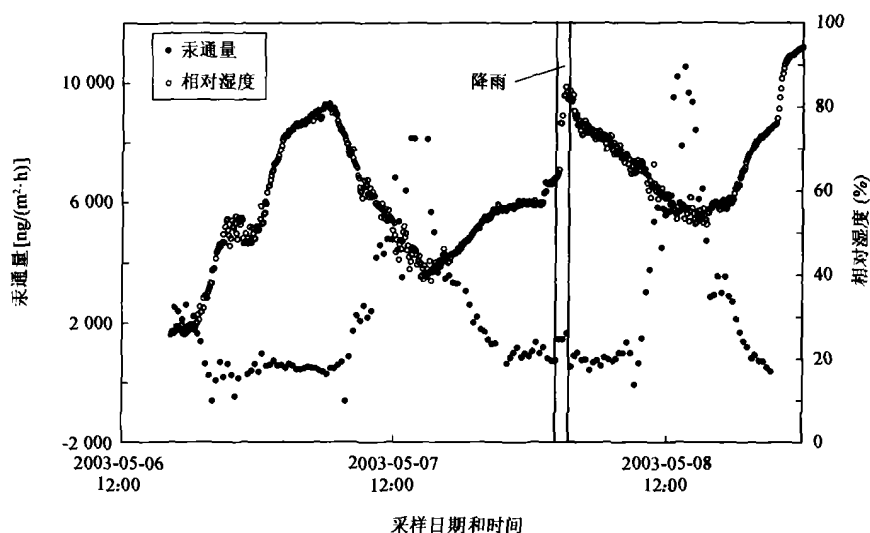


图7 相对湿度与土壤释汞通量的关系以及降雨对土壤释汞通量的影响

Fig. 7 Relationship between relative humidity and mercury fluxes and impact of rainfall to mercury flux

隙,通过排气作用导致了土壤释汞通量的增加。

由于降雨的原因,点 F3 干燥的土壤变为潮湿。从图 7 和表 3 可以看出,在光照强度及土壤表面温度等气象参数较高的情况下,2003 年 5 月 7 日白天的土壤释汞通量低于 8 日。由此可以推断出土壤湿度的增加有助于加速土壤汞的释放。Carpi *et al.*<sup>[37]</sup> 在测定背景区土壤释汞通量时也发现了土壤湿度的增加对汞通量的影响,但没有作出解释。Zhang *et al.*<sup>[49]</sup> 认为,由于带有不同种类的氧功能团,土壤矿物表面对水分子比对 Hg 原子具有更强的亲和力,因此当土壤湿度增加时,土壤表面会吸附更多的水分子而释放 Hg<sup>0</sup>。除此之外,笔者认为由于进入大气的气态 Hg<sup>0</sup> 主要来自土壤中 Hg<sup>2+</sup> 的光致还原,当土壤湿度增加时,进入土壤溶液的 Hg<sup>2+</sup> 及土壤溶液表面积也随之增加,这样,在光照强度较弱和土壤表面温度较低等气象条件下,土壤也可以产生更多的 Hg<sup>0</sup>,加速土壤向大气释汞。

### 3 结 论

滥木厂汞矿区土壤向大气释汞通量超过背景区的 2~3 个数量级,是很强的自然大气汞源。土壤总汞含量是决定土壤释汞通量的本质因素,二者具有密切的相关性。光照、温度、大气汞含量、降雨等环境因素对土壤汞的释放也有一定的影响,其中光照强度是决定土壤与大气间气态汞交换通量的最主要环境因素。

#### 参考文献(References):

- [1] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—An overview [J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(5): 809~822.
- [2] Ebinghaus R, Kock H H, Temme C, *et al.* Antarctic springtime depletion of Atmospheric mercury [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(6): 1 238~1 244.
- [3] Fitzgerald W F. Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET) [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 80(1-4): 245~254.
- [4] Hall B. The gas oxidation of elemental mercury by ozone [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 80(1-4): 301~315.
- [5] Schlüter K. Review: Evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge [J]. *Environ Geol*, 2000, 39(3-4): 249~271.
- [6] Rasmussen P E. Current methods of estimating mercury fluxes in remote areas [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(13): 2 233~2 241.
- [7] Linqvist O, Johansson K, Austrap M, *et al.* Mercury in the Swedish environment—Recent research on cause consequences and corrective methods [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 55: 1~261.
- [8] Pacyna J M, Scholtz T, Pirrone N. Global emissions of anthropogenic mercury to the atmosphere [A]. Barbosa J P, Melamed R, Villas Bôas R. Abstract of the 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 23~27 May, 1999 [C]. Rio de Janeiro: CETEM-Center for Mineral Technology, 1999. 126p.
- [9] 王起超,沈文国,麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算 [J]. *中国环境科学*, 1999, 19(4): 318~321.  
Wang Qi-chao, Shen Wen-guo, Ma Zhuang-wei. The estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. *China Environ Sci*, 1999, 19(4): 318~321 (in Chinese with English abstract).
- [10] Wang Q C, Shen W G, Ma Z W. Estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(13): 2 711~2 713.
- [11] 钱建平,张力,刘辉利,等. 桂林市及近郊土壤汞的分布和污染研究 [J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 94~99.  
Qian Jian-ping, Zhang Li, Liu Hui-li, *et al.* Soil mercury distribution and pollution in urban and suburbs of Guilin [J]. *Geochimica*, 2000, 29(1): 94~99 (in Chinese with English abstract).
- [12] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(15): 3 191~3 198.
- [13] Rytuba J J. Mercury from mineral deposits and potential environment impact [J]. *Environ Geol*, 2003, 43(3): 326~338.
- [14] Gustin M S. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report [J]. *Sci Total Environ*, 2003, 304(1-3): 153~167.
- [15] Gustin M S, Lindberg S, Marsik F, *et al.* Nevada STORMS project. Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104(D17): 21 831~21 844.
- [16] Ferrara R, Maserti B E, Anderson M, *et al.* Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadén district (Spain) [J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(22): 3 897~3 904.
- [17] Gustin M S, Taylor G E, Leonard T L, *et al.* Atmospheric

表 3 降雨前后 F3 点土壤释汞通量对比

Table 3 Contrast of mercury fluxes from soil between before and after rainfall in the sampling site of F3

日期	时间	汞通量 [ng/(m <sup>2</sup> ·h)]			光照强度 (W/m <sup>2</sup> )		土壤表面温度 (°C)	
		最大值	平均值	样品量	最大值	平均值	最大值	平均值
2003-05-07	8:00~20:00	8 154.6	3 906.7	33	874	343	48	34
2003-05-08	8:00~20:00	10 543.7	4 215.2	36	850	268	40	28

- mercury concentrations associated with geologically and anthropogenically enriched sites in central western Nevada [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2 572 ~ 2 579.
- [18] Ferrara R, Mazzolai B, Edner H, *et al.* Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 213(1-3): 13 ~ 23.
- [19] Engle M A, Gustin M S, Zhang H. Quantifying natural source mercury emission from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA [J]. *Atmos Environ*, 2001, 35(23): 3 987 ~ 3 997.
- [20] Gustin M S, Coolbaugh M, Engle M, *et al.* Atmospheric mercury emissions from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains [J]. *Environ Geol*, 2003, 43(3): 339 ~ 351.
- [21] 《中国矿床发现史·贵州卷》编委会. 中国矿床发现史·贵州卷[M]. 北京: 地质出版社, 1996. 61 ~ 92.  
Editorial Board of the Discovery History of Mineral Deposits of China: Volume of Guizhou Province. The Discovery History of Mineral Deposits of China: Volume of Guizhou Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996. 61 ~ 92 (in Chinese with English abstract).
- [22] Tan Hong, He Jin-lin, Lindqvist O, *et al.* Mercury emission from its production in Guizhou Province, China [J]. *Guizhou Sci*, 1997, 15(2): 112 ~ 117.
- [23] 花永丰. 万山地区风化环境中汞的活动行为探讨[J]. *地球化学*, 1985, 14(1): 1 ~ 9.  
Hua Yong-feng. A study on the behavior of mercury in weathering environment in Wanshan district [J]. *Geochimica*, 1985, 14(1): 1 ~ 9 (in Chinese with English abstract).
- [24] Tan H, He J L, Liang L, *et al.* Atmospheric mercury deposition in Guizhou, China [J]. *Sci Total Environ*, 2000, 259(1-3): 223 ~ 230.
- [25] Xiao Z F, Sommar J, Lindqvist O, *et al.* Atmospheric mercury deposition on Fanjing Mountain Nature Reserve Guizhou, China [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(10): 2 191 ~ 2 200.
- [26] 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(1-3): 231 ~ 256.
- [27] 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.
- [28] 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.  
Feng Xin-bin, Chen Ye-cai, Zhu Wei-guo. The fluxes of volatile mercury over soil surface in Guizhou Province [J]. *Environ Sci*, 1996, 17(2): 20 ~ 25 (in Chinese with English abstract).
- [29] 肖唐付, 洪业汤, 郑宝山, 等. 黔西南 Au-As-Hg-Tl 矿化区毒害金属元素的水地球化学[J]. *地球化学*, 2000, 29(6): 571 ~ 577.  
Xiao Tang-fu, Hong Ye-tang, Zheng Bao-shan, *et al.* Hydrogeochemistry of toxic metal elements in an Au-As-Hg-Tl mineralized area in Southwest Guizhou [J]. *Geochimica*, 2000, 29(6): 571 ~ 577 (in Chinese with English abstract).
- [30] Xiao T F, Boyle D, Guha J, *et al.* Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: Southwest Guizhou Province, China [J]. *Appl Geochem*, 2003, 18(5): 675 ~ 691.
- [31] Wallschläger D, Turner R R, London J, *et al.* Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104(D17): 21 859 ~ 21 871.
- [32] Gustin M S, Rasmussen P, Edwards C, *et al.* Application of a laboratory gas exchange chamber for assessment of in situ mercury emissions [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104(D17): 21 873 ~ 21 879.
- [33] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K, 等. 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)*, 2002, 32(7): 609 ~ 616.  
Feng Xinbin, Sommar J, Gardfeldt K, *et al.* Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season [J]. *Sci China (D)*, 2002, 45(3): 211 ~ 220.
- [34] 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]. *Atmos Environ*, 2002, 36(5): 835 ~ 846.
- [35] 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]. *Atmos Environ*, 2002, 36(5): 847 ~ 859.
- [36] Wang S, Feng X, Qiu G. The study of mercury exchange rate between air and soil surface in Hongfeng reservoir region, Guizhou, PR China [J]. *J Phys IV*, 2003, 107: 1 357 ~ 1 360.
- [37] Carpi A, Lindberg S E. Application of a teflon™ dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil [J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(5): 873 ~ 882.
- [38] Wallschläger D, Kock H H, Schroeder W H, *et al.* Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(22): 3 745 ~ 3 755.
- [39] Gustin M S, Lindberg S E, Austin K. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets [J]. *Sci Total Environ*, 2000, 259(1-3): 61 ~ 71.
- [40] Coolbaugh M F, Gustin M S, Rytuba J J. Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California [J]. *Environ Geol*, 2002, 42(4): 338 ~ 349.
- [41] 涂修元. 天然气和表土中汞蒸气含量及分布特征[J]. *地球化学*, 1992, 21(3): 294 ~ 304.  
Tu Xiu-yuan. The concentrations of mercury vapor in natural gas and regolith and its distribution characteristics [J]. *Geochimica*, 1992, 21(3): 294 ~ 304 (in Chinese with English abstract).
- [42] Kim K H, Lindberg S E, Meyers T P. Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee [J]. *Atmos Environ*, 1995, 29(2): 267 ~ 282.
- [43] Gillis A, Miller D R. Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface [J]. *Sci Total Environ*, 2000, 260(1-3): 191 ~ 200.



- [44] Costa M, Liss P. Photoreduction and evolution of mercury from seawater [J]. *Sci Total Environ*, 2000, 261(1-3): 125-135.
- [45] Costa M, Liss P. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for  $Hg^0$  air-sea fluxes [J]. *Mar Chem*, 1999, 68(1-2): 87-95.
- [46] 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.  
Wang Shao-feng, Feng Xin-bin, Qiu Guang-le, et al. Comparison of air/soil mercury exchange between warm and cold season in Hongfeng Reservoir region [J]. *Environ Sci*, 2004, 25(1): 123-127 (in Chinese with English abstract).
- [47] 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.  
Wang Shao-feng, Feng Xin-bin, Qiu Guang-le, et al. Study of mercury exchange rate between air and soil surface in summer season at the Hongfeng reservoir region, Guizhou, China [J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2004, 23(1): 19-23 (in Chinese with English abstract).
- [48] Gustin M S, Biester H, Kim C S. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates [J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(20): 3 241-3 254.
- [49] Zhang H, Lindberg S E. Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104(D17): 21 889-21 896.

## Mercury exchange between soil and air in Lanmuchang Hg mine, Guizhou Province

WANG Shao-feng<sup>1,2</sup>, FENG Xin-bin<sup>1</sup>, QIU Guang-le<sup>1,2</sup>, XIAO Tang-fu<sup>1</sup>

(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, China)

**Abstract:** As an important atmospheric mercury source, naturally geological mercury enriched area has been paid more and more attentions. In December, 2002 and May, 2003, the mercury emission fluxes from soil were measured using Dynamic Flux Chamber Method in 5 sampling sites in Lanmuchang mercury mine region, Southwest Guizhou Province. A huge mercury diffusion flux from soil was found in this area. The maximum has arrived  $10\ 543.7\ ng/(m^2 \cdot h)$ , and the maximal mean arrived  $(2\ 283.3 \pm 2\ 434.2)\ ng/(m^2 \cdot h)$  ( $n = 152$ ). At the same time, the results showed good relationships between mercury emission fluxes and environmental parameters, such as solar radiation, temperature, humidity, mercury concentration of air, and so on. This indicated that environmental factors have a strong impact on mercury emission fluxes from soil.

**Key words:** mercury emission flux; soil; atmosphere; controlling factors; Lanmuchang Hg mine; Guizhou Province

**CLC number:** P595; X142

**Document code:** A