

分类号_____

密级_____

U D C _____

编号_____

中国科学院地球化学研究所

博士后研究工作报告

土地利用类型对喀斯特小流域汞关键再分配过程的影响研究

报告人： 夏吉成

合作导师： 冯新斌 研究员

工作起止日期： 2020年6月-2023年6月

报告提交日期： 2023年6月

中国科学院地球化学研究所

2023年6月

土地利用类型对喀斯特地区汞关键再分配过程的影响研究
Study on the influence of land use type on the key redistribution process
of mercury in Karst area

博士后姓名： 夏吉成
合作导师： 冯新斌 研究员
流动站（一级学科）名称：地质学
专业（二级学科）名称： 地球化学

研究工作起始时间：2020年6月24日
研究工作期满时间：2023年6月26日

中国科学院地球化学研究所
环境地球化学国家重点实验室

原创性声明

本人声明所呈交的博士后研究报告是在合作导师的指导下独立完成的。报告中取得的研究成果除加以标注的地方外，不包含其他人已经发表的研究成果，也不包含本人为获得其他学位而使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中进行了说明并表示谢意。本声明的法律后果由本人承担。

本人签字：

年 月 日

中国科学院博士后研究报告著作权使用声明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留和使用博士后研究报告的规定。中国科学院地球化学研究所有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非盈利目的的少量复制并允许该报告进入本所图书部被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究报告在解密后适用本规定。

本研究报告适用于： 保密 () 非保密 (√)

纸质版在 五 年解密后适用于本授权书

电子版在 五 年解密后适用于本授权书

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名：夏志成 日期：2023年6月26日

导师签名： 日期：2023年6月26日

摘 要

高汞的地质背景叠加集中连片的喀斯特地貌以及超负荷的农业耕作,可能危及到西南喀斯特地区作为长江和珠江中上游重要的生态安全屏障的功能。研究表明,植被对于陆地生态系统汞的生物地球化学循环起着重要的作用,然而,土地利用类型对喀斯特地区汞的关键再分配过程的影响机制尚不清楚。因此,本研究以典型喀斯特小流域及普定沙湾模拟试验场汞的关键再分配过程为研究对象,通过野外观测和实验室分析,采用同步辐射技术、新型动力学通量箱和汞同位素地球化学等技术手段,以揭示喀斯特地区土壤汞的迁移转化及其对地下水环境的影响,探究土地利用类型对土壤-大气界面汞交换过程的影响机制。在土壤堆积过程中,硫化汞作为汞矿石的主要矿物逐渐向其他矿物类型转变,汞的原生矿物在土壤中的缓慢转化可能对地下水污染具有重要影响。随着土壤深度的增加,有机结合态汞所占比例降低,离子态汞所占比例增加,研究区小流域地下水中超过80%的汞来自于土壤汞的输入。在高汞背景的喀斯特地区,土壤汞进入地下水的风险增加。不同土地利用条件下,不但地气汞交换通量存在显著差异,汞同位素的质量分馏也有所不同。在植被发育程度较低的土地利用类型,地气汞交换倾向于表现为向大气排放汞,较轻的汞同位素优先被还原而释放到大气中去。本研究不仅有助于加深对陆地生态系统汞的生物地球化学循环的认识,对于减小高汞背景喀斯特地区汞的无序流动和发展健康可持续的农业生产也有重要意义。

关键词: 高汞背景区; 土壤汞形态; 汞同位素; 地气汞交换; 土地利用类型

ABSTRACT

The high mercury (Hg) geological background superimposed on the concentrated and contiguous karst landforms and overloaded agricultural farming and other factors may endanger the function of the Southwest Karst region as an important ecological security barrier in the middle and upper reaches of the Yangtze River and the Pearl River. Studies have shown that vegetation plays an important role in the biogeochemical cycle of Hg in terrestrial ecosystems. However, the impact mechanism of land use types on the key redistribution process of Hg in karst areas is still unclear. Therefore, this study takes the key redistribution process of Hg in two typical karst catchments and Puding Shawan simulation test site as the research object. Through field observations and laboratory analysis, technical means such as synchrotron radiation technology, novel dynamic flux chamber and mercury isotope geochemistry are used to reveal the migration and transformation of soil mercury and its impact on groundwater environment in karst area, and explore the mechanism of land use types influence on the process of air-surface Hg⁰ exchange. In the process of soil accumulation, Hg sulfide, as the main mineral of mercury ore, gradually changes to other mineral types, and the slow transformation of Hg primary minerals in soil may have an important impact on groundwater pollution. With the increase of soil depth, the proportion of organically bound Hg decreased, and the proportion of ionic Hg increased. More than 80% of Hg in the groundwater of small watershed in the study area came from the input of soil Hg. In karst areas with high Hg background, there is an increased risk of soil mercury entering groundwater. Under different land use conditions, there are significant differences in the exchange fluxes and MDF of Hg isotopes. In the land use types with low vegetation development, the exchange of Hg between earth and air tends to be the emission of mercury into the atmosphere, and the lighter Hg isotopes are preferentially reduced and released into the atmosphere. This study not only helps to deepen the understanding of the biogeochemical cycle of Hg in terrestrial ecosystems, but also has important

significance for reducing the disorderly flow of Hg in karst areas with high Hg background and developing healthy and sustainable agricultural production.

Keywords: High Hg background area; Soil Hg speciation; Hg isotopes; Air-surface Hg⁰ exchange; Land use types

目录

摘 要	I
ABSTRACT	II
第一章 引言	1
1.1 研究背景及选题依据	1
1.2 研究现状分析	2
1.2.1 高汞的地质背景驱动了高强度汞的无序流动	2
1.2.2 土地利用类型对喀斯特生态系统汞再分配格局的潜在影响	3
1.2.3 关键技术为探究高汞背景喀斯特地区汞的生物地球化学循环带来新机遇	4
第二章 材料与方法	6
2.1 研究内容	6
2.2 研究目标	8
2.3 关键科学问题	8
2.4 技术路线	9
2.5 采样点分布	9
2.6 样品采集	10
2.6.1 穿透雨、空旷地降雨和径流采样	10
2.6.2 土壤-大气界面间汞交换	13
2.6.3 土壤及母岩采样	14
2.7 分析方法	14
2.7.1 汞含量的测定	14
2.7.2 化学提取态汞的测定	15
2.7.3 汞 L3 边 X 射线吸收近边结构光谱	15
2.7.4 汞同位素的测定	16
2.7.5 土壤有机质、酸碱度和阳离子交换量的测定	16
2.8 数据分析	17
第三章 喀斯特小流域土壤汞的迁移转化特征及其对地下水的潜在影响	18
3.1 剖面土壤中的汞	18
3.2 母岩中的汞	20
3.3 土壤汞库	20
3.4 土壤汞环境容量	21
3.5 土壤剖面汞的迁移和富集特征	22

3.6 土壤汞的赋存形态	25
3.6.1 分步提取的土壤汞形态	25
3.6.2 同步辐射技术分析土壤汞形态	27
3.7 喀斯特小流域水文过程中的汞同位素特征	30
3.8 土壤汞转化对喀斯特地下水安全的影响	32
第四章 土地利用类型对喀斯特小流域地表与大气汞交换过程的影响及其环境意义	33
4.1 喀斯特小流域不同土地利用条件下地表与大气汞交换通量	33
4.2 喀斯特小流域不同土地利用条件下地表与大气汞交换过程的同位素分馏	37
第五章 结论与展望	41
5.1 主要结论	41
5.2 问题与展望	42
参考文献:	43
附录	50
致谢	60
作者简介及博士后期间发表的学术论文与研究成果	62

第一章 引言

1.1 研究背景及选题依据

汞是毒性最强的重金属污染物之一，可通过大气进行全球性传输 (Barkay and Wagner-Dobler 2005; Driscoll et al. 2013; Hong et al. 2013)。为了控制和削减全球人为汞排放及含汞产品的使用，各国政府间多轮谈判后达成的具有法律约束力的《水俣公约》于2017年生效，国际社会控制全球汞污染的努力达到了前所未有的高度。深化对全球汞的生物地球化学循环科学规律的认识，是实现履约目标的重要前提和基础。

高汞背景的喀斯特生态系统在全球汞的生物地球化学循环中扮演独特的作用。我国西南喀斯特地区位于全球汞矿化带上，是我国汞矿资源最丰富的地区，也是我国“西南大面积低温成矿域”的一部分。贵州省是我国最主要的汞资源基地，汞储量达88万吨，约占全国总储量的78% (Qiu et al. 2009; Qiu et al. 2006; Wang et al. 2005)。此外，汞是大量出露的低温热液矿床的重要伴生元素，汞和其它矿产资源的开采冶炼向地表环境释放了大量的汞。由于较高汞的地球化学背景，我国西南喀斯特地区表层土壤(0-25厘米)和深层土壤(低于100厘米或c层)汞含量高于其它地区3-5倍 (Liu et al. 2019b; Nie et al. 2019)。高汞的地质背景驱动了高强度的土壤汞排放，研究表明，汞矿化带土壤是重要的大气汞源，其大气汞含量和土壤释放汞通量比非汞矿化带区域的高1-3个数量级 (Wang et al. 2005; Wang et al. 2007)。我国是世界上喀斯特地貌面积最大的国家，其中近一半的喀斯特地貌分布在我国西南地区，面积达 $6.2 \times 10^4 \text{ km}^2$ (Huang et al. 2008)。整体较高汞的地质背景叠加集中连片的喀斯特地貌以及超负荷的农业耕作等因素，可能危及到该区域作为长江和珠江中上游重要的生态安全屏障的功能。过度的农业耕作和采矿活动，加剧了汞向大气、水体和土壤环境的排放和扩散，严重影响了高汞背景喀斯特地区的环境质量与农产品安全。由于人类活动等因素的影响，自1990-2010年，我国西南喀斯特地区随水土侵蚀而流失的汞增加了84% (Liu et al. 2019a)。生态脆弱的喀斯特地貌叠加高汞地质背景，使得深化认识喀斯特生态系统汞的生物地球化学循环成为区域生态环境和健康农业可持续发展的迫切需求。

当前喀斯特地区主要的土地利用类型包括农田、撂荒地、草地、灌丛地和乔

木林地等。植被对于陆地生态系统汞的生物地球化学循环起着关键的作用。在全球尺度上，森林生态系统是全球大气汞的净汇，每年森林生态系统从大气吸收1180吨汞，植被分布是控制全球表层土壤汞空间分布的主要因素之一 (Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b; Wang et al. 2019a)。农业耕作对于陆地生态系统汞的生物地球化学循环具有强烈的扰动作用。一方面，施肥及秸秆还田等措施是农田土壤汞的源，另一方面，作物收获是土壤汞的汇，并因此给高汞背景地区的居民带来不可忽视的汞暴露健康风险 (Xia et al. 2021)。长久以来，我国西南喀斯特地区人地矛盾突出，耕地不足，进行了大规模的开垦，形成了大量的产量低且加剧水土流失的坡耕地 (张信宝 等, 2010)。随着我国城市化的发展，大量的农村人口进城务工，农村地区的耕地出现了不同程度的撂荒。加之绿色发展观念的深入人心，近年来喀斯特地区的植被覆盖呈现出增加的趋势。以贵州省为例，全省森林覆盖率从1998年的30%增加到2020年的60%。在土地利用方式发生历史性变革的背景下，本研究拟通过同步辐射技术、新型动力学通量箱和汞同位素地球化学手段，开展土地利用类型介导下的喀斯特小流域汞的关键再分配过程的研究，深入剖析不同土地利用类型条件下土壤汞的赋存形态和土壤-大气界面汞交换过程的主控因子；研究结果将对深化认识喀斯特生态系统汞的生物地球化学循环过程，减小高汞背景喀斯特地区汞的无序流动和发展健康可持续的农业生产具有重要的理论意义和实践意义。

1.2 研究现状分析

1.2.1 高汞的地质背景驱动了高强度汞的无序流动

汞因其高毒性和远距离传输能力而成为全球广泛关注的重金属污染物。汞污染的主要来源之一是汞矿的开采活动 (Bourdineaud et al. 2019; Fernández-Martínez et al. 2015; Opiso et al. 2018)。贵州作为我国汞矿资源基地，长时间和大规模的开采及冶炼活动，在为国家贡献了重要资源的同时，也给矿区周边的大气、水体、土壤、鱼类、畜禽及农作物等产生了深刻的影响。有的矿区，尽管关闭多年，汞高强度的无序流动依然还在继续，其附近大气汞浓度仍然高于其它地区的1-2个数量级 (Xia et al. 2020)，矿山废弃物对当地的水生生态系统和大气产生持续的影响 (Li et al. 2012; Yan et al. 2019)。在贵州的汞矿区，其土壤汞

含量为 5.1-790 mg kg⁻¹, 沉积物的总汞/甲基汞含量分别为 90-930 mg kg⁻¹ 和 3.0-20 μg kg⁻¹, 矿渣废弃物的汞含量高达 4400 mg kg⁻¹ (Qiu et al. 2005)。禽肉中的总汞/甲基汞含量分别为 7.9-3917.1 μg kg⁻¹(国家食品安全标准为 50 μg kg⁻¹)和 0.4-62.8 μg kg⁻¹ (Yin et al. 2017)。鱼肉中的总汞/甲基汞含量分别为 61-680 μg kg⁻¹ 和 24-98 μg kg⁻¹ (Qin et al. 2019)。摄食当地产出的农产品是高汞背景地区居民汞暴露的主要来源之一。对高汞背景地区的农作物调查结果表明, 农作物的汞含量为 2.4-1075 μg kg⁻¹ (Xia et al. 2020), 90%以上的农产品汞含量超出国家食品安全标准规定的限值。汞污染地区种植的农作物具有从土壤和大气中富集汞的能力 (Lima et al. 2019), 食用这类农作物会对人体健康产生不利影响 (Appleton et al. 2006; Chen et al. 2018; Liu. et al. 2019)。面对生态脆弱的喀斯特生态系统叠加高汞地质背景的双重压力, 深入剖析不同土地利用类型条件下土壤汞的赋存形态和土壤-大气界面汞交换过程的主控因子, 寻求减小汞无序流动的科学途径是为当务之急。

1.2.2 土地利用类型对喀斯特生态系统汞再分配格局的潜在影响

通过对特定生态系统小流域的综合观测, 可以准确描述汞的生物地球化学循环过程, 更好地了解全球和区域的汞循环 (Ma et al. 2016; Nelson et al. 2007; Yuan et al. 2019a; Yuan et al. 2019b)。近年来, 欧美研究人员尝试开展了一些森林小流域汞循环的研究工作。这些研究通过对森林生态系统大气降水、穿透雨和地表径流汞含量的长期观测, 粗略地计算了森林生态系统汞的输入和输出通量 (Larsen et al. 2008; Scherbatskoy et al. 1998; Schwesig and Matzner 2000b; St Louis et al. 2001)。结果显示, 大气向森林生态系统输入的汞绝大部分 (>80%) 被保留在森林土壤中, 证明了森林是一个重要的大气汞汇。我国研究人员也开展了一些森林小流域汞循环的研究, 得出了和国外类似的研究结果。比如 Wang et al. (2009) 对贵州雷公山和重庆铁杉坪的研究发现大气汞向森林生态系统净沉降通量介于 49-214 μg m⁻² yr⁻¹ 之间, 约占森林大气汞沉降通量的 41-74%。在土壤-地下渗流界面的汞交换过程中, 由于表层土壤富含对汞具有极强亲和性的有机质, 因此经表层土壤的过滤吸附后, 地下水中的汞含量相比地表水要低 2-7 倍 (Grigal 2002, 2003), 故地下渗流对汞的携带作用可以忽略。然而, 以上这些研究并未考虑或较大简化森林植被-大气界面及森林植被-土壤界面汞交换过程, 因此无法精确把

握汞在森林生态系统的迁移转化规律。而我国西南喀斯特地区正好处于环太平洋汞矿化带上，具有较高汞的地质背景，区域汞的生物地球化学循环更为活跃。因此，开展喀斯特地区农田-林地复合小流域中森林汞循环特征的研究对理解喀斯特生态系统汞的循环有重要的科学意义。对于高汞背景的农田，通过筛选原生的低积累汞的农作物，并基于地域特色构建污染区农业种植结构调整方案，避免在受汞污染的地区种植具有高汞积累能力的农作物，这将大幅减少农作物可食用部分中汞的净积累，同时保障农民的收入 (Xia et al. 2020)。调整农田土地利用方式在降低汞污染地区居民汞暴露的健康风险和发展农业生产的过程中起到了重要作用。

目前，土地利用类型对喀斯特生态系统汞再分配格局的影响机制还存在明显的不确定性，重点在于明确不同土地利用类型条件下的土壤汞赋存形态和土壤-大气界面汞交换过程的主控因子，以期为通过合理调整土地利用类型达到减小汞的无序流动提供科学依据。

1. 2. 3 关键技术为探究高汞背景喀斯特地区汞的生物地球化学循环带来新机遇

同步辐射光源具有高亮度、高准直和宽频谱等优异特性，基于同步辐射光源的X射线技术，在元素分析及物质原子或分子尺度的结构表征方面具有独特的优势 (Chen et al. 2019; Hu et al. 2020)。X射线吸收谱利用能量可调的X射线对目标原子所束缚的内层电子进行激发从而获得相应的谱图，这一技术通常需使用同步辐射设施以提供高强度且能量可调的X射线。X射线吸收谱可实现对样品中汞的形态进行原位分析，从而避免了样品前处理可能带来的汞形态转化和损失等问题。X射线吸收谱可分为X射线近边吸收谱(XANES)及X射线扩展精细结构谱(EXAFS)两部分。其中XANES包含物质的电子结构信息，通过与标准物质的比较，可获得吸收原子的价态及其配位原子等“指纹信息”，而通过EXAFS不需要获得晶体样品就可以得到键长与配位数等结构信息。因此，非常适合环境样品中汞的形态分析。研究表明，土壤中的二价汞会通过微生物还原作用、有机质还原作用、化学还原作用及甲基汞的光致还原作用而生成气态单质汞(Hg^0)，它是土壤向大气释放汞的主要形态(Slowey et al. 2005; R. Terzano et al. 2010)。

汞元素特有的“三维”同位素体系（质量分馏、奇数以及偶数汞同位素非质量分馏），为了解汞在多环境介质间的相互作用过程及其迁移转化规律提供了更加

准确和可靠的研究手段(冯新斌 等, 2013)。汞的生物地球化学过程中可能产生汞同位素的质量分馏 (MDF)与非质量分馏 (MIF) (Blum and Bergquist 2007; Blum et al. 2014b; Sonke and Blum 2013; Yin et al. 2014)。汞的光化学反应同时伴随着汞的质量分馏和非质量分馏,但无光的无机反应一般只产生汞同位素的质量分馏 (Blum et al. 2014a; Demers et al. 2013; Yin. et al. 2010)。汞同位素比值,如 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}$ 可用来识别特殊的环境地球化学过程 (Blum and Bergquist 2007; Blum et al. 2014a; Demers et al. 2013; Fu et al. 2010)。汞同位素为进一步认识汞在陆地系统的地球化学循环(如,汞的沉降、累积与再释放过程)提供了一个新的视角 (Demers et al. 2013; Jiskra et al. 2015)。植物叶片、雨水、土壤及基岩有着各自独特的汞同位素指纹特征 (Blum et al. 2014a; Yin. et al. 2010)。特别是通过汞的非质量分馏的指纹特征,能有效地识别不同方式的大气汞沉降与基岩风化过程 (Demers et al. 2013; Jiskra et al. 2015; Yin et al. 2013)。

同步辐射技术和汞同位素地球化学手段是当前汞环境地球化学研究领域的前沿技术,二者结合在本研究中的运用,为揭示土地利用类型对典型喀斯特小流域汞再分配的影响机制将起到关键性的技术支撑作用。

本研究着眼于脆弱的喀斯特生态系统与高汞的地质背景间的叠加效应,拟以贵州省回龙和陈旗两个典型的喀斯特农田-林地复合小流域及普定沙湾模拟试验场为研究区,开展土地利用类型介导下的喀斯特小流域汞的关键再分配过程的研究,深入剖析喀斯特小流域土壤汞的储库,形态及同位素组成特征对土地利用类型的响应机制,揭示不同土地利用类型下喀斯特小流域土壤-大气界面汞交换过程的主要驱动因子。研究结果将为深化认识喀斯特生态系统汞的生物地球化学循环过程,减小高汞背景喀斯特地区汞的无序流动和发展健康可持续的农业生产提供重要的科技支撑,选题具有科学前沿性和国家需求的紧迫性。本研究选取了农田-林地复合的喀斯特小流域这一极具代表性的研究平台,将同步辐射技术与汞同位素结合起来对喀斯特小流域土壤汞的赋存状态和土壤-大气界面汞交换过程对不同土地利用类型的响应进行研究,在研究思路与手段上有创新。

第二章 材料与方法

2.1 研究内容

研究拟以贵州省回龙和陈旗两个典型的喀斯特农田-林地复合小流域为研究区：一个高汞地质背景区(位于兴仁的回龙小流域)和一个相对低汞地质背景区(位于中科院普定喀斯特生态系统观测研究站的陈旗小流域)。回龙和陈旗两处小流域因其汇水域清晰，主要土地利用类型为农田-林地复合型，前人在相关区域开展的碳、氮等生源要素生物地球化学循环及水文方面的研究工作，积累了重要的基础资料，是研究不同土地利用类型对喀斯特小流域汞的关键再分配过程影响机制的理想场所。

考虑到喀斯特高度复杂的空间异质性，本研究还选取了普定沙湾的模拟试验场作为对比研究区。拟选取不同土地利用模拟试验场（以下简称试验场）作为研究区。试验场是用来模拟不同土地利用下边界、水文地质条件一定的实验设施(图 2.1)。试验场是由五个大小相同、钢混结构的池子组成，每个池子的规格为长 20m、宽 5m、高 3m。边界条件方面：为了模拟自然流域的隔水边界，每个池子的四周和底部除了由混凝土构成以外，还在表面涂抹了环氧树脂并铺设 HDPE 膜。含水介质方面：每个池子的内部填充 2.5m 厚的石灰岩作为喀斯特含水介质，该含水介质的空隙度约为 0.5。此外，除裸岩地外，每个池子的石灰岩碎石上部都铺设 0.5m 厚的石灰土。土地利用方面：1 号池中无土壤，也未种植植物，从而模拟喀斯特地区石漠化程度较高的裸岩地；2 号池中有土壤但未种植植物，用来模拟喀斯特地区植被退化严重的荒地；3 号池中每年种植玉米用来模拟耕地，所种植的玉米的生长季为 5 月到 8 月；4 号池中种植紫花苜蓿模拟喀斯特地区的草地；5 号池种植刺梨，用来模拟喀斯特地区的灌木地。



图 2.1 模拟试验场（胡运迪, 2019）

该试验场的水文地质条件清晰，可以极大地弥补喀斯特地区野外场地所带来的不确定性。前人在此开展的碳、氮等生源要素生物地球化学循环及水文方面的研究工作，积累了重要的基础资料，是研究不同土地利用对喀斯特地区地气汞交换过程影响机制的理想场地。

表 2.1 本研究的科学假设和相应研究内容

科学假设	研究内容
喀斯特地区土壤汞的累积过程对土地利用类型的响应可通过土壤汞的储库、赋存形态及同位素组成反映。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 根据农田、荒地和林地等土地利用类型设置样地。 2. 测定土壤汞含量、及有机质、酸碱度和阳离子交换量等基本参数，确定土壤性质。 3. 测定土壤汞的储库及同位素特征，结合化学提取和同步辐射技术，分析土壤汞的赋存形态，探讨其成因及潜在风险。
喀斯特地区土壤-大气界面汞的交换过程与土地利用类型相关。	<ol style="list-style-type: none"> 4. 测定不同土地利用类型下土壤-大气界面汞交换通量、交换过程中大气汞同位素组成变化及相关环境参数。 5. 结合野外和实验室数据进行统计分析，获得相关统计关系，明确土地利用类型介导下喀斯特小流域汞的再分配的主要影响因素。

(1) 明确小流域土壤汞的分布与赋存形态

通过对农田、荒地和林地表层土壤以及剖面土壤进行采样分析其汞含量，揭示土壤汞的空间分布特征和储库。进一步以分步浸提和同步辐射技术对土壤汞的形态进行分析，将两种方法得到的结果进行相互印证，以阐明不同土地利用类型条件下表层土壤汞的稳定性和剖面土壤汞的赋存形态及分布趋势。

(2) 揭示小流域土壤汞的来源及积累特征

将土壤汞的来源途径归纳为大气干湿沉降、生物质过程输入、人为活动输入和地质成因。通过对不同土地利用类型条件下的土壤汞同位素进行源解析，揭示小流域土壤汞的来源及积累特征。

(3) 土壤-大气界面汞交换通量及其汞同位素变化特征

本研究拟应用新型动力学通量箱法(Lin et al., 2012, Zhu et al., 2015)，测定两处小流域四个季节土壤-大气界面的汞交换通量及其汞同位素变化特征。结合土壤汞的赋存形态和环境因子，解析不同土地利用类型条件下的土壤-大气界面的汞交换过程的影响机制。

2.2 研究目标

本研究拟运用环境土壤学、生物地球化学和同位素地球化学的原理和方法，结合同步辐射技术、新型动力学通量箱和汞同位素手段，解析土壤汞的储库及赋存形态、土壤汞同位素的组成特征、土壤-大气界面汞交换通量及同位素组成变化，探讨喀斯特小流域土壤汞的赋存状态和土壤-大气界面汞交换过程对不同土地利用类型的响应，为通过合理调整土地利用类型实现减小高汞背景喀斯特地区汞的无序流动和发展健康可持续的农业生产提供科学依据。

2.3 关键科学问题

本研究拟解决如下两个关键科学问题：

(1)探究喀斯特地区土壤汞的迁移转化及其对地下水环境的影响。

(2)揭示不同土地利用类型下喀斯特小流域土壤-大气界面汞交换过程的主要驱动因子。

2.4 技术路线

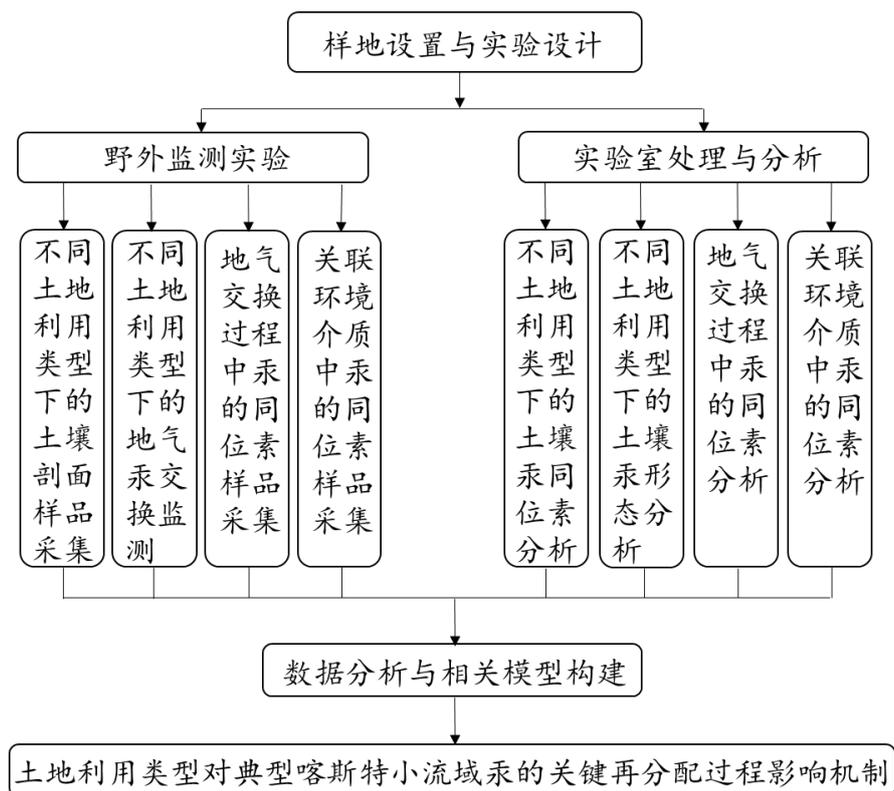


图 2.2 技术路线图

2.5 采样点分布

在回龙小流域根据地形，确定流域边界，建立径流场并绘制地形图，依据流域内山坡的阴面、阳面、不同海拔高度、不同植被分布情况（包括针叶林，阔叶林，荒地及农田）布置 7 个凋落物框、4 个采雨板、并设置 7 个土壤剖面采集点。确定流域地表及地下径流出口及大气总悬浮颗粒物的采样点。农作物的采样点主要兼顾采集所种植的不同农作物种类。采样点的分布如图 2.3 所示。在陈旗小流域布置采样点的方式参照回龙小流域的进行。

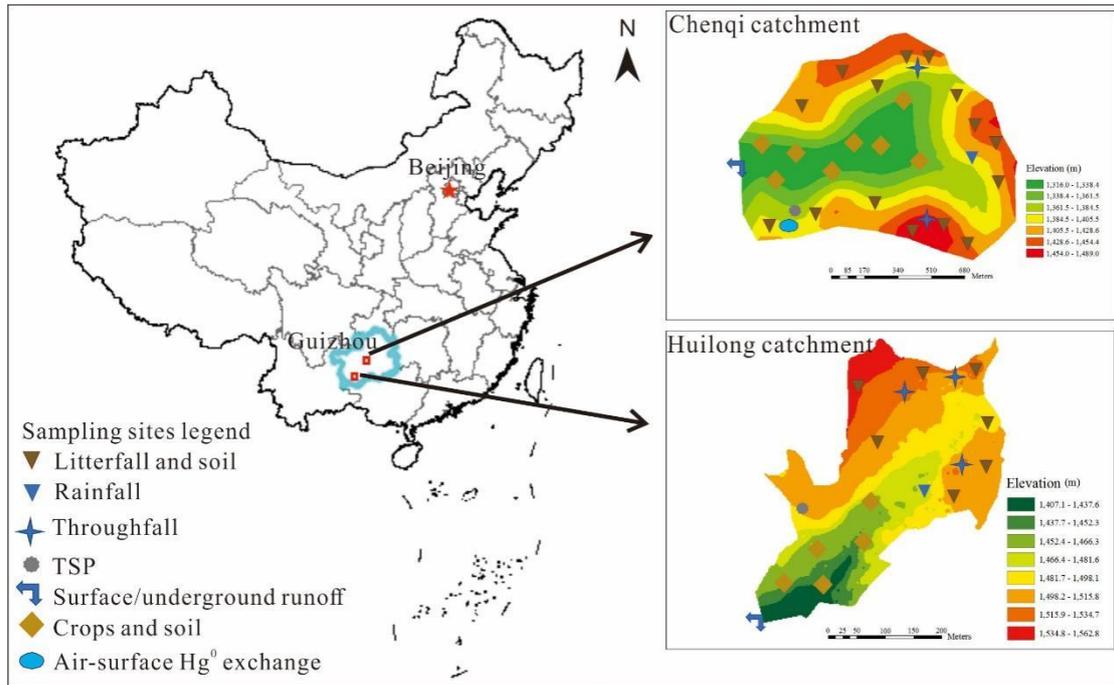


图 2.3 研究区域及采样点分布示意图

2.6 样品采集

2.6.1 穿透雨、空旷地降雨和径流采样

自 2018 年 1 月至 2019 年 12 月，在回龙小流域设置 3 个穿透雨采样点和 1 个空旷地降雨采样点；在陈旗小流域设置 2 个穿透雨采样点和 1 个空旷地降雨采样点，采样点分布见图 2.1 每个月份采集一场降雨。采雨板为不锈钢制作，面积 1.2 m^2 ，置于地上 0.5 m 处将其固定。采雨面用聚四氟乙烯（PTFE）贴膜覆盖，在非采样时间段，以塑料膜（PVC）遮盖雨板。采集雨水时，揭开塑料膜，清洗雨板上的聚四氟乙烯膜，用棕色硼硅玻璃瓶（容量 5 L ）收集雨水（图 2.4），采集完毕及时盖上塑料膜以保护雨板上的聚四氟乙烯膜和保持清洁。在一场降雨结束时，将收集到的雨水进行分装到两个 100 ml 的硼硅玻璃采样瓶中，一个不过滤的，加入 0.5% （v:v）的工艺超纯的盐酸（北华化工，中国）进行酸化，另一个经纤维素膜（孔径为 $0.45\text{-}\mu\text{m}$ ，直径 47 mm ，Dillipore®）过滤后以同样的方式酸化。对采集好的样品进行编号并做好记录。其中，收集一个批次水样（ $5\text{L}/$ 样品），用于汞同位素的测定。



图 2.4 采雨板实物图

地表径流在流域出口处汇聚，这是地表径流的流量监测和采样点。喀斯特地区的地下喀斯特洞穴发育充分。雨水通过地表裂缝渗透形成地下径流，流域出口地势较低的地方露出水头，这是地下径流的流量监测和采样点（图 2.5 和 2.6）。与采集雨水样品同期进行，方法类似，分别采集过滤和未过滤的径流水样各 100 ml，并加入 0.5% (v:v) 的工艺超纯的盐酸进行酸化。对采集好的样品进行编号并做好记录。

在野外空白采样过程中，超纯水替代水样作为空白样品。每批带三个空白样品。所有收集好的水样立刻装入双层密封袋中，运回实验室置于冰箱冷藏室(4°C)保存，并于一周之内完成后续的相关指标的测定。

用于测定汞同位素的水样，依次进行酸化(0.5% (v:v) 的工艺超纯的盐酸)，氧化(0.5%的 BrCl 溶液) 24 小时。将氧化好的水样转移至气泡瓶(图 2.7)。加入少量的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液去除多余的 BrCl，使黄色褪去，随后加入 20 ml 的 SnCl_2 溶液将二价汞还原为零价汞，以 2.5 L min^{-1} 的除汞零气吹扫，用氯化活性炭管捕集吹出来的汞，在气泡瓶的出气口接出一股气用 Tekran 2537 B 监测其汞浓度，待趋近于零时表明吹扫完毕，这一过程通常需要 1 个小时左右。捕集了汞的氯化活性炭，采用热解装置对汞进行脱除并以 5 ml 40% 的反王水 (v:v, $\text{HNO}_3:\text{HCl}$) 吸收。吸收液在进行汞同位素分析之前避光保存于 4°C 的冰箱里(Fu et al. 2014; Li et al. 2019)。试剂的配制详见阎海鱼 等 (2003)。



图 2.5 回龙小流域地表径流和地下径流出口



图 2.6 陈旗小流域地表径流和地下径流出口

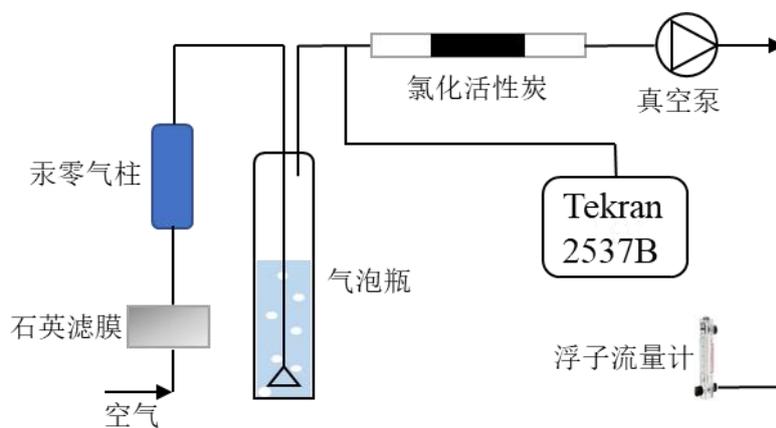


图 2.7 测汞同位素水样的预富集装置示意图

陈旗小流域的空旷地降雨量,地表和地下径流量的数据来自中国科学院普定喀斯特生态系统研究站。我们使用雨桶($\phi=200\text{ mm}$, TZZT 有限公司)测定了回龙小流域的空旷地降雨量和回龙及陈旗小流域的林地穿透雨降雨量(mm yr^{-1}),并使用的 1 号和 5 号规格的巴歇尔槽(格林有限公司)测定了回龙小流域地表和地下径流量(mm yr^{-1})。

2.6.2 土壤-大气界面间汞交换

使用新型动态通量箱(NDFC)方法在 2021 年夏季至 2022 年春季,分季度测定了沙湾试验场、陈旗和回龙小流域的土壤-大气间汞的交换通量(Lin et al. 2012; Yuan et al. 2019b; Zhu et al. 2015)。使用外径为 0.25 英寸的 PTFE 管将 NDFC 入口和出口连接到同步多端口采样系统(Tekran®1115 型),然后连接到自动环境空气分析仪(Tekran®2537 B 型)以测定环境空气和外排空气中的汞浓度(图 2.8)。汞通量计算如下:

$$F = \frac{Q}{S} \cdot (C_{out} - C_{in}) \quad (2.1)$$

其中 F 是土壤-大气间汞的交换通量($\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$); Q 是 NDFC 内部冲洗流量($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$); S 是 NDFC 通量箱面积(m^2); C_{out} 和 C_{in} 分别是 NDFC 出口和入口处的汞浓度。在这项工作中, S 等于 0.09 m^2 。正 F 表示从土壤到大气的汞排放,而负 F 表示从大气到土壤的汞沉积。太阳辐射(SR),气温和相对湿度(RH)等环境参数采用便携式气象站(精讯, RS485)与通量观测同步监测记录。



图 2.8 土壤-大气汞交换通量监测系统

2.6.3 土壤及母岩采样

流域表层土壤按照 50m 间距的网格进行采样，以土壤采样器采集表层 15 cm 的土壤，做好记录并登记 GPS 坐标。

土壤剖面采样点依据林地、农田不同土地利用类型，不同海拔等每个流域各采集 7 个点，从上至下分层依次以环刀（100 cm³）取样，除个别剖面外，采至基岩并取样（图 2.8）。

取好的样品装入样品袋编号，带回实验室，经 40°C 烘干，剖面土壤样品称重并记录，土壤样品剔除可见的植物及石子等杂物（母岩样品直接磨碎），磨碎 200 目筛后，分装记录用于进一步的化学分析。



图 2.9 表层土壤和剖面土壤采样

2.7 分析方法

2.7.1 汞含量的测定

使用测汞仪 DMA80（Milestone Ltd. 意大利）测定 TSP 滤膜，肥料，凋落物和农作物，土壤和母岩中的总汞含量，该方法的检测限为 0.5 pg。使用高精度天平（10⁻⁴ g）称量进样量。每 10 个样品中插入一次标准参考物质，回收率达到 93%-107%。以 GBW07405（GSS-4, 590±50 μg kg⁻¹）作为土壤汞标准参考物质，以 GBW10020（GSB-11, 150.25 μg kg⁻¹）作为植物汞标准参考物质。

用于同位素分析的岩石、土壤、大气颗粒物和植物以及氯化活性炭预富集的样品，以双温控管式马弗炉进行预富集，将热解释放出来的汞用 5 ml 40%的反王水（v:v, HNO₃:HCl）吸收液捕集(Fu et al. 2014; Sun et al. 2013; Wang et al. 2019b;

Yuan et al. 2019a)。吸收液与水样汞含量按照 USEAP 1631(US. Environmental Protection Agency, 2002) 的方法用测汞仪 Tekran 2500 (Tekran Ltd, CA)进行测定, 该方法的检测限为 0.2 ng L^{-1} 。利用标准参考物质 BCR-482 ($480 \pm 20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) 和 GSS-4 ($590 \pm 50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) 对前处理的方法回收率进行了检验, 分别为 $92.1 \pm 3.5\%$ ($n=6$)和 $94.5 \pm 4.7\%$ ($n=6$)。对比 DMA80 的分析结果, 岩石、土壤、大气颗粒物和植物的前处理回收率为 $96.5 \pm 8.6\%$ ($n=35$)。

2.7.2 化学提取态汞的测定

根据欧洲物质标准局提出的 BCR 连续提取法对部分土壤样品的汞进行形态提取。称取 1 g 左右土壤样品, 置于离心管中, 加入 40ml 0.11 mol L^{-1} 的 CH_3COOH (HAc), 于室温下震荡 16h, 4000rpm 转速离心, 取上清液过滤待测, 即为弱酸提取态 (F1)。残留物以 20ml 超纯水清洗离心, 留作第二步使用。在第一部的残留物中加入 40 ml 0.11 mol L^{-1} 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 并用 HNO_3 调节 pH 至 2, 于室温下震荡 16 h, 4000 rpm 转速离心, 取上清液过滤待测, 即为可还原态 (F2)。残留物以 20 ml 超纯水清洗离心, 留作第三步使用。在第二部的残留物中加入 10 ml 8.8 mol L^{-1} 的 H_2O_2 水浴 85°C 消解 1h; 再次加入 10 ml 8.8 mol L^{-1} 的 H_2O_2 水浴 85°C 消解 1 h; 随后加入 50 ml 1 mol L^{-1} 的 NH_4Ac , 并用 HNO_3 调节 pH 至 2 震荡 16h, 4000 rpm 转速离心, 取上清液过滤待测, 即为可氧化态 (F3)。以总汞含量减去形态 F1、F2 及 F3 之和即为残渣态 (F4)。

2.7.3 汞 L3 边 X 射线吸收近边结构光谱

称取约 0.1 g 过筛后的土壤或母岩样品, 放入专用的压片机中(FW-4、天光仪器、中国), 制成 $\Phi=1 \text{ cm}$ 的样品片。根据已有文献关于土壤和汞成分的报道(Han et al. 2020; Roberto Terzano et al. 2010; Yin et al. 2016), 本研究选取的参考化合物有朱砂 ($\alpha\text{-HgS}$), 黑辰砂 ($\beta\text{-HgS}$), 合成的有机结合态汞 ($\text{Hg}(\text{SR})_2$), 纳米 $\beta\text{-HgS}$, 以及离子态汞 (HgCl_2)。合成的有机结合态汞 ($\text{Hg}(\text{SR})_2$) 和纳米 $\beta\text{-HgS}$ 的合成方法详见(T Liu et al. 2019)。实验在北京同步辐射装置(BSRF)的 1W1B 线站进行, 基本实验参数为, 光束能量为 2.5 GeV , 电流为 250 mA , 能量分辨率为 $1\text{-}3 \times 10^4$ 。

2.7.4 汞同位素的测定

在测定汞同位素之前，将汞溶液稀释至 1 ng mL^{-1} 。BCR-482($480 \pm 20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，植物样品参考标准)、GSS-4 ($590 \pm 50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，土壤样品参考标准)和样品的预浓缩回收率均为 95%~105%。汞同位素组成由 Nu II 多接收等离子体质谱仪(Nu Instruments, UK)与气液分离系统 HGX-200 (Teledyne CETAC Technologies, USA)和脱溶雾化器 (CETAC Ardius) 组成的系统测定(Yin et al. 2010)。以 SnCl_2 (3%) 作为汞的还原剂，与汞标准样品或测试样品在线混合生成气态单质汞。仪器质量偏差校正使用内部标准 (NIST 997) 和外部标准样 (NIST 3133)。

汞同位素质量分馏用 δ (‰) 表示，相对于邻近测定的 NIST 3133 的表达式为：

$$\delta^{202}\text{Hg}(\text{‰}) = 1000 \times [({}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg}_{\text{sample}})/({}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg}_{\text{NISTSRM3133}}) - 1] \quad (2.2)$$

汞同位素非质量分馏用 Δ (‰) 表示，其表达式为：

$$\Delta^{199}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{199}\text{Hg} - 0.2520 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (2.3)$$

$$\Delta^{200}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{200}\text{Hg} - 0.5024 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (2.4)$$

$$\Delta^{201}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{201}\text{Hg} - 0.7520 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (2.5)$$

$$\Delta^{204}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{204}\text{Hg} - 1.4930 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (2.6)$$

每 10 个样品插入一个 UM-Almadén 溶液作为内标。为评估热解-预富集等前处理过程是否会导致明显的同位素偏差，测样期间多次测定参考标准物质 BCR-482 和 GSS-4。结果 UM-Almadén($\delta^{202}\text{Hg} = -0.53 \pm 0.05\text{‰}$ ， $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.01 \pm 0.03\text{‰}$ ， $\Delta^{201}\text{Hg} = -0.02 - 0.04\text{‰}$ ，(1 SD, n = 8)和 BCR-482 ($\delta^{202}\text{Hg} = -1.55 \pm 0.07\text{‰}$ ， $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.58 \pm 0.04\text{‰}$ ， $\Delta^{200}\text{Hg} = -0.01 \pm 0.03\text{‰}$ ， $\Delta^{201}\text{Hg} = -0.59 \pm 0.06\text{‰}$ ，1 SD, n = 6),和 GSS-4 ($\delta^{202}\text{Hg} = -1.69 \pm 0.07\text{‰}$ ， $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.36 \pm 0.05\text{‰}$ ， $\Delta^{201}\text{Hg} = -0.30 \pm 0.04\text{‰}$ ， $\Delta^{200}\text{Hg} = -0.01 \pm 0.03$ ，1 SD, n = 6)，与前人报道的结果一致，表明仪器精度与样品前处理方法均为可靠的(Blum. and Bergquist. 2007)。

2.7.5 土壤有机质、酸碱度和阳离子交换量的测定

以重铬酸钾容量法测定土壤有机质 (SOM) 含量(ISO 1998)。配制重铬酸钾溶液 (1.000 mol L^{-1}) 和硫酸亚铁标准溶液 (0.2 mol L^{-1})。称取干燥土样 $0.01 \sim 1.0 \text{ g}$ (有机质含量大于 3%称样量小于 0.5 g ，低于 1%可以加入 1 g ，含量高于 8%称样量小于 0.1 g)，加入 $180 \times 20 \text{ mm}$ 的比色管中，准确加入配置好的重铬酸钾

溶液 5 ml, 迅速加入浓硫酸 10 ml, 摇匀, 置入铁丝篮内, 立即将铁丝篮放入沸水中, 保持 15 分钟后取出, 将比色管中的反应物全部转入 250 ml 三角瓶中, 加水至 120 ml 左右, 加 3 滴邻菲罗啉指示剂, 用配置好的硫酸亚铁溶液滴定至转为红色为止。同时做三个以上空白。空白的制备: 在 800C 马弗炉中灼烧土样 2~3 个, 称样量 0.2 g。用灼烧过的土样代替样品做全程序空白试验, 其步骤与土样的测定相同。结果计算:

$$SOM (\%) = (V_0 - V) \times C_{FeSO_4} \times 0.003 \times 1.724 \times F \times 100 / W \quad (3.7)$$

式中: V_0 为空白试验消耗的 $FeSO_4$ 溶液体积 (ml); V 为样品测定时消耗的 $FeSO_4$ 溶液体积 (ml); C_{FeSO_4} 标准溶液的摩尔浓度; 0.003 为毫摩尔碳的重量 (g); 1.724 为有机碳换算为有机质的因数 (按土壤有机质平均含碳 58% 计算); F 为氧化校正系数, 根据土壤有机质含量而定, 当未校正之前的结果 $\leq 1\%$ 时为 1.25, $> 1\%$ 为 1.16; W 风干土壤样品的重量 (g)。

土壤 pH 值的测定。采用超纯水作浸提液(Xie et al. 2017), 浸提液与土壤的比例为 2.5:1。称取过 2 mm 筛孔的自然风干土 10.0 g (精确到 0.1 g) 置于 50mL 塑料离心管中, 加入 25 mL 超纯水, 在振荡器上振荡 10 min, 静置 30 min 后, 将校正好的 pH 计玻璃电极插入上层清夜中, 待读数稳定后记录待测溶液的 pH。

2.8 数据分析

数据的相关性分析、主成分分析以及多元线性回归分析是以 SPSS 24.0(IBM. US) 完成的。结构方程模型 (SEM) 是在 SPSS 24.0 和 AMOS 23.0 (IBM. US) 共同完成的。X 射线吸收谱的数据分析利用 Athena 0.9.26 (Bruce Ravel) 进行处理。绘图是用 Origin 9.0 (Origin Lab Corporation. US) 和 Adobe Illustrator cc 2018 (ASI, US) 完成的。

第三章 喀斯特小流域土壤汞的迁移转化特征及其对地下水的潜在影响

3.1 剖面土壤中的汞

土层是土体的一级结构，是土壤性质在垂直方向上的差异，并向水平方向延伸的层次单元（牟树森，青长乐. 1993.）。不同的土壤类型，分层也不一样。一般人为地分为 A、B 和 C 三个层，即表土层，心土层，底土层（图 3.1）。表土层又可分为耕作层和犁底层，也叫腐殖质—淋溶层，是熟化土壤的耕作层；在森林覆盖地区有枯枝落叶层。心土层也叫淀积层由承受表土淋溶下来的物质形成的。底土层也叫母质层，是土壤中不受耕作影响，保持母质特点的一层。

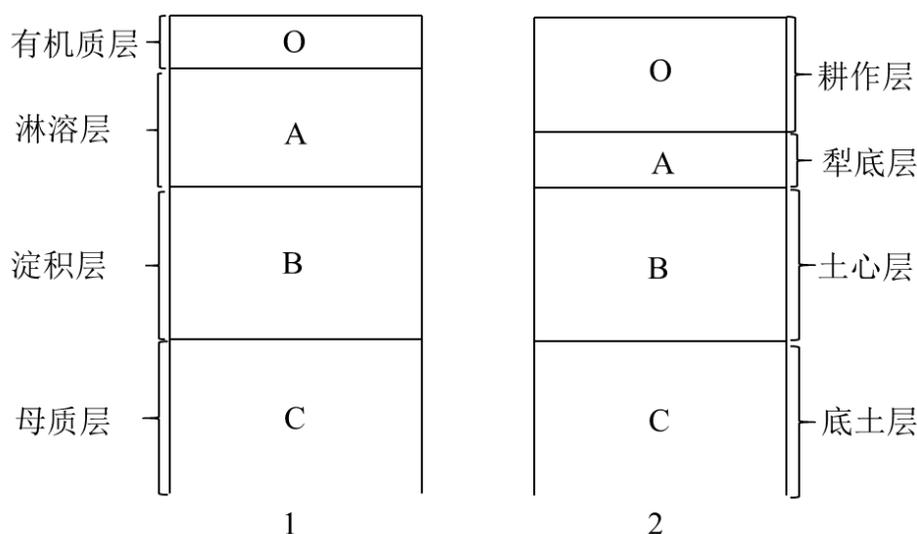


图 3.1 土壤剖面示意图（牟树森，青长乐. 1993.）1.林地土；2. 耕作土

回龙小流域农田和林地剖面土壤汞的含量分别为 $97.9 \pm 51.3 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 $20.0 \pm 4.9 \text{ mg kg}^{-1}$ （图 3.2）。剖面土壤中汞砷镉三种元素的含量由大到小的排列顺序为 $\text{Hg} > \text{As} > \text{Tl}$ ，与回龙小流域母岩中顺序一致。陈旗小流域农田和林地剖面土壤汞的含量分别为 $0.16 \pm 0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 $0.21 \pm 0.19 \text{ mg kg}^{-1}$ 。剖面土壤中汞砷镉三种元素的含量由大到小的排列顺序为 $\text{As} > \text{Tl} > \text{Hg}$ ，与陈旗小流域母岩中顺序一致。由此可见，剖面土壤的汞主要继承了其母岩汞的特征。

回龙小流域的农田剖面(a)中土壤汞的基本趋势是，在其耕作层（有机层）土壤汞的含量随土壤深度的减少而有轻微的增加，这可能是由于越接近表层的土壤

受农业耕作施肥等干扰越大,汞的输入越多;此外,由于该流域地处汞的矿化带,越接近地表的土壤受大气汞沉降的影响越大。由犁底层到土心层,土壤汞含量逐步升高,这可能是上层土壤部分汞由于淋溶迁移到了土心层。在底土层(风化层),土壤汞含量大幅度升高,这可能与靠近母质有关。回龙小流域的林地剖面(b)中土壤汞的基本趋势是,土壤汞含量自有机层到淋溶层大幅度降低,淋溶作用明显可能与土壤 pH 较低有关(4~5 之间),在淀积层土壤汞又得到了积累。陈旗小流域的农田剖面(c)中土壤汞的基本趋势是,耕作层上层土壤汞含量较高,其原因可能主要与农业耕作带来的汞的输入和大气汞的沉降有关。在耕作层下层到犁底层,部分易于溶解的汞经土壤渗流的作用向下迁移,随后在土心层被固定。底层的土壤汞含量变化不大,可能与陈旗小流域地处低汞地质背景区,无外源汞输入和人为活动影响。陈旗小流域的林地剖面(d)中土壤汞的基本趋势是,有机层土壤汞含量较高,主要受凋落物输入汞的影响。淋溶层土壤汞含量因淋溶作用而有所降低。在淀积层,土壤汞含量由于承接上层土壤汞的迁入而有所增加。

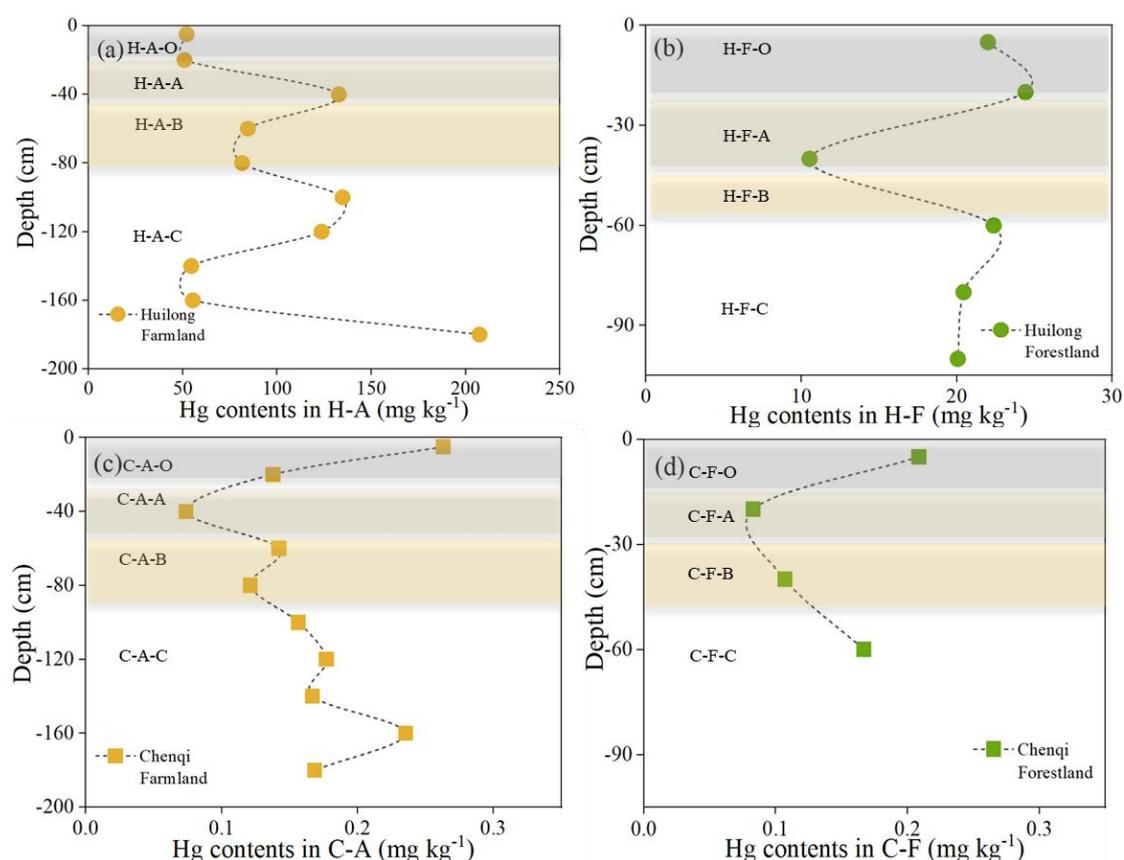


图 3.2 回龙和陈旗小流域剖面土壤汞的分布

H-A 和 H-F 分别代表回龙的农田剖面 and 林地剖面; C-A 和 C-F 分别代表陈旗的农田剖面 and 林地剖面。

3.2 母岩中的汞

回龙小流域地处滥木厂汞铊砷伴生矿化带,对该区域母岩样品部分主微量元素的化学分析结果如表 3.1 所示,汞、砷、铊、铝和铁的含量均高于陈旗小流域的,其中,回龙和陈旗小流域母岩样品中的汞含量相差 444 倍。母岩(成土母质)间汞含量的显著差异,是造成回龙和陈旗小流域水、土、大气和植被所构成的环境系统间汞的环境行为差异的主要原因。

表 3.1 回龙和陈旗小流域母岩中汞铊砷铝铁的含量

	汞 (mg kg ⁻¹)	Tl (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
HL (n=10)	97.7±51.3	25.3±12.4	56.3±16.8	23.1±4.6	4.0±1.4
CQ (n=10)	0.22±0.19	0.46±0.11	14.6±1.1	5.4±1.0	3.4±0.5

3.3 土壤汞库

土壤汞库是特定区域汞的主要储存形式,其体量的大小决定了区域汞环境的质量与风险。土壤汞库的计算公式如下:

$$Hg_{soil\ pool} = \sum (C_{soil} \times M_{soil}) \times 10^{-3} \quad (3.1)$$

式中: $Hg_{soil\ pool}$ 为土壤汞库 (g m⁻²), C_{soil} 为不同深度剖面土壤汞含量 (mg kg⁻³), M_{soil} 为不同深度单位面积剖面土壤质量 (kg m⁻²)。

对小流域地表 60 cm 的土壤汞库计算的结果表明,回龙小流域土壤汞库高达 44.4±4.2 g m⁻², 陈旗小流域土壤汞库为 0.17±0.02 g m⁻² (图 3.3)。通过对比不同地区的土壤汞库(表 3.2),可以发现,陈旗小流域的土壤汞库略高于雷公山和铁山坪的,基本处于同一数量级上。回龙小流域的土壤汞库远高于其它地区的,如此之高的土壤汞库将对局地大气、农作物及水体汞环境质量产生一系列的影响。进一步观测及评估土壤汞的迁移和释放当地居民具有重要的环境及健康意义。

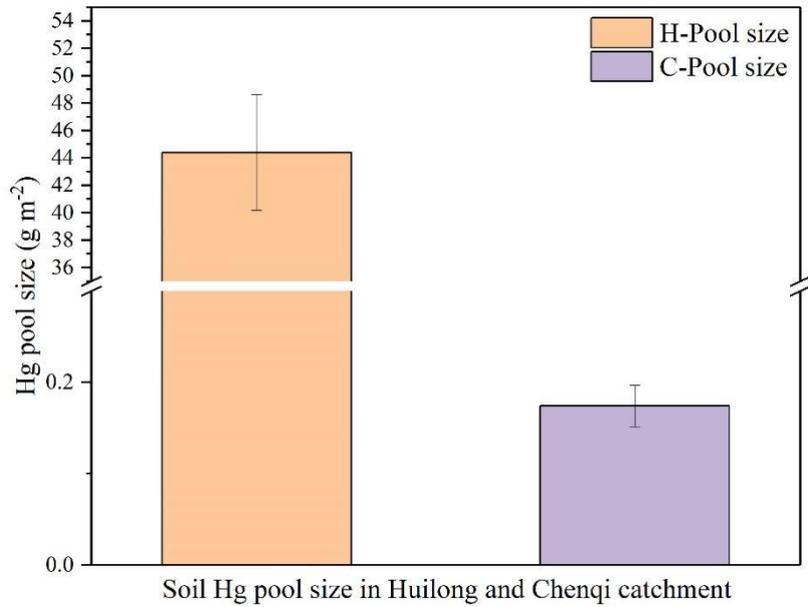


图 3.3 回龙和陈旗小流域土壤汞库

表 3.2 土壤汞库比较

研究区域	土壤深度 (cm)	汞库 (g m ⁻²)	参考文献
Marcell, 美国	0-50	0.0048	(Grigal et al. 2000)
Gårdsjon, 瑞典	0-60	0.028	(Munthe et al. 1995)
Steinkreuz, 德国	0-60	0.019	(Schwesig and Matzner 2000b)
Lehstenbach, 德国	0-60	0.089	(Schwesig and Matzner 2000b)
鹿冲关, 重庆	0-60	0.070	(Wang et al. 2009)
铁山坪, 重庆	0-60	0.120	(Wang et al. 2009)
雷公山, 贵州	0-60	0.109	(Wang et al. 2009)
回龙, 贵州	0-60	44.4	本研究
陈旗, 贵州	0-60	0.170	本研究

3.4 土壤汞环境容量

土壤环境容量是评价土壤质量的重要指标之一, 对于农田的安全利用和农产品的安全生产至关重要。

土壤汞环境容量计算公式为:

$$C_{s0} = M \cdot (C - C_B) \quad (3.2)$$

$$C_{st} = M \cdot (C - C_t) \quad (3.3)$$

式中：总环境容量 C_{s0} 为使用背景值计算所得汞的环境容量 (kg ha^{-1})， C_{st} 为汞的现存环境容量 (kg ha^{-1})。M 是每公顷土地耕作层的重量，取值为 $2.25 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1}$ ；C 为土壤汞的风险基准值 (mg kg^{-1})； C_t 为土壤汞含量的平均值 (mg kg^{-1})； C_B 为土壤汞的背景值 (mg kg^{-1}) (中国环境监测总站，1990)。

结果显示 (图 3.4)，回龙小流域耕作层土壤汞的总环境容量为 3.8 kg ha^{-1} ，现存环境容量为 $-97.3 \pm 13.4 \text{ kg ha}^{-1}$ ，陈旗小流域耕作层土壤汞的总环境容量为 5.1 kg ha^{-1} ，现存环境容量为 $5.0 \pm 0.9 \text{ kg ha}^{-1}$ 。回龙小流域耕作层土壤汞的现存环境容量为负值，表明其用作农业生产的风险相当高。

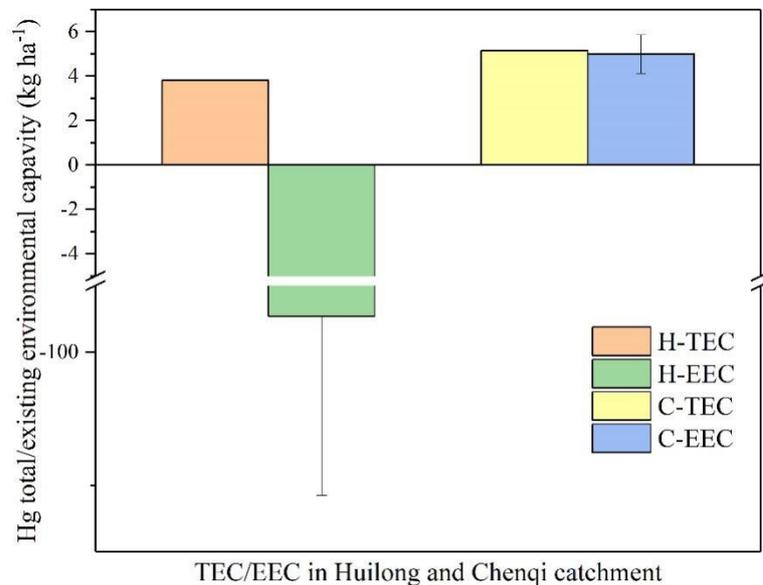


图 3.4 回龙和陈旗小流域土壤耕作层汞环境容量

H-TEC 和 H-EEC 分别表示回龙小流域土壤耕作层汞的总环境容量和现存环境容量；C-TEC 和 C-EEC 分别表示陈旗小流域土壤耕作层汞的总环境容量和现存环境容量。

3.5 土壤剖面汞的迁移和富集特征

迁移系数 (Transfer factor) 可以用来描述剖面土壤中汞相对于母岩的迁移和富集特征。其计算公式为：

$$TF = \frac{C_{S-Hg}}{C_{S-Zr}} \times \frac{C_{R-Zr}}{C_{R-Hg}} - 1 \quad (3.4)$$

式中： C_{S-Hg} ， C_{S-Zr} ， C_{R-Hg} ， C_{R-Zr} 分别为土壤中的汞含量、锆含量以及母岩中的汞含量和锆含量，锆因其不活动性，作为参比元素。TF>0 时，表明采样点在成土过

程中，汞发生了富集； $TF < 0$ 时，表明采样点的汞发生了亏损。

本文利用迁移系数讨论了回龙和陈旗小流域农田剖面 and 林地剖面汞的迁移和富集特征。由图 3.5 可以看出，在回龙小流域的农田土壤剖面（图 3.5a），0~80 cm 和 -130~-180 cm 两个阶段汞的迁移系数为 0 到 -0.9 之间，表明这些深度的土壤汞处于相对亏损的状态，其主要原因可能是土壤的浅层和深层的渗流对土壤汞具有淋溶作用，考虑到回龙小流域的土壤总体偏酸性（pH: 4~6），淋溶的效果更加明显(Abu-Dieyeh et al. 2019; Du et al. 2014)。此外，表层土壤汞的亏损还可能有土壤-大气界面间界面汞交换的影响，由于此地汞的地质背景高达数百 mg kg^{-1} ，因此，土壤-大气界面间界面汞交换总体表现为土壤汞的净释放(Qiu et al. 2006; Wang et al. 2005)，亦将造成土壤汞的流失。在土壤剖面的中部，-80~-130 cm 之间，土壤汞的迁移系数在 0 到 -0.9 之间，表明这些深度的土壤汞处于相对富集的状态，其主要原因可能是承接了来自于上层土壤纵向的淋溶而来的汞并沉积保留了下来。对于回龙小流域的林地土壤剖面（图 3.5b），土壤汞整体表现为相对亏损的状态，其迁移系数为 0 到 -0.75 之间。在有机层，0~-20 cm 之间，亏损程度相对较弱，其主要原因可能是来自于凋落物降解释放的汞对土壤汞起到了补充的作用。亏损程度较大的 -40~-60 cm 之间，应是发生了强烈的淋溶作用而未得到有效的补充。在越接近母岩的深度汞的亏损渐小，其原因可能是在越接近母岩的风化层和半风化层更多地保留了来自于母岩的汞。

在陈旗小流域的农田土壤剖面（图 3.5c），土壤汞整体表现为不同程度的富集，其迁移系数在 0 到 1.5 之间。其主要原因可能是农田区域地处整个流域地势较低的位置，不断地在承接和积累来自于较高地势和较陡坡度区域的随地表径流或水土侵蚀输送而来的汞。表层土壤汞相对更高的富集可能与大气沉降输入和明显的农耕输入有关。在土壤剖面的淀积层，-30~-60 cm 之间，土壤汞的迁移系数显著上升，高达 1.6，表明这些深度的土壤汞处于高度富集的状态，其主要原因可能是承接了来自于上层土壤纵向淋溶而来的汞并沉积保留了下来(Santos-Frances et al. 2011; Teršič et al. 2014)。对于陈旗小流域的林地土壤剖面(图 3.5d)，土壤汞整体表现为相对亏损的状态，其迁移系数为 0 到 -0.7 之间。在有机层，0~-20 cm 之间，亏损程度相对较弱，其主要原因可能是来自于凋落物降解释放的汞对土壤汞起到了补充的作用(Rea et al. 1996; Silva-Filho et al. 2006)。亏损

程度较大的-20~40 cm 之间，应是发生了强烈的淋溶作用而未得到有效的补充。在越接近母岩的深度汞的亏损渐小，其原因可能是在越接近母岩的风化层和半风化层更多地保留了来自于母岩的汞。

总的来看，位于流域洼地的农田土层较厚，接近 2 米深，其深层土壤的汞因母岩风化贡献、土壤渗流淋溶等因素的叠加作用，而表现出不同程度的亏损或富集，土壤的 pH 可能扮演较为重要的作用，回龙土壤的 pH 介于 4.33~6.66 之间，陈旗土壤的 pH 介于 6.93~7.60，更低的 pH 将增强淋溶作用。山坡地带的林地土层厚度较薄，低于 1 米，可能由于喀斯特地区土壤侵蚀突出和坡度较大的共同作用，地表径流和土壤内部渗流对土壤汞的淋溶作用造成汞的迁出，进而整体呈现出亏损的状态。而在其有机层，亏损收窄可能与凋落物降解释放的汞对土壤汞进行了补充有关。

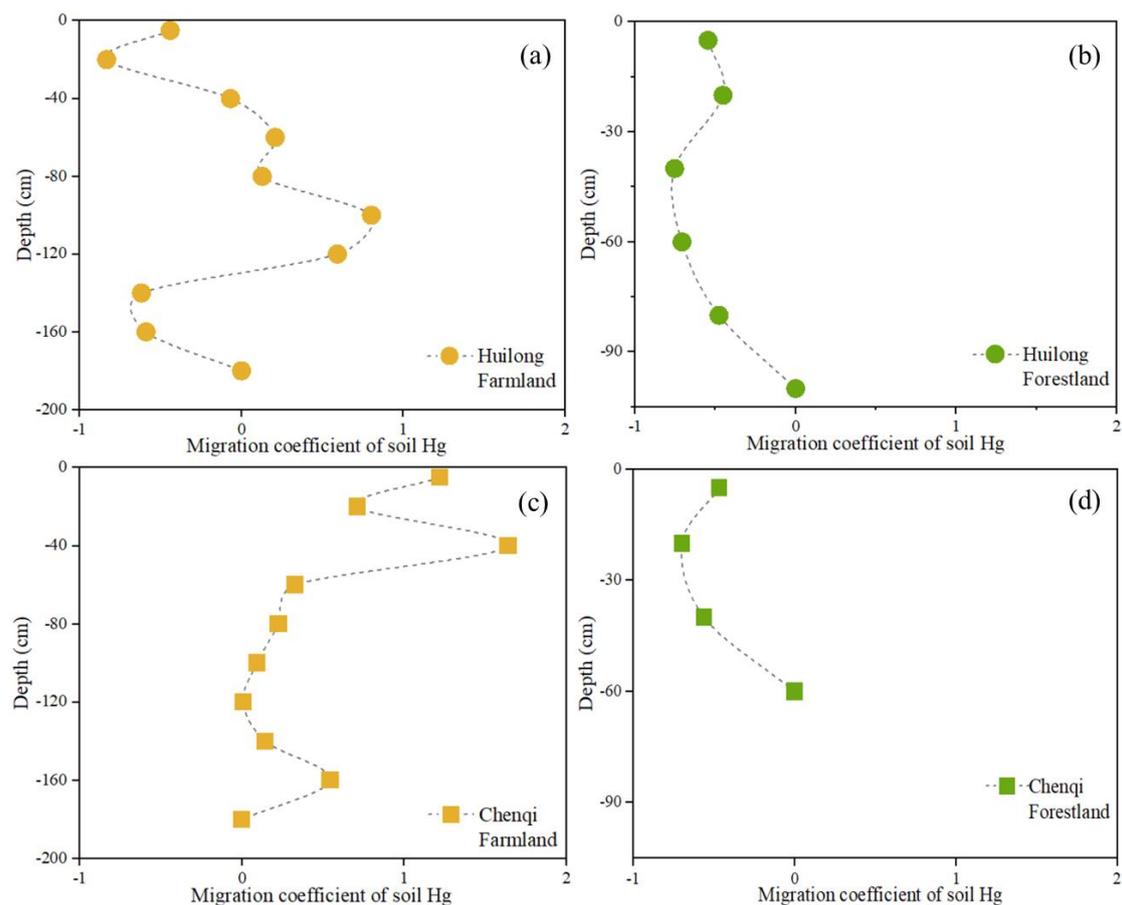


图 3.5 回龙和陈旗剖面土壤汞的迁移系数

a 和 b 分别表示回龙小流域的农田剖面 and 林地剖面；c 和 d 分别表示陈旗小流域的农田剖面 and 林地剖面。

3.6 土壤汞的赋存形态

明确喀斯特地区土壤汞的赋存形态,有助于判定土壤汞的环境风险和确定其主控因子。传统的化学提取方法在研究土壤汞的有效态方面得到了广泛的应用。常用的有 Stover 法, Tessier 法和 BCR 法等(Alan and Kara 2019; Huang et al. 2016),其提取形态步骤从 3~7 步不等,总体来看,这些提取方法的结果均显示,土壤有效态的汞占比最小,潜在有效态的汞次之,惰性态(残渣态)的汞占比最大。除了 BCR 法,其它提取方法并无标准参考物质,与此同时,具体实验的条件,环境参数均可能对实验的结果产生影响,如提取时的温度,震荡的频率和时长,离心的转速与时长等,增加了实验结果的不确定性。同步辐射技术在环境科学领域的应用取得了长足的进步,其重要的功能之一是定性和定量分析环境样品中特定元素的形态及组成(Chen et al. 2019; Hu et al. 2020),为本研究中土壤含汞矿物的定性及定量分析提供了可能。为此,本研究将 BCR 法和汞 L₃ 边 x 射线吸收近边结构光谱分析联用,探讨土壤汞的形态,影响因素及可能的环境风险。

3.6.1 分步提取的土壤汞形态

从化学提取的结果来看(图 3.6),弱酸提取态的汞占总汞比例低于 0.7%,可还原态的汞占比不超过 3%,回龙小流域农田剖面土壤可氧化态的汞占比介于 36%-65%之间,残渣态的汞占比介于 32%~60%之间;回龙小流域林地剖面土壤可氧化态的汞占比介于 52%~77%之间,残渣态的汞占比介于 23%~45%之间。

在农田剖面土壤中,从耕作层(H-A-O),到犁底层(H-A-A),再到母质层(H-A-B),弱酸提取态的汞,可还原态的汞和残渣态的汞所占总汞的比例呈现出逐层增加的趋势,而有机结合态的汞则是逐层减少的趋势。在林地剖面土壤中,从有机质层(H-F-O),到淋溶层(H-F-A)弱酸提取态的汞,可还原态的汞和残渣态的汞所占总汞的比例呈现出逐层增加的趋势,而有机结合态的汞则是逐层减少的趋势。农田耕作层 H-A-O),犁底层(H-A-A),母质层(H-A-B)的土壤有机质(SOM)呈现出下降的趋势,依次为 64.5 g kg⁻¹, 60.9 g kg⁻¹ 和 36.5 g kg⁻¹, SOM 显著地影响着土壤汞形态的赋存形态(Gruba et al. 2019; Zheng et al. 2016)。阳离子交换量(CEC)则呈现出较弱的增加的趋势,依次为 12.4 cmol kg⁻¹, 13.6 cmol kg⁻¹ 和 14.8 cmol kg⁻¹;从有机质层(H-F-O),到淋溶层(H-F-A)呈现出下降的趋势,依次为 96.5 g kg⁻¹ 和 41.2 g kg⁻¹, 阳离子交换量(CEC)则呈现出较

弱的增加的趋势，依次为 $12.1 \text{ cmol kg}^{-1}$ 和 $14.0 \text{ cmol kg}^{-1}$ ，CEC 对土壤生物有效态的汞有一定的促进作用(Marrugo-Negrete et al. 2020; O'Connor et al. 2019)。

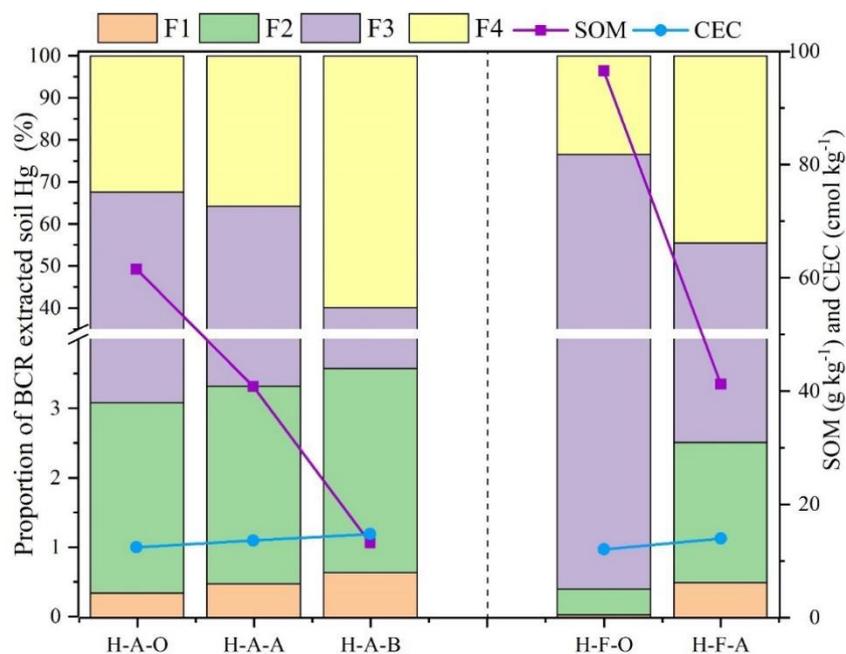


图 3.6 回龙小流域农田和林地剖面土壤汞的 BCR 提取态与 SOM 和 CEC 的分布
H-A-O、H-A-A 和 H-A-B 分别表示回龙小流域农田土壤剖面的耕作层、淋溶层和风化层；
H-F-O 和 H-F-A 表示回龙小流域林地土壤剖面的有机质层和淋溶层。

在回龙小流域农田土壤剖面中，水提汞的含量和比例从 H-A-O 增加到 H-A-A，再减少到 H-A-B，而在同一流域林地土壤剖面中，从 H-A-O 增加到 H-A-A(图 3.7 a)。在陈起农田土壤剖面(图 3.7 b)中，水提汞的含量和比例由 C-A-O 向 C-A-A 增加，由 C-A-B 减少。在林地土壤剖面中，水提汞的含量由 C-F-O 向 C-F-B 递减，水提汞的比例先增大后减小。4 个剖面具有明显的相似性，浸出水 Hg 在淋溶层中呈明显的上升趋势。在以前的研究中也报告了类似的现象。这是因为土壤中大多数可溶性汞以非反应性复合物结合的形式存在，并且汞极有可能与可溶性腐殖质结合 (Teršič et al. 2014)。也有人提出，含有纳米汞的颗粒或胶体可能在浸出过程中释放出来 (Gray et al. 2004)。

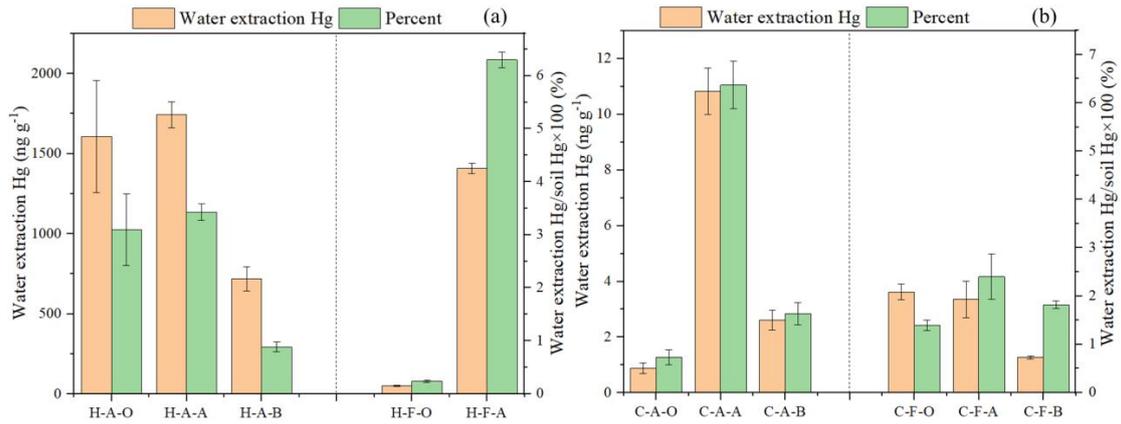


图 3.7 两流域农田和林地土壤剖面中水分提取土壤汞的分布及其占总汞的百分比

H-A-O、H-A-A 和 H-A-B (C-A-O、C-A-A 和 C-A-B)分别代表回龙(陈旗)流域农田土壤剖面的耕层、淋溶层和沉积层;H-F-O 和 H-F-A (C-F-O 和 C-F-A)分别代表回龙(陈旗)流域林地土壤剖面的有机质层和淋滤层。C-F-B 为陈旗小流域森林土壤剖面沉积层。

3.6.2 同步辐射技术分析的土壤汞形态

从同步辐射近边吸收谱的分析结果来看（图 3.8），在农田剖面土壤中，从耕作层（H-A-O），到犁底层（H-A-A），再到母质层（H-A-B），有机结合态的汞（ $\text{Hg}(\text{SR})_2$ ）的占比呈现出下降的趋势，依次为 45.45%，23.51%和 20.24%，与 BCR 提取的有机结合态汞的变化趋势相似。耕作层土壤有机结合态的汞占比最高，可能主要与长期的农业耕作活动，秸秆回田，施肥尤其是农家肥的施用有关。在回龙小流域，玉米秸秆和薏米秸秆的产量高达 20250 和 6750 $\text{kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ，汞含量为 $0.32 \pm 0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 $0.15 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ （夏吉成, 2020）。一部分秸秆以直接回田的方式自然降解回到土壤里，剩下的秸秆通常会被农民回收用作牲畜的饲料，所产生的农家肥又被施用在农田里。在此过程，耕作层土壤肥力得到改善的同时，土壤中有机结合态汞的含量始终保持在较高的水平。有机结合态的汞具有潜在生物有效性，尤其在土壤整体偏酸性的情况下，一方面将增大农作物吸收更多的土壤汞的可能性，加大当地居民摄食农产品导致的汞暴露的风险，另一方面，也将增加向离子态汞转变的可能性，进而在土壤淋溶作用下，造成上层土壤汞的向下迁移。离子态的汞（Ionic Hg）占比逐层升高，依次为 4.30%，6.99%和 10.62%，与 BCR 提取的弱酸提取态汞和可还原态汞的变化趋势相似，可能与土壤的 pH、SOM 和 CEC 有关。总体偏酸性的土壤，淋溶效果突出，淋溶出的离子态汞在自上而下的迁移过程中不断得到累加，因而呈现出越往下越高的趋势。由图 3.8 可

知，如前所述，在土壤剖面由浅到深的方向上，有机质含量呈下降的趋势，能够被有机质结合而固定下来的离子态汞减少，呈游离态的土壤汞也就增多了。如图 3.6 所示，土壤 CEC 的含量随土壤剖面深度增加呈现出较弱的增大的趋势，其对土壤离子态的汞可能存在一定的促进作用，CEC 是土壤胶体吸附阳离子的能力的指标，是土壤缓冲能力的主要来源，其逐步增强的趋势里，意味着其对汞的更强的缓冲能力，加之高汞的土壤背景和强烈地土壤淋溶，使得离子态汞的占比增加，同时增加了土壤汞向下迁移，进而污染地下水的风险。 α -HgS（朱砂）的占比呈现出上升的趋势，依次为 8.47%，9.42%和 20.94%， α -HgS（朱砂）是天然汞矿石中的主要成分，随着成土过程中物理、化学和生物风化作用的影响而向汞的其它形态转变(Gómez-Armesto et al. 2020; Wu et al. 2017)，越接近地表的土壤所受到的风化作用越强，更多的原生矿物被破坏，因而留下的 α -HgS（朱砂）减少。耕作层（H-A-O）和犁底层（H-A-A）的 β -HgS（黑辰砂）的占比分别为 14.05%和 9.42%，nano β -HgS（纳米硫化汞）的占比分别为 27.69%和 50.66%，造成这一相反的趋势，可能的因素之一是 nano β -HgS 可能向 β -HgS 进行转变。Nano β -HgS 是无定形的硫化汞，在风化成土过程中，尤其是受人为耕作强烈扰动的耕作层，使得其倾向于转变为更加稳定的 β -HgS。

在林地剖面中，从有机质层（H-F-O）到淋溶层（H-F-A）有机结合态的汞（ $\text{Hg}(\text{SR})_2$ ）的占比呈现出较弱的下降，依次为 38.53%和 34.57%，主要原因可能是林地的表层土壤有机层在不断地积累由凋落物降解而释放的汞，同时，土壤有机质也得到不断地更新。回龙小流域凋落物的汞含量为 $0.28 \pm 0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ ，凋落物的年产量达 $5270 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ (Xia et al. 2021)，凋落物降解过程中的大部分汞将归入土壤中，因此表层土壤中有机结合态的汞得以维持在相对较高的水平。离子态的汞（Ionic Hg）占比升高明显，依次为 6.57%和 18.94%，除了可能与农田剖面土壤的相似的 pH、SOM 和 CEC 因素外，还可能与林地土壤的湿度较大有关。林地土壤在保持水分方面相比邻近非林地土壤具有天然的优势，冠层减小了太阳辐射的强度，林内温度也相对较低，土壤水分的蒸发相对较弱，土壤湿度较大，为更强烈的淋溶创造了条件。与农田土壤剖面土壤不同的是，林地土壤剖面由表及里的方向上， α -HgS（朱砂）的占比先大幅减小在大幅增加。其大幅减小的原因可能是在土壤表层，几乎没有农田耕作层土壤经年累月所受到的强烈的人为活

动的干扰，加之林地最表层的为枯枝落叶层，在其 OE 层保留较多的母岩原生矿物 α -HgS（朱砂）的组分；在 A 层，土壤内部较高的含水率加剧了土壤淋溶，加之发达的植物根系强化了土壤风化淋溶的效果，因而该层位的原生矿物 α -HgS 被强烈地风化淋溶而转变为其它形态的次生矿物。在母质层（H-F-C），由于其风化程度小，依旧保留了极大比例的原生矿物 α -HgS（朱砂），占比 83.48%， β -HgS（黑辰砂）的占比为 16.52%。

总的来看，阳离子交换量（CEC）对弱酸提取态和可还原态的汞有促进作用，土壤有机质（SOM）与可氧化态的汞关联密切。在成土过程中，汞矿石主要的原生矿物 α -HgS 逐渐向其它矿物类型转变。随着土壤深度增加有机结合态的 $\text{Hg}(\text{SR})_2$ 的占比减小，离子态的汞则有增加的趋势。需格外引起注意的是，离子态的汞随土壤深度增加而增加的趋势暗示了在高汞背景的喀斯特地区，土壤汞进入地下水的风险在增加。因此，对于此类区域的土壤汞污染的治理与修复，不能只着重于其表，应该对可能的向地下水迁移的汞予以必要的监测并给出相应的应对方案。

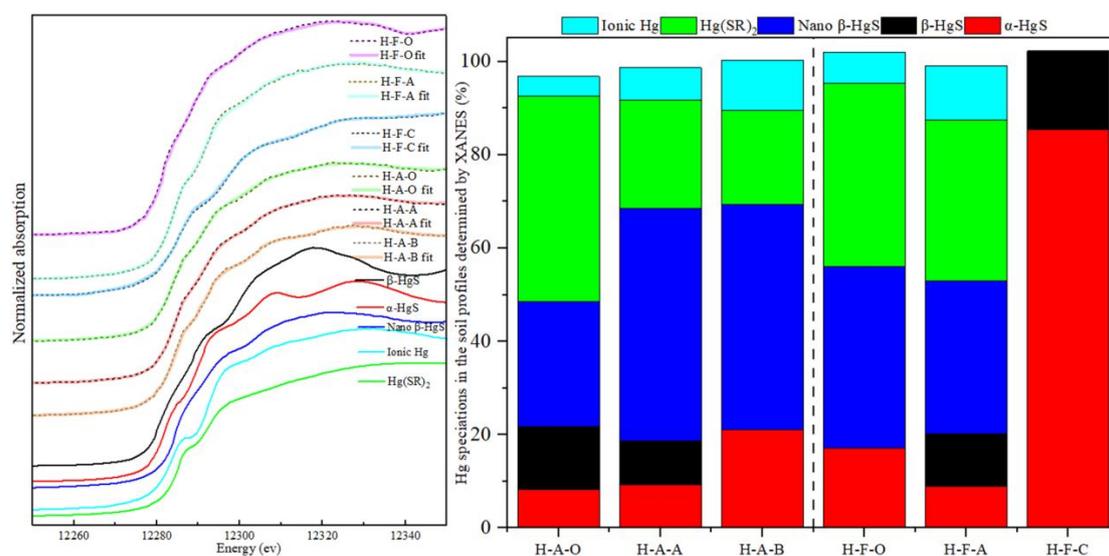


图 3.8 回龙小流域农田和林地剖面土壤汞的 XANS 分析

H-A-O、H-A-A 和 H-A-B 分别表示田土壤剖面的耕作层、淋溶层和风化层；H-F-O、H-F-A 和 H-F-C 表示林地土壤剖面的有机质层、淋溶层和母质层。

3.7 喀斯特小流域水文过程中的汞同位素特征

回龙空旷地降雨的汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-1.00\pm 0.61\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.48\pm 0.19\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.13\pm 0.05\text{‰}$ ($n=8$)，穿透雨的汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-1.77\pm 0.47\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.06\pm 0.11\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.02\pm 0.03\text{‰}$ ($n=8$) (图 3.9a)。陈旗空旷地降雨的汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.42\pm 0.14\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.29\pm 0.17\text{‰}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.12\pm 0.03\text{‰}$ ($n=5$)，穿透雨的汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-1.44\pm 0.60\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.07\pm 0.16\text{‰}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.07\pm 0.04\text{‰}$ ($n=11$) (图 3.9b)。全球背景区降雨汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.57\pm 0.48\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.44\pm 0.23\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.25\pm 0.19\text{‰}$ (Chen et al. 2012; Demers et al. 2013; Donovan et al. 2013)。陈旗小流域汞同位素的 MDF 略微偏负，MIF 显著负约 0.2‰，这可能是由于陈旗小流域降水中汞浓度(7.9 ~ 26.0 ng L⁻¹)显著高于全球背景区森林降水(5.9 ~ 19.0 ng L⁻¹) (Schwesig and Matzner 2000a; Xia et al. 2021)。陈旗小流域观测到的偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、接近 0 的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 汞同位素特征反映了人为汞源的影响 (Blum et al. 2014b; Kwon et al. 2020; Tsui et al. 2020)。此外，由于雨水冲刷了叶片和树干表面吸附的颗粒汞，部分汞同位素特征继承自植被冠层。植被冠层汞同位素特征为偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ，接近于 0 的 $\Delta^{200}\text{Hg}$ (Demers et al. 2013; Yu et al. 2016)。总之，森林土壤接受湿沉降来源中，不具有特征性的偏正的 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 信号，且特征性的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的信号也被进一步稀释，这对于示踪喀斯特地区水文过程汞循环过程具有重要的指示性意义。

回龙小流域剖面土壤汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.29\pm 0.24\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.01\pm 0.06\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.02\pm 0.03\text{‰}$ ($n=11$) (图 3.9 a, c)，陈旗小流域剖面土壤汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-1.34\pm 0.34\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.02\pm 0.06\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=-0.02\pm 0.02\text{‰}$ ($n=7$) (图 3.9 b,d)。回龙小流域基岩汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.79\pm 0.23\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.05\pm 0.05\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.01\pm 0.03\text{‰}$ ($n=3$)，陈旗小流域基岩汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.83\pm 0.05\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.17\pm 0.07\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.04\pm 0.01\text{‰}$ ($n=2$)。与全球其它区域基岩相比，全球报道的基岩中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 通常偏负， $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 均趋向于零 (Obrist et al. 2017; Smith et al. 2008)。而本研究中碳酸盐岩的汞同位素组成存在略微偏正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ，有可能是与物质沉积-成岩过程相关，但我们仍缺乏更多的证据。另外，岩石的汞同位素特征与上述的穿透雨的汞同位素特征较为接近，也为我们进一步基于汞同位素特征对于土壤

汞来源的源解析造成了困扰。这也是需要我们未来进一步的研究探索的科学问题。

回龙地表径流汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.66\pm 0.27\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.16\pm 0.13\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.03\pm 0.04\text{‰}$ (n=5)，地下水汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.42\pm 0.15\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.05\pm 0.07\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.03\pm 0.01\text{‰}$ (n=4) (图 3.9 a, c)。陈旗地表径流汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-1.10\pm 0.23\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.06\pm 0.15\text{‰}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.02\pm 0.08\text{‰}$ (n=5)，地下水汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-1.38\pm 0.21\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.02\pm 0.10\text{‰}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}=0.00\pm 0.02\text{‰}$ (n=6)(图 3.9 b, d)。地表径流汞同位素在一定程度上保留了降雨的特征，特别是正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ，这可能是由于该地区地表径流在降雨后短时间内形成，然后迅速入渗。地下水汞同位素与流域土壤汞同位素基本一致，表明降水进入土壤系统后与土壤汞进行了充分的交换，如吸附/解吸等过程 (McLagan et al. 2022)。

利用汞同位素三混合模型估算，回龙小流域土壤、空旷地降雨和穿透雨对地下水中汞的贡献分别为 $84\pm 9\%$ 、 $11\pm 9\%$ 和 $5\pm 12\%$ ，陈旗小流域土壤、空旷地降雨和穿透雨对地下水中汞的贡献分别为 $88\pm 12\%$ 、 $5\pm 20\%$ 和 $7\pm 25\%$ 。土壤是地下水中汞的主要来源，喀斯特地区地表裂隙发育和土地利用类型可能对于降水中的汞进入地下水具有重要影响。

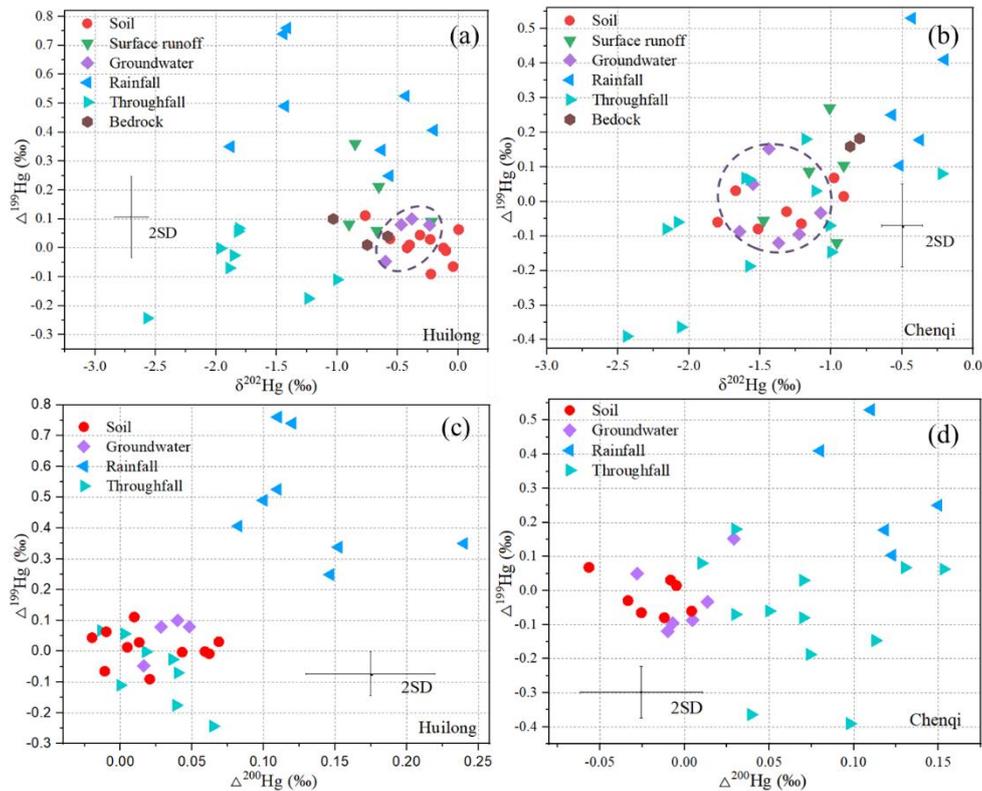


图 3.9 回龙和陈旗小流域环境介质汞同位素组成

3.8 土壤汞转化对喀斯特地下水安全的影响

由于喀斯特系统独特的地上地下二元水文结构,在汞背景浓度较高的喀斯特地区,土壤汞的向下迁移成为区域地下水安全的潜在风险,如回龙小流域的土壤汞库高达 $44.4 \pm 4.2 \text{ g m}^{-2}$ 。先前的研究表明,有机结合态汞和离子态汞在土壤中的垂直迁移性相对较高 (Gai et al. 2016)。图 3.10 显示了基于本研究结果和 Xia et al. (2021)报道数据的回龙小流域农田和森林土壤剖面中汞迁移和转化的示意图。结果表明,随着土壤深度的增加,离子态汞的占比增加,且森林土壤离子态汞的占比(从 6.7%增加到 11.6%)高于农田土壤(从 4.2%增加到 10.7%),而 $\text{Hg}(\text{SR})_2$ 的占比随土壤深度的增加而减少,农田土壤 $\text{Hg}(\text{SR})_2$ 的占比(从 44.0%减少到 20.3%)高于森林土壤(从 39.3%减少到 34.5%)。由于森林的冠层高度较高,森林土壤的土壤含水量可能高于农田土壤。因此,离子态汞在森林土壤中的淋滤作用更强,其垂直迁移趋势更明显。森林凋落物的输入为林下土壤有机质提供了持续的补充,导致 $\text{Hg}(\text{SR})_2$ 向下迁移。在流域尺度上,降水输入通量和径流输出通量分别为 $20.9 \pm 13.3 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 和 $21.6 \pm 0.93 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Xia et al. 2021)。土壤汞形态和质量平衡的研究结果揭示了该喀斯特地区土壤汞向地下水迁移的潜在风险。这与地下水汞同位素源解析结果一致。

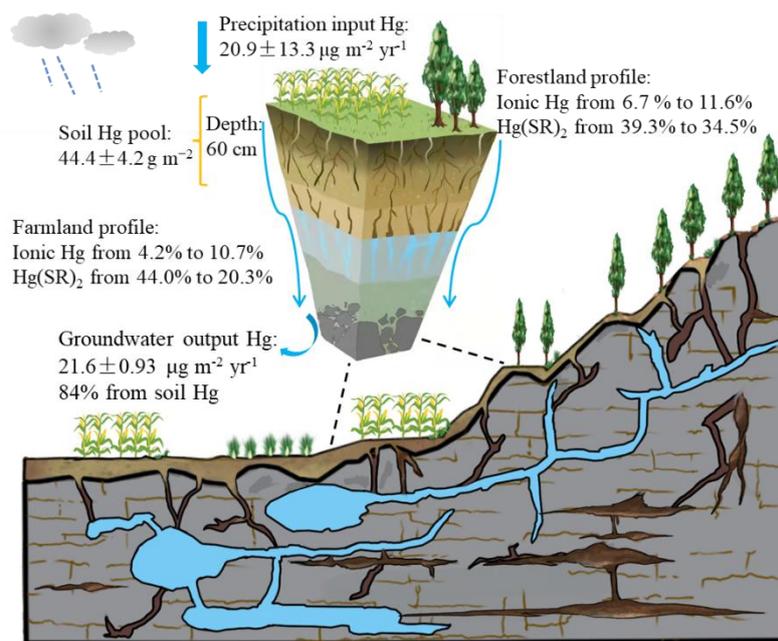


图 3.10 喀斯特小流域土壤剖面汞的迁移及转化

第四章 土地利用类型对喀斯特小流域地表与大气汞交换过程的影响 及其环境意义

4.1 喀斯特小流域不同土地利用条件下地表与大气汞交换通量

地表与大气汞交换是汞的生物地球化学循环的关键过程之一。贵州省高汞的地质背景与喀斯特地貌叠加的地理位置,为进一步深入研究土地利用发生重大变化条件下汞的地气界面交换特征提供了有利的条件。论文选取普定沙湾试验场、普定陈旗小流域和兴仁回龙小流域分春夏秋冬四季对研究区地表与大气汞交换通量进行了观测研究。

在沙湾试验场分别对裸岩地、裸土地、旱耕地、草地及灌木地进行了地表与大气汞交换的观测。结果显示(图 4.1a),地表向大气排放汞的年平均通量由大到小的顺序为裸土地>灌木地>旱耕地>裸岩地,其值分别是 4.55 ± 11.31 , 1.83 ± 9.37 , 1.40 ± 9.71 和 1.39 ± 3.00 $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。草地表现为大气汞的汇,其年平均通量为 -1.82 ± 6.00 $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。该试验场不同土地利用条件下的地表与大气汞交换通量表现出显著的差异,甚至呈现出排放和吸收两种截然不同的结果。对其土壤汞含量进行分析的结果显示(表 S1),裸土地、旱耕地、草地及灌木地的土壤汞含量分别为 0.15、0.14、0.13 和 0.15 mg kg^{-1} ,差异并不大。分季节来看,对于全部五种土地利用方式,夏季的地表与大气汞交换通量均为正值,意味着夏季的气候条件,如较高的气温和较强的光照,将促进土壤汞向大气的排放 (Fu et al. 2012; Wang et al. 2009)。此外,夏季植被和微生物的生长情况对地表与大气汞交换产生影响。秋季的草地和灌木地表现为显著的大气汞汇,其通量分别为 -5.82 $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 和 -3.46 $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$,而裸岩地、裸土地和旱耕地表现出轻微的汞排放,其通量介于 $0.27\sim 0.42$ $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 之间。冬季的地表与大气汞交换较弱,五种土地利用方式条件下的汞通量介于 $-0.10\sim 0.07$ $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 之间。春季,裸岩地、裸土地和旱耕地表现出明显的汞排放,其通量介于 $2.08\sim 3.08$ $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 之间。草地显著地吸收大气汞,其值为 -3.54 $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$,灌木地的通量略负,为 -0.32 $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。综合沙湾试验场的地表与大气汞交换通量的观测结果来看,在土壤背景接近及气候环境条件一致的情况下,不同土地利用方式应是地气汞交换通量差异的重要影响因素。植被发育程度最好的草地为最大的大气汞汇,没有植被的裸土地为最大的汞排放源。

在陈旗小流域分别对旱耕地、水稻田、草地及林地进行了地表与大气汞交换的观测。结果显示（图 4.1b），地表向大气排放汞的年平均通量由大到小的顺序为旱耕地>草地>水稻田>林地，其值分别是 5.67 ± 15.00 ， 1.86 ± 10.92 ， 0.95 ± 5.17 和 $0.86\pm 2.12 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。对应土地利用条件下土壤汞含量分别为 0.17、0.10、0.20 和 0.14 mg kg^{-1} （表 S1）。分季节来看，对于该流域全部四种土地利用方式，夏季的地表与大气汞交换通量均为正值，向大气排放汞。其中，水稻田的汞排放通量最小，其值为 $0.64 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，或与其正处于淹水状态有关。秋季的旱耕地和水稻田继续向大气排放汞，其通量分别为 $8.46 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 和 $1.11 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，而草地和林地表现为大气汞的汇，其通量分别为 $-1.33 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 和 $-1.16 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。冬季的地表与大气汞交换较弱，旱耕地、水稻田、草地及林地的汞通量分别为 0.02、0.29、0.01 和 $-0.03 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。春季，旱耕地和水稻田表现出明显的汞排放，其通量分别为 4.90 和 $1.76 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，草地和林地地表与大气汞交换较弱，其值分别为 -0.07 和 $0.08 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。综合陈旗小流域的地表与大气汞交换通量的观测结果来看，不同土地利用条件下的地表与大气汞交换通量差异显著，旱耕地的地表与大气汞交换通量约为林地的 6.6 倍。季节性地表与大气汞交换通量变化较大，甚至表现出排放和吸收两种完全不同的结果。土地利用方式、气象条件以及淹水情况共同驱动了地表与大气汞交换的过程。

在回龙小流域分别对旱耕地、草地及林地进行了地表与大气汞交换的观测。结果显示（图 4.1c），地表向大气排放汞的年平均通量由大到小的顺序为旱耕地>草地>林地，其值分别是 267.2 ± 222.2 ， 35.9 ± 43.7 和 $25.5\pm 25.3 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。对应土地利用条件下土壤汞含量分别为 12.0、2.4 和 7.7 mg kg^{-1} （表 S1）。分季节来看，旱耕地、草地及林地夏季的地表与大气汞交换通量均为正值，向大气高强度的排放汞，其值依次为 341.2、80.7 和 $62.6 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，旱耕地的地表与大气汞交换通量远高于草地及林地的。旱耕地、草地及林地秋季的地表与大气汞交换通量均为正值，向大气排放汞的强度相比于夏季显著降低，其值依次为 186.5、32.9 和 $16.8 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。旱耕地和草地冬季向大气排放汞的强度为全年最低的时期，其通量分别为 24.7 和 $0.93 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，而林地则吸收大气汞，其通量为 $-2.99 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。综合回龙小流域的地表与大气汞交换通量的观测结果来看，不同土地利用条件下的地表与大气汞交换通量差异显著，旱耕地的地表与大气汞交换通量约为林地的 10.5 倍。与

沙湾和陈旗的结果类似，季节性地气汞交换通量变化较大，甚至表现出排放和吸收两种完全不同的结果，即使回龙土壤汞的背景远高于沙湾和陈旗的。土地利用方式、气象条件以及淹水情况共同驱动了地表与大气汞交换的过程之外，土壤汞的含量对于地气汞交换的强度也具有重要影响。

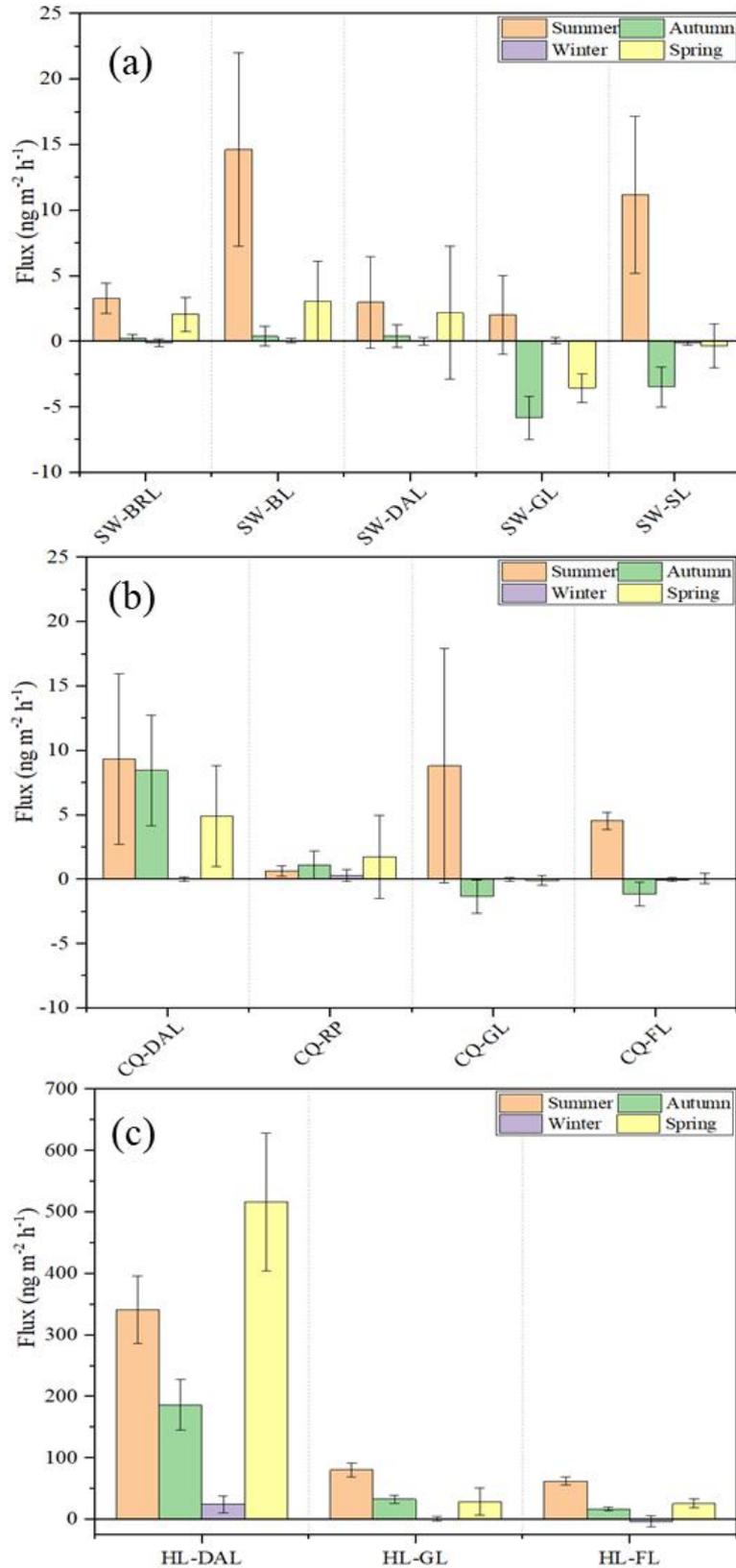


图 4.1 喀斯特小流域不同土地利用条件下的地表与大气汞交换通量
 SW、CQ 和 HL 表示三处研究区，依次为沙湾、陈旗和回龙；BRL、BL、DAL、GL、SL、RP 和 FL 表示土地利用类型，依次为裸岩地、裸土地、旱耕地、草地、灌木地、水稻田和林地。

4.2 喀斯特小流域不同土地利用条件下地表与大气汞交换过程的同位素分馏

沙湾试验场的大气汞同位素组成为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.30\pm 0.66\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.10\pm 0.09\%$ (图 4.2), 表明了该区域内大气受到明显的人为源污染的特征。地气汞交换过程中, 裸岩地通量箱进气口的大气汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.11\pm 0.63\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.05\pm 0.11\%$; 裸土地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.02\pm 0.94\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.08\pm 0.05\%$; 旱耕地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=0.16\pm 0.74\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.08\pm 0.04\%$; 草地 $\delta^{202}\text{Hg}=0.03\pm 0.58\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.05\pm 0.11\%$ 及灌木地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.14\pm 0.43\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.03\pm 0.13\%$ 。裸岩地通量箱出气口的大气汞同位素组成为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.21\pm 0.73\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.04\pm 0.13\%$; 裸土地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.72\pm 1.69\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.11\pm 0.21\%$; 旱耕地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.52\pm 1.94\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.15\pm 0.08\%$; 草地 $\delta^{202}\text{Hg}=0.21\pm 0.75\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.08\pm 0.10\%$ 及灌木地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.38\pm 1.45\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.12\pm 0.10\%$ (图 4.2)。对于裸岩地、裸土地、旱耕地及灌木地, 相比于通量箱进气口气态汞同位素特征, 通量箱出气口的气态汞同位素具备了明显偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 信号和较为一致的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 信号。考虑到这四地的通量结果为释放, 表明在土壤释放汞的过程中, 较轻的汞同位素优先被还原而释放到大气系统中去。而对于草地, 相比于通量箱进气口气态汞同位素特征, 通量箱出气口的气态汞同位素具备了明显偏正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 信号。结合对应的通量结果为吸收, 表明在土壤吸收大气汞的过程中, 较轻的汞同位素优先被吸收而固定到土壤中。沙湾试验场不同土地利用条件下, 不但地气汞交换通量存在显著差异, 汞同位素的质量分馏的方向也有所不同, 即在植被发育程度较低的土地利用类型, 地气汞交换表现为向大气排放汞, 汞的质量分馏偏负, 在植被发育程度较高的土地利用类型, 地气汞交换表现为吸收大气汞, 汞的质量分馏偏正。北美的森林的研究中认为, 地气汞交换的过程是大气汞侵入到土壤空隙中后而快速被释放的过程(Demers et al. 2013)。土壤释放汞是土壤中历史遗留汞被还原再释放的过程, 这极大地丰富了地气界面间汞交换的机理研究, 同时也证实了土壤深层的汞长时间受到如此的二次过程, 而使得利用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 特征来估算土壤汞来源估算时产生的偏差。

在陈旗小流域的地气汞交换过程中, 旱耕地通量箱进气口的大气汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.19\pm 0.44\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.14\pm 0.09\%$; 水稻田的为 $\delta^{202}\text{Hg}=0.03\pm 0.22\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.11\pm 0.12\%$; 草地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=0.13\pm 1.44\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.15\pm 0.09\%$ 及林地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.09\pm 0.67\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.09\pm 0.18\%$ 。旱耕地通量箱出气口的大气汞

同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-1.02\pm 1.06\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.14\pm 0.28\text{‰}$; 水稻田的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.15\pm 0.78\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.14\pm 0.12\text{‰}$; 草地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=0.19\pm 0.98\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.10\pm 0.20\text{‰}$ 及林地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.23\pm 1.33\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.09\pm 0.16\text{‰}$ (图 4.2)。对于旱耕地、水稻田及林地, 相比于通量箱进气口气态汞同位素特征, 通量箱出气口的气态汞同位素具备了明显偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 信号和较为一致的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 信号。对于草地, 相比于通量箱进气口气态汞同位素特征, 通量箱出气口的气态汞同位素具备了明显偏正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 信号。陈旗不同土地利用条件下地气汞交换的趋势及汞同位素分馏的方向与沙湾试验场的情形类似。

在回龙小流域的地气汞交换过程中, 旱耕地通量箱进气口的大气汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.67\pm 0.47\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.09\pm 0.14\text{‰}$; 草地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.49\pm 0.97\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.05\pm 0.17\text{‰}$ 及林地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.75\pm 0.90\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.07\pm 0.28\text{‰}$ 。在回龙小流域的地气汞交换过程中, 旱耕地通量箱出气口的大气汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.12\pm 1.08\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.54\pm 0.53\text{‰}$; 草地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.20\pm 0.96\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.14\pm 0.22\text{‰}$ 及林地的为 $\delta^{202}\text{Hg}=-0.12\pm 0.72\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.17\pm 0.13\text{‰}$ (图 4.2)。对于旱耕地、草地及林地, 相比于通量箱进气口气态汞同位素特征, 通量箱出气口的气态汞同位素具备了明显偏正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 信号和偏负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 信号。结合回龙小流域较大的汞排放通量, 该流域不同土地利用条件下地气汞交换的趋势及汞同位素分馏的方向具备与沙湾试验场及陈旗不同情形, 可能与回龙小流域地处汞矿区附的地质背景有关。

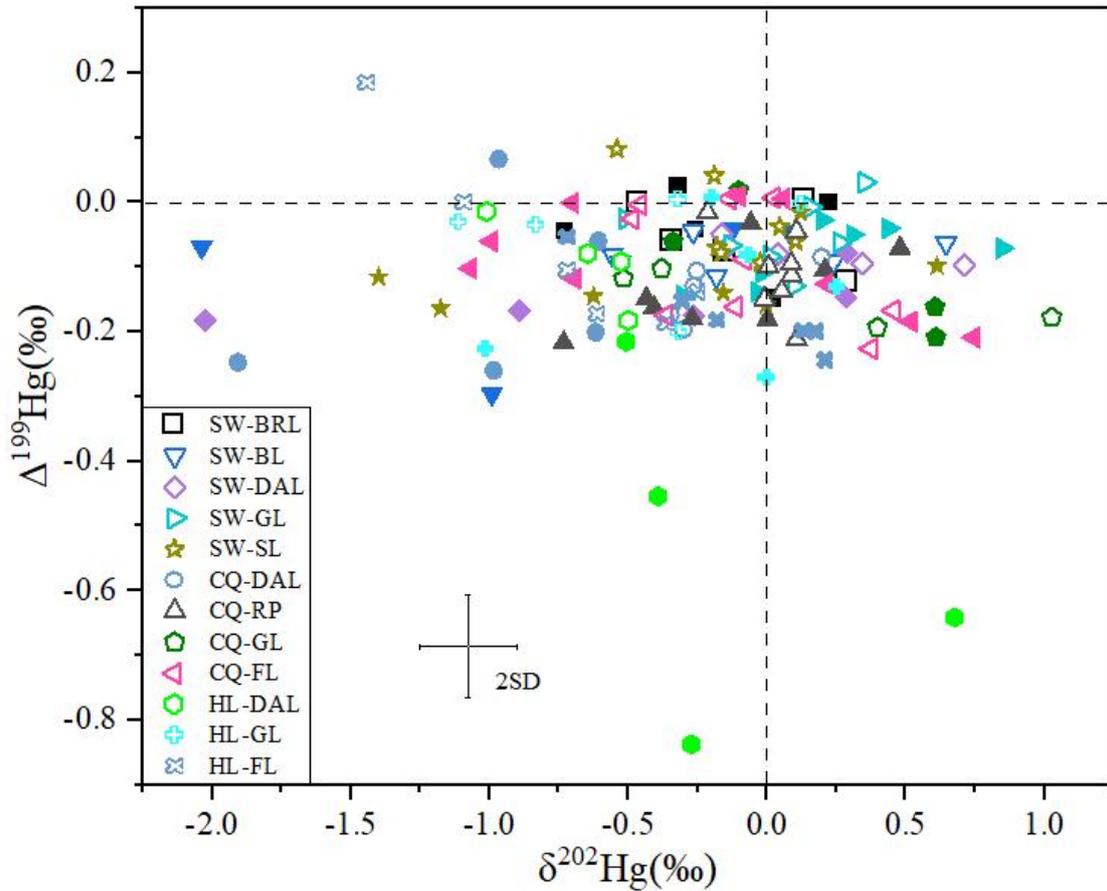


图 4.2 通量箱进/出气口大气 Hg^0 的同位素组成

通量箱进气端大气 Hg^0 (未填充符号)和出气口大气 Hg^0 (填充符号)的同位素组成。SW、CQ 和 HL 表示三处研究区，依次为沙湾、陈旗和回龙；BRL、BL、DAL、GL、SL、RP 和 F 表示土地利用类型，依次为裸岩地、裸土地、旱耕地、草地、灌木地、水稻田和林地。

通量箱出气口大气的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与地气汞交换通量呈显著的负相关 ($p < 0.05$) (图 4.3)。土壤和空气之间的净 Hg^0 通量是由表层土壤的总沉降、含有机硫配体介导的光还原和孔隙气体三者混合过程的结果。然而，土壤排放对近地表环境空气的相对贡献增加也可能导致负相关，这使得通量箱出气口大气汞同位素特征与土壤中气态汞的特征相似。通量箱出气口大气的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与地气汞交换通量没有相关性，表明研究区地气汞交换过程中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的非质量分馏受多种因素制约，而非通量主导。

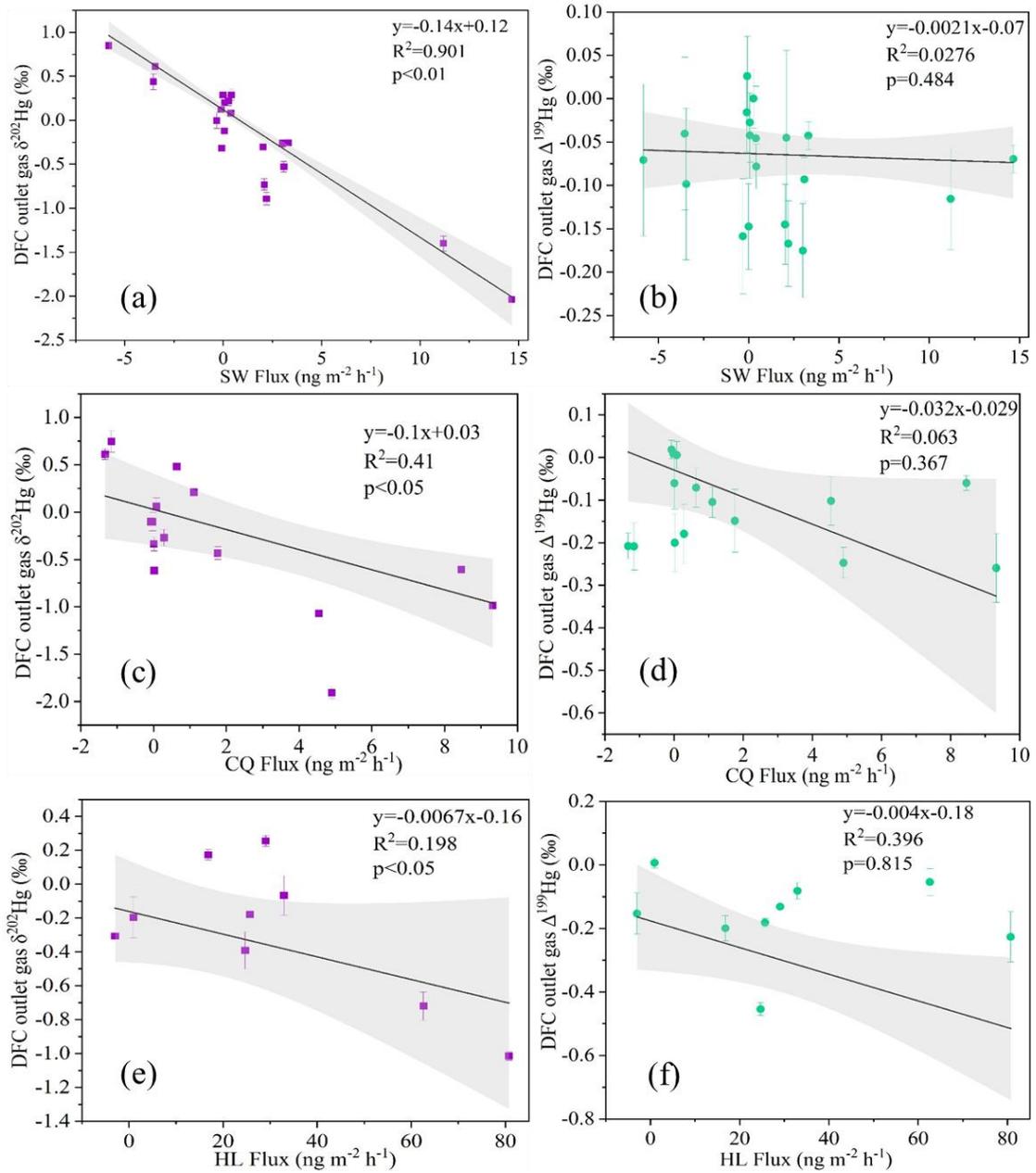


图 4.2 通量箱出气口大气 Hg^0 的同位素组成与地气汞交换通量的关系

第五章 结论与展望

5.1 主要结论

高汞地质背景的回龙小流域表层土壤，更多地继承了来自于母岩的汞。而低汞地质背景的陈旗小流域表层土壤，人为源的贡献明显增加。农业耕作和地形特点强烈地影响着表层土壤汞的空间分布。回龙和陈旗小流域农田剖面 and 林地剖面汞的迁移和富集特征表现为，位于流域洼地的农田土层较厚，其深层土壤的汞因母岩风化贡献、土壤渗流淋溶等因素的叠加作用，而表现出不同程度的亏损或富集，土壤的 pH 可能扮演较为重要的作用，更低的 pH 将增强淋溶作用的效果。山坡地带的林地土层厚度较薄，可能由于喀斯特地区土壤侵蚀突出和坡度较大的共同作用，地表径流和土壤内部渗流对土壤汞的淋溶作用造成汞的迁出，进而整体呈现出亏损的状态。而在其有机层，亏损收窄应与凋落物降解释放的汞对土壤汞进行了补充有关。阳离子交换量（CEC）对弱酸提取态和可还原态的汞有促进作用，土壤有机质（SOM）与可氧化态的汞关联密切。在土壤形成过程中，硫化汞作为汞矿石的主要矿物逐渐向其他矿物类型转变，汞的原生矿物在土壤中的缓慢转化可能对地下水污染具有重要影响。随着土壤深度的增加，有机结合态汞所占比例降低，离子态汞所占比例增加。回龙下流域农田土壤有机结合态汞占总汞的比例随土壤深度（10-160 cm）从 44.0% 下降到 20.3%，林地土壤有机结合态汞占总汞的比例从 39.3% 下降到 34.5%，离子态汞的比例随土壤深度而增加，农田土壤离子态汞占总汞的比例从 4.2% 上升到 10.7%，林地土壤离子态汞占总汞的比例从 6.7% 上升到 11.6%。离子汞随土壤深度增加的趋势表明，在高汞背景的喀斯特地区，土壤汞进入地下水的风险增加。汞同位素源解析的结果表明，研究区小流域地下水中超过 80% 的汞来自于土壤汞的输入。

不同土地利用条件下，不但地气汞交换通量存在显著差异，汞同位素的质量分馏也有所不同，即在植被发育程度较低的土地利用类型，地气汞交换表现为向大气排放汞，汞的质量分馏偏负，在在植被发育程度较高的土地利用类型，地气汞交换表现为吸收大气汞，汞的质量分馏偏正。土壤释放汞是土壤中历史遗留汞被还原再释放的过程，这极大地丰富了地气界面间汞交换的机理研究，同时也证实了土壤深层的汞长时间受到如此的二次过程，而使得利用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 特征来估算土

壤汞来源估算时产生的偏差。

高汞背景区土壤汞污染的治理和修复不应只关注土壤表层,还应对土壤汞可能向地下水迁移的情况进行必要的监测并提出相应的对策。我国以贵州为代表的西南喀斯特地区占国土面积的 13.5%,环境承载能力弱,人口压力很大,人地矛盾突出。本论文针对典型喀斯特小流域汞的环境过程的系统性研究,可以给该地区涉汞环境保护策略制定提供参考。

5.2 问题与展望

本研究主要关注的是不同土地利用条件下地气汞交换过程,并发现土地利用在较大程度上对于汞的地气交换过程具有重要的塑造作用,而土地利用对于水文过程汞的迁移转化及土壤汞的累积过程有何影响还知之甚少。上述过程的厘清对于深入认识喀斯特生态系统汞的生物地球化学循环具有重要意义。此外,虽然以小流域作为研究对象有其突出的优点,有利于从小处着眼开展细致的观测研究,然而,将针对局地研究的结果如何推而广之,准确定量刻画汞在整个西南喀斯特地区突出的重金属环境问题,还存在明显不足。

在接下来的工作中,需要系统梳理我国喀斯特地区具有共性突出问题的重金属元素,进一步研究其在喀斯特环境变迁中的响应特点。为具体的环境保护措施、特别是农田污染土壤的修复技术及治理策略提供强有力的支撑。进一步将局地研究的结果加以整理和归纳,以期更加准确地确定和量化我国西南喀斯特地区重金属的环境问题及其影响,为制定区域性的促进喀斯特地区环境民生的策略提供扎实的科学依据。

参考文献：

- Abu-Dieyeh MH, Alduroobi HM, Al-Ghouti MA. 2019. Potential of mercury-tolerant bacteria for bio-uptake of mercury leached from discarded fluorescent lamps. *J Environ Manage* 237:217-227.
- Alan M, Kara D. 2019. Comparison of a new sequential extraction method and the bcr sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in turkey. *Talanta* 194:189-198.
- Appleton JD, Weeks JM, Calvez JP, Beinhoff C. 2006. Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the naboc river area, mindanao, philippines. *Sci Total Environ* 354:198-211.
- Barkay T, Wagner-Dobler I. 2005. Microbial transformations of mercury: Potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment. *Adv Appl Microbiol* 57:1-52.
- Blum JD, Bergquist BA. 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388:353-359.
- Blum JD, Sherman LS, Johnson MW. 2014a. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 42:249-269.
- Blum JD, Sherman LS, Johnson MW. 2014b. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. In: *Annual review of earth and planetary sciences, vol 42, Vol. 42*, (Jeanloz R, ed), 249-269.
- Blum. JD, Bergquist. BA. 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388:7.
- Bourdineaud JP, Gonzalez-Rey M, Rovezzi M, Glatzel P, Nagy KL, Manceau A. 2019. Divalent mercury in dissolved organic matter is bioavailable to fish and accumulates as dithiolate and tetrathiolate complexes. *Environ Sci Technol* 53:4880-4891.
- Chen F, Hu J, Takahashi Y, Yamada M, Rahman MS, Yang G. 2019. Application of synchrotron radiation and other techniques in analysis of radioactive microparticles emitted from the fukushima daiichi nuclear power plant accident-a review. *J Environ Radioact* 196:29-39.
- Chen JB, Hintelmann H, Feng XB, Dimock B. 2012. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from peterborough, on, canada. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 90:33-46.
- Chen L, Zhou S, Shi Y, Wang C, Li B, Li Y, et al. 2018. Heavy metals in food crops, soil, and water in the lihe river watershed of the taihu region and their potential health risks when ingested. *Sci Total Environ* 615:141-149.
- Demers JD, Blum JD, Zak DR. 2013. Mercury isotopes in a forested ecosystem: Implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury cycle. *Global Biogeochem Cy* 27:222-238.
- Donovan PM, Blum JD, Yee D, Gehrke GE, Singer MB. 2013. An isotopic record of mercury in san francisco bay sediment. *Chemical Geology* 349-350:87-98.
- Driscoll CT, Mason RP, Chan HM, Jacob DJ, Pirrone N. 2013. Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. *Environ Sci Technol* 47:4967-4983.

- Du YJ, Wei ML, Reddy KR, Liu ZP, Jin F. 2014. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. *J Hazard Mater* 271:131-140.
- Fernández-Martínez R, Larios R, Gómez-Pinilla I, Gómez-Mancebo B, López-Andrés S, Loredó J, et al. 2015. Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines. *Geoderma* 253-254:30-38.
- Fu X, Heimbürger L-E, Sonke JE. 2014. Collection of atmospheric gaseous mercury for stable isotope analysis using iodine- and chlorine-impregnated activated carbon traps. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29:841.
- Fu XW, Feng X, Dong ZQ, Yin RS, Wang JX, Yang ZR, et al. 2010. Atmospheric gaseous elemental mercury (gem) concentrations and mercury depositions at a high-altitude mountain peak in south china. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:2425-2437.
- Fu XW, Feng XB, Zhang H, Yu B, Chen LG. 2012. Mercury emissions from natural surfaces highly impacted by human activities in guangzhou province, south china. *Atmospheric Environment* 54:185-193.
- Gai K, Hoelen TP, Hsu-Kim H, Lowry GV. 2016. Mobility of four common mercury species in model and natural unsaturated soils. *Environ Sci Technol* 50:3342-3351.
- Gómez-Armesto A, Méndez-López M, Pontevedra-Pombal X, García-Rodeja E, Moretto A, Estévez-Arias M, et al. 2020. Mercury accumulation in soil fractions of podzols from two contrasted geographical temperate areas: Southwest europe and southernmost america. *Geoderma* 362:114120.
- Gray JE, Hines ME, Higuera PL, Adatto I, Lasorsa BK. 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the almadén mining district, spain. *Environmental Science & Technology* 38:4285-4292.
- Grigal DF, Kolka RK, Fleck JA, Nater EA. 2000. Mercury budget of an upland-peatland watershed. *Biogeochemistry* 50:95-109.
- Grigal DF. 2002. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review. *Environmental Reviews* 10:1-39.
- Grigal DF. 2003. Mercury sequestration in forests and peatlands: A review. *J Environ Qual* 32:393-405.
- Gruba P, Socha J, Pietrzykowski M, Pasichnyk D. 2019. Tree species affects the concentration of total mercury (hg) in forest soils: Evidence from a forest soil inventory in poland. *Sci Total Environ* 647:141-148.
- Han YS, Kim SH, Chon CM, Kwon S, Kim JG, Choi HW, et al. 2020. Effect of fes on mercury behavior in mercury-contaminated stream sediment: A case study of pohang gumu creek in south korea. *J Hazard Mater* 393:122373.
- Hong YS, Hull P, Rifkin E, Bouwer EJ. 2013. Bioaccumulation and biomagnification of mercury and selenium in the sarasota bay ecosystem. *Environ Toxicol Chem* 32:1143-1152.
- Hu H, Zhao J, Wang L, Shang L, Cui L, Gao Y, et al. 2020. Synchrotron-based techniques for studying the environmental health effects of heavy metals: Current status and future perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 122:115721.
- Huang QH, Cai YL, Xing XS. 2008. Rocky desertification, antidesertification, and sustainable

development in the karst mountain region of southwest china. *Ambio* 37:390-392.

Huang Z-Y, Li J, Cao Y-L, Cai C, Zhang Z. 2016. Behaviors of exogenous pb in p-based amended soil investigated with isotopic labeling method coupled with tessier approach. *Geoderma* 264:126-131.

ISO. 1998. International organization for standardization 1998: Soil quality–determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 14235:.

Jiskra M, Wiederhold JG, Skyllberg U, Kronberg RM, Hajdas I, Kretzschmar R. 2015. Mercury deposition and re-emission pathways in boreal forest soils investigated with hg isotope signatures. *Environ Sci Technol* 49:7188-7196.

Kwon SY, Blum JD, Yin R, Tsui MT-K, Yang YH, Choi JW. 2020. Mercury stable isotopes for monitoring the effectiveness of the minamata convention on mercury. *Earth-Science Reviews* 203.

Larsen T, de Wit HA, Wiker M, Halse K. 2008. Mercury budget of a small forested boreal catchment in southeast norway. *Sci Total Environ* 404:290-296.

Li K, Lin C-J, Yuan W, Sun G, Fu X, Feng X. 2019. An improved method for recovering and preconcentrating mercury in natural water samples for stable isotope analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34:2303-2313.

Li P, Feng X, Qiu G, Shang L, Wang S. 2012. Mercury pollution in wuchuan mercury mining area, guizhou, southwestern china: The impacts from large scale and artisanal mercury mining. *Environ Int* 42:59-66.

Lima FRD, Martins GC, Silva AO, Vasques ICF, Engelhardt MM, Candido GS, et al. 2019. Critical mercury concentration in tropical soils: Impact on plants and soil biological attributes. *Sci Total Environ* 666:472-479.

Lin CJ, Zhu W, Li XC, Feng XB, Sommar J, Shang LH. 2012. Novel dynamic flux chamber for measuring air-surface exchange of hg-o from soils. *Environ Sci Technol* 46:8910-8920.

Liu, Zhang Q, Ge S, Mason RP, Luo Y, He Y, et al. 2019a. Rapid increase in the lateral transport of trace elements induced by soil erosion in major karst regions in china. *Environ Sci Technol* 53:4206-4214.

Liu, Zhang QR, Ge SD, Mason RP, Luo Y, He YP, et al. 2019b. Rapid increase in the lateral transport of trace elements induced by soil erosion in major karst regions in china. *Environ Sci Technol* 53:4206-4214.

Liu T, Wang J, Feng X, Zhang H, Zhu Z, Cheng S. 2019. Spectral insight into thiosulfate-induced mercury speciation transformation in a historically polluted soil. *Sci Total Environ* 657:938-944.

Liu., Wang JX, Ning YQ, Yang SC, Wang PC, Shaheen SM, et al. 2019. Methylmercury production in a paddy soil and its uptake by rice plants as affected by different geochemical mercury pools. *Environ Int* 129:461-469.

Ma M, Wang DY, Du HX, Sun T, Zhao Z, Wang YM, et al. 2016. Mercury dynamics and mass balance in a subtropical forest, southwestern china. *Atmos Chem Phys* 16:4529-4537.

Marrugo-Negrete J, Durango-Hernandez J, Diaz-Fernandez L, Urango-Cardenas I, Aramendiz-Tatis H, Vergara-Florez V, et al. 2020. Transfer and bioaccumulation of mercury from soil in cowpea in gold mining sites. *Chemosphere* 250:126142.

McLagan DS, Schwab L, Wiederhold JG, Chen L, Pietrucha J, Kraemer SM, et al. 2022.

Demystifying mercury geochemistry in contaminated soil-groundwater systems with complementary mercury stable isotope, concentration, and speciation analyses. *Environ Sci Process Impacts* 24:1406-1429.

Munthe J, Hultberg H, Iverfeldt A. 1995. Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forests. *Water Air Soil Poll* 80:363-371.

Nelson SJ, Johnson KB, Kahl JS, Haines TA, Fernandez IJ. 2007. Mass balances of mercury and nitrogen in burned and unburned forested watersheds at acadia national park, maine, USA. *Environ Monit Assess* 126:69-80.

Nie LS, Liu XM, Wang XQ, Liu HL, Wang W. 2019. Interpretation of regional-scale distribution of high hg in soils of karst area in southwest china. *Geochem-Explor Env A* 19:289-298.

O'Connor D, Hou D, Ok YS, Mulder J, Duan L, Wu Q, et al. 2019. Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: A critical review. *Environ Int* 126:747-761.

Obrist D, Agnan Y, Jiskra M, Olson CL, Colegrove DP, Hueber J, et al. 2017. Tundra uptake of atmospheric elemental mercury drives arctic mercury pollution. *Nature* 547:201-204.

Opiso EM, Aseneiro JPI, Banda MHT, Tabelin CB. 2018. Solid-phase partitioning of mercury in artisanal gold mine tailings from selected key areas in mindanao, philippines, and its implications for mercury detoxification. *Waste Manage Res* 36:269-276.

Qin H-B, Uesugi S, Yang S, Tanaka M, Kashiwabara T, Itai T, et al. 2019. Enrichment mechanisms of antimony and arsenic in marine ferromanganese oxides: Insights from the structural similarity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 257:110-130.

Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L. 2005. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned hg mines in east guizhou province, southwestern china. *Applied Geochemistry* 20:627-638.

Qiu G, Feng X, Wang S, Fu X, Shang L. 2009. Mercury distribution and speciation in water and fish from abandoned hg mines in wanshan, guizhou province, china. *Sci Total Environ* 407:5162-5168.

Qiu GL, Feng XB, Wang SF, Mao TF. 2006. Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in lanmuchang, guizhou, southwestern china. *Sci Total Environ* 368:56-68.

Rea AW, Keeler GJ, Scherbatskoy T. 1996. The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the lake champlain watershed: A short-term study. *Atmos Environ* 30:3257-3263.

Santos-Frances F, Garcia-Sanchez A, Alonso-Rojo P, Contreras F, Adams M. 2011. Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, cuyuni river basin, venezuela. *J Environ Manage* 92:1268-1276.

Scherbatskoy T, Shanley JB, Keeler GJ. 1998. Factors controlling mercury transport in an upland forested catchment. *Water Air Soil Poll* 105:427-438.

Schwesig D, Matzner E. 2000a. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in germany. *Sci Total Environ* 260:213-223.

Schwesig D, Matzner E. 2000b. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in germany. *Sci Total Environ* 260:213-223.

- Silva-Filho EV, Machado W, Oliveira RR, Sella SM, Lacerda LD. 2006. Mercury deposition through litterfall in an atlantic forest at ilha grande, southeast brazil. *Chemosphere* 65:2477-2484.
- Slowey AJ, Rytuba JJ, Brown GE. 2005. Speciation of mercury and mode of transport from placer gold mine tailings. *Environ Sci Technol* 39:1547-1554.
- Smith CN, Kesler SE, Blum JD, Rytuba JJ. 2008. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the california coast ranges, USA. *Earth and Planetary Science Letters* 269:399-407.
- Sonke JE, Blum JD. 2013. Advances in mercury stable isotope biogeochemistry preface. *Chemical Geology* 336:1-4.
- St Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Hall BD, Rolffhus KR, Scott KJ, et al. 2001. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. *Environ Sci Technol* 35:3089-3098.
- Sun R, Enrico M, Heimbürger LE, Scott C, Sonke JE. 2013. A double-stage tube furnace--acid-trapping protocol for the pre-concentration of mercury from solid samples for isotopic analysis. *Anal Bioanal Chem* 405:6771-6781.
- Teršič T, Biester H, Gosar M. 2014. Leaching of mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (idrija area, slovenia). *Geoderma* 226-227:213-222.
- Terzano R, Santoro A, Spagnuolo M, Vekemans B, Medici L, Janssens K, et al. 2010. Solving mercury (hg) speciation in soil samples by synchrotron x-ray microspectroscopic techniques. *Environ Pollut* 158:2702-2709.
- Terzano R, Santoro A, Spagnuolo M, Vekemans B, Medici L, Janssens K, et al. 2010. Solving mercury (hg) speciation in soil samples by synchrotron x-ray microspectroscopic techniques. *Environ Pollut* 158:2702-2709.
- Tsui MT, Blum JD, Kwon SY. 2020. Review of stable mercury isotopes in ecology and biogeochemistry. *Sci Total Environ* 716:135386.
- Wang SF, Feng XB, Qiu GL, Wei ZQ, Xiao TF. 2005. Mercury emission to atmosphere from lanmuchang hg-tl mining area, southwestern guizhou, china. *Atmos Environ* 39:7459-7473.
- Wang SF, Feng XB, Qiu GL, Fu XW, Wei ZQ. 2007. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern guizhou, china. *Atmos Environ* 41:5584-5594.
- Wang X, Bao Z, Lin C-J, Yuan W, Feng X. 2016a. Assessment of global mercury deposition through litterfall. *Environ Sci Technol* 50:8548-8557.
- Wang X, Lin C-J, Lu Z, Zhang H, Zhang Y, Feng X. 2016b. Enhanced accumulation and storage of mercury on subtropical evergreen forest floor: Implications on mercury budget in global forest ecosystems. *J Geophys Res-Biogeosci* 121:2096-2109.
- Wang X, Yuan W, Lin C-J, Zhang L, Zhang H, Feng X. 2019a. Climate and vegetation as primary drivers for global mercury storage in surface soil. *Environ Sci Technol* 53:10665-10675.
- Wang X, Yuan W, Lu Z, Lin CJ, Yin R, Li F, et al. 2019b. Effects of precipitation on mercury accumulation on subtropical montane forest floor: Implications on climate forcing. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 124:959-972.
- Wang Z, Zhang X, Xiao J, Zhijia C, Yu P. 2009. Mercury fluxes and pools in three subtropical

forested catchments, southwest china. *Environ Pollut* 157:801-808.

Wu X, Wei Y, Wang J, Wang D, She L, Wang J, et al. 2017. Effects of soil physicochemical properties on aggregate stability along a weathering gradient. *Catena* 156:205-215.

Xia J, Wang J, Zhang L, Anderson CWN, Wang X, Zhang H, et al. 2020. Screening of native low mercury accumulation crops in a mercury-polluted mining region: Agricultural planning to manage mercury risk in farming communities. *J Clean Prod* 262:121324.

Xia J, Wang J, Zhang L, Wang X, Yuan W, Anderson CWN, et al. 2021. Significant mercury efflux from a karst region in southwest china - results from mass balance studies in two catchments. *Sci Total Environ* 769:144892.

Xie X, Pu L, Wang Q, Zhu M, Xu Y, Zhang M. 2017. Response of soil physicochemical properties and enzyme activities to long-term reclamation of coastal saline soil, eastern china. *Science of the total environment* 607:1419-1427.

Yan J, Wang C, Wang Z, Yang S, Li P. 2019. Mercury concentration and speciation in mine wastes in tongren mercury mining area, southwest china and environmental effects. *Appl Geochem* 106:112-119.

Yin R, Feng X, Shi W. 2010. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of hg in the environment: A review. *Appl Geochem* 25:1467-1477.

Yin R, Feng X, Wang J, Bao Z, Yu B, Chen J. 2013. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in wanshan mercury mine, sw china. *Chemical Geology* 336:80-86.

Yin R, Feng X, Li X, Yu B, Du B. 2014. Trends and advances in mercury stable isotopes as a geochemical tracer. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 2:1-10.

Yin R, Gu C, Feng X, Hurley JP, Krabbenhoft DP, Lepak RF, et al. 2016. Distribution and geochemical speciation of soil mercury in wanshan hg mine: Effects of cultivation. *Geoderma* 272:32-38.

Yin R, Zhang W, Sun G, Feng Z, Hurley JP, Yang L, et al. 2017. Mercury risk in poultry in the wanshan mercury mine, china. *Environ Pollut* 230:810-816.

Yin., Feng X, Shi W. 2010. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of hg in the environment: A review. *Appl Geochem* 25:1467-1477.

Yu B, Fu X, Yin R, Zhang H, Wang X, Lin CJ, et al. 2016. Isotopic composition of atmospheric mercury in china: New evidence for sources and transformation processes in air and in vegetation. *Environ Sci Technol* 50:9262-9269.

Yuan W, Sommar J, Lin CJ, Wang X, Li K, Liu Y, et al. 2019a. Stable isotope evidence shows re-emission of elemental mercury vapor occurring after reductive loss from foliage. *Environ Sci Technol* 53:651-660.

Yuan W, Wang X, Lin CJ, Jonas S, Lu ZY, Feng XB. 2019b. Process factors driving dynamic exchange of elemental mercury vapor over soil in broadleaf forest ecosystems. *Atmos Environ* 219:352-372.

Zheng Y, Luo X, Zhang W, Wu X, Zhang J, Han F. 2016. Transport mechanisms of soil-bound mercury in the erosion process during rainfall-runoff events. *Environ Pollut* 215:10-17.

Zhu W, Sommar J, Lin CJ, Feng X. 2015. Mercury vapor air-surface exchange measured by

collocated micrometeorological and enclosure methods - part ii: Bias and uncertainty analysis. Atmos Chem Phys 15:5359-5376.

冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 等. 2013. 汞的环境地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 32(05):503-530.

胡运迪, 2019. 基于氢氧稳定同位素在岩溶地区不同土地利用下的水循环研究-以贵州普定沙湾模拟试验场为例[D]. 中国科学院大学.

夏吉成, 2020. 贵州典型喀斯特小流域汞的生物地球化学循环与质量平衡[D]. 中国科学院大学.

张信宝, 王世杰, 曹建华, 等, 2010. 西南喀斯特山地水土流失特点及有关石漠化的几个科学问题[J]. 中国岩溶, 29(03): 274-279.

附录

表 S1 现场描述，土壤/岩石汞含量，通量箱进/出气口 Hg⁰ 浓度，土壤和岩石、通量箱进/出气口汞的同位素组成

Land use	Surface soil or rock Hg					Ambient air Hg ⁰						DFC outlet gas Hg ⁰					
						Concentrations (ng m ⁻³)		$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)		$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)		Concentrations (ng m ⁻³)		$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)		$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	
	THg(mg kg ⁻¹)	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	2 σ	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	2 σ	Range	Mean	Mean	2 σ	Mean	2 σ	Range	Mean	Mean	2 σ	Mean	2 σ
SW-BRL	0.004	-0.89	0.16	0.14	0.04	1.93-4.57	3.71	-0.11	0.63	-0.05	0.11	1.95-4.55	3.31	-0.21	0.73	-0.04	0.13
SW-BL	0.15	-0.37	0.08	-0.41	0.04	1.60-4.57	2.64	-0.02	0.94	-0.08	0.05	2.21-4.56	3.38	-0.72	1.69	-0.11	0.21
SW-DAL	0.14	-1.58	0.08	-0.23	0.04	2.07-4.57	2.76	0.16	0.74	-0.08	0.04	2.24-4.55	3.02	-0.52	1.94	-0.15	0.08
SW-GL	0.13	-1.37	0.08	-0.22	0.04	2.14-4.74	3.71	0.03	0.58	-0.05	0.11	2.37-4.22	3.00	0.21	0.75	-0.08	0.10
SW-SL	0.15	-1.37	0.04	-0.31	0.06	2.04-4.78	3.80	-0.14	0.43	-0.03	0.13	2.65-4.21	3.67	-0.38	1.45	-0.12	0.10
CQ-DAL	0.17	-2.75	0.06	0.00	0.06	1.91-3.66	2.79	-0.19	0.44	-0.14	0.09	2.36-3.94	3.47	-1.02	1.06	-0.14	0.28
CQ-RP	0.20	-1.79	0.02	-0.06	0.02	1.76-3.66	2.85	0.03	0.22	-0.11	0.12	1.90-3.74	2.72	-0.15	0.78	-0.14	0.12
CQ-GL	0.10	-1.31	0.06	-0.03	0.06	1.16-4.44	3.67	0.13	1.44	-0.15	0.09	1.51-4.44	3.17	0.19	0.98	-0.10	0.20
CQ-FL	0.137	-1.66	0.06	0.03	0.06	1.18-4.40	3.67	-0.09	0.67	-0.09	0.18	1.42-4.38	2.86	-0.23	1.33	-0.09	0.16
HL-DAL	12.0	-0.56	0.06	0.03	0.02	6.31-24.70	14.17	-0.67	0.47	-0.09	0.14	17.77-138.6	72.97	-0.12	1.08	-0.54	0.53
HL-GL	2.4	-0.31	0.06	0.05	0.02	5.36-23.10	12.62	-0.49	0.97	-0.05	0.17	10.61-31.26	20.47	-0.20	0.96	-0.14	0.22

HL-FL 7.7 -0.22 0.06 -0.09 0.02 4.05-21.10 10.85 -0.75 0.90 -0.07 0.28 9.46-28.26 17.84 -0.12 0.72 -0.17 0.13

注：SW、CQ 和 HL 表示三处研究区，依次为沙湾、陈旗和回龙；BRL、BL、DAL、GL、SL、RP 和 FL 表示土地利用类型，依次为裸岩地、裸土地、旱耕地、草地、灌木地、水稻田和林地。

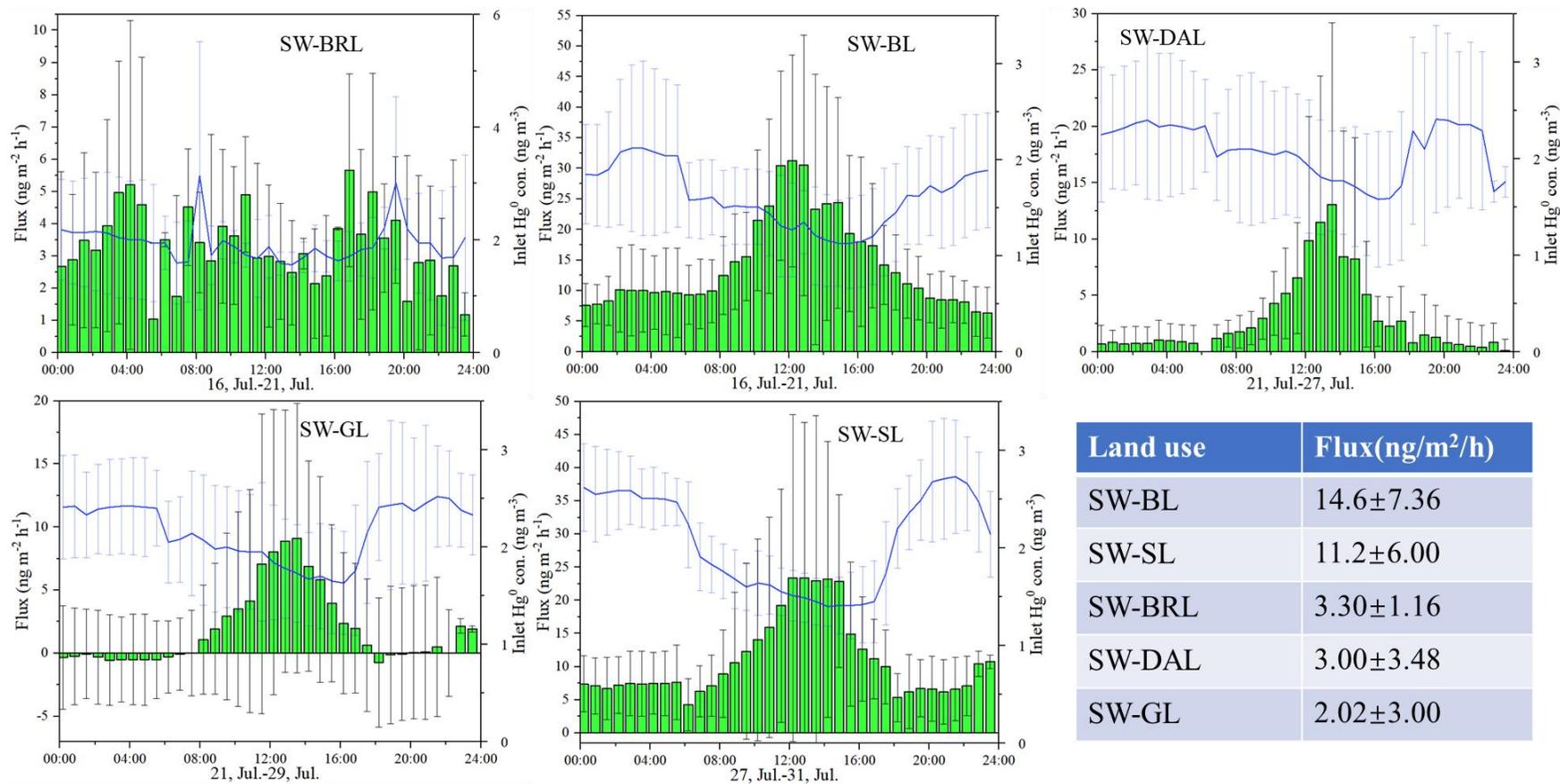


图 S1 沙湾夏季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

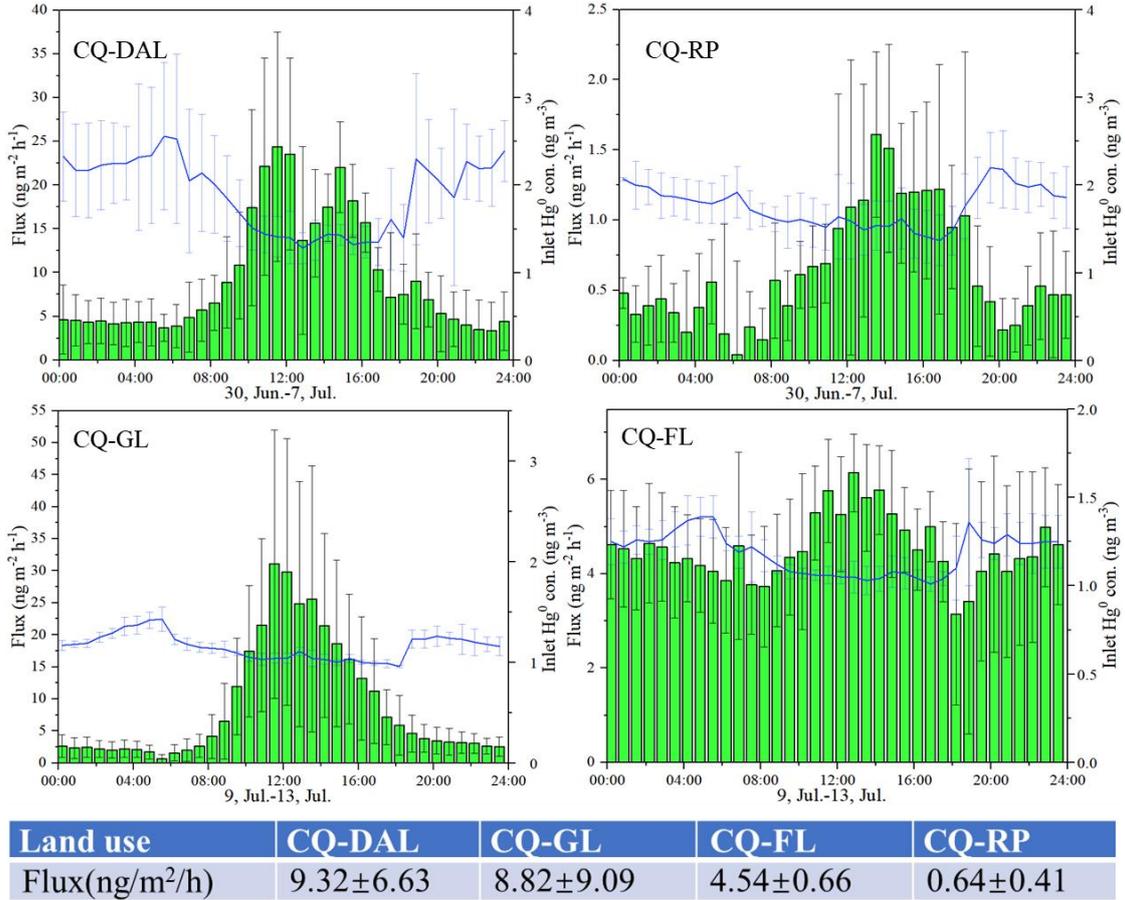


图 S2 陈旗夏季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

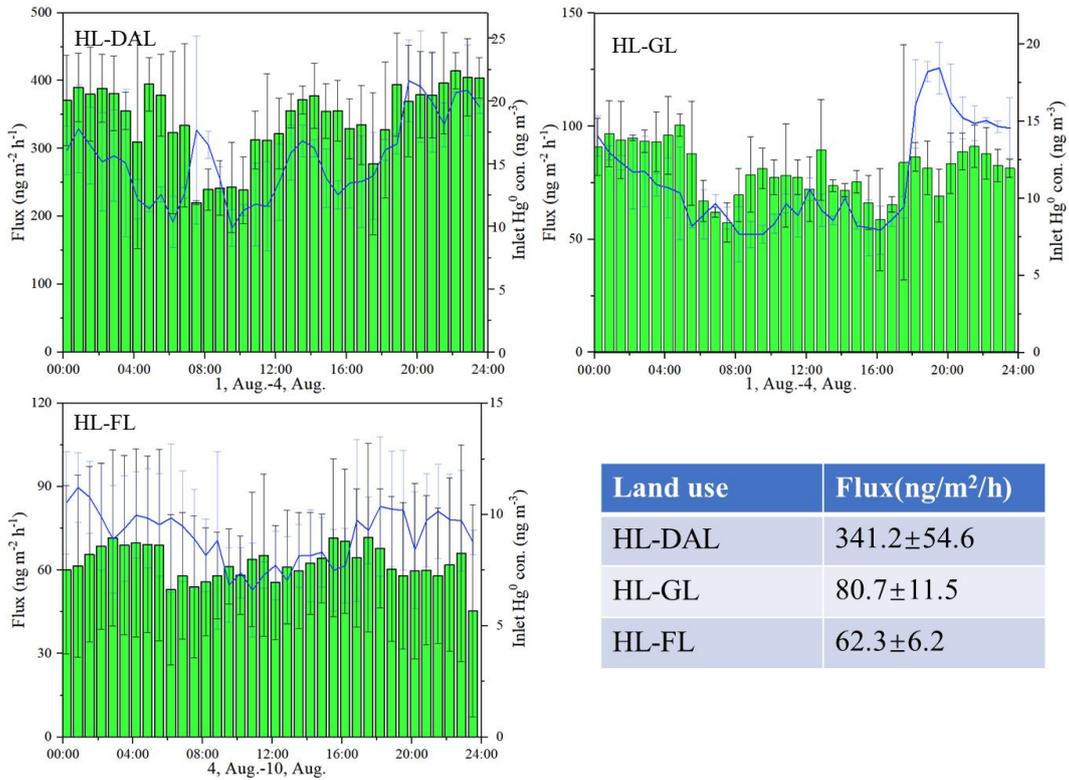


图 S3 回龙夏季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

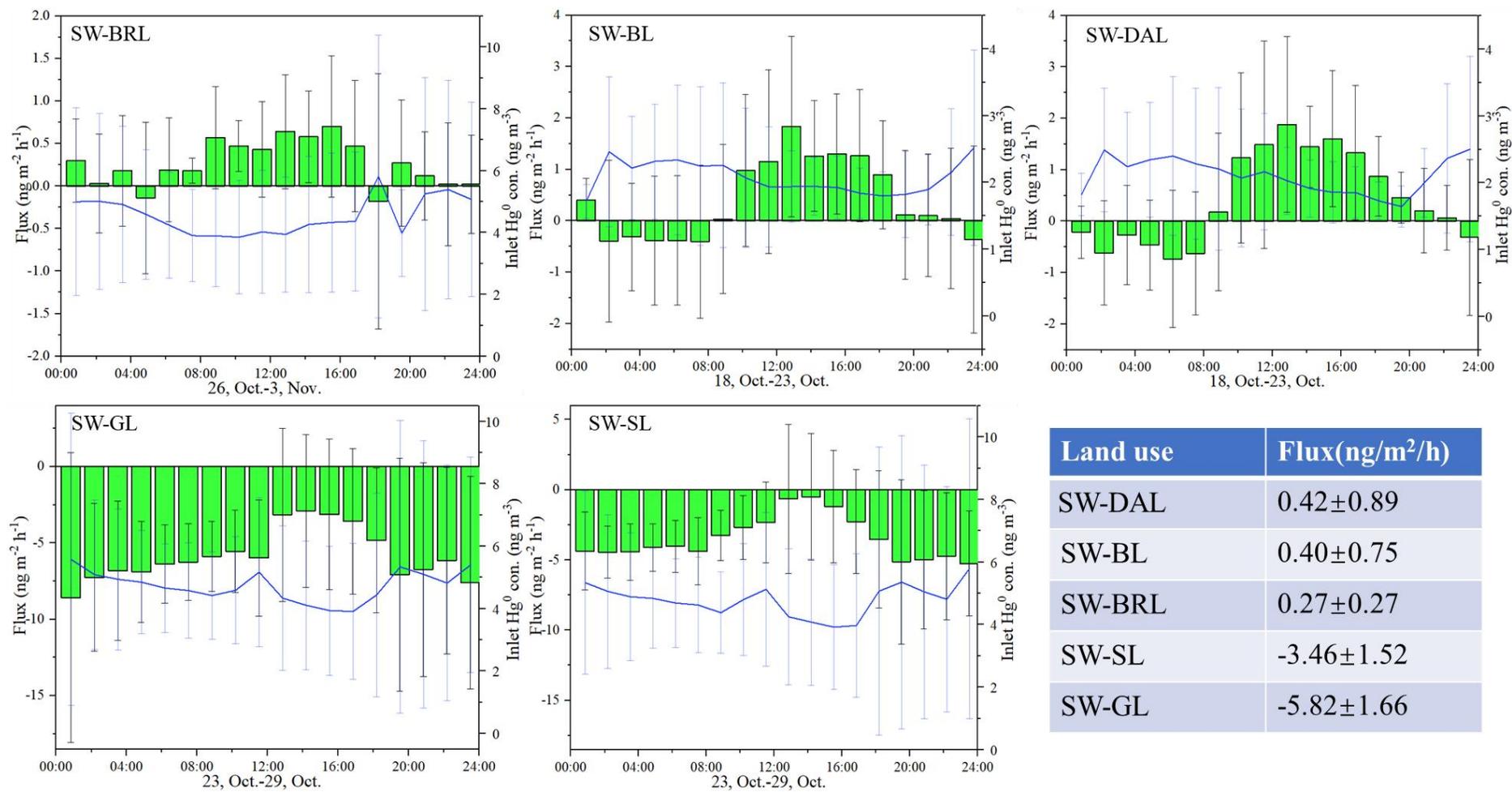


图 S4 沙湾秋季不同土地利用类型下空气-地面 Hg^0 交换通量

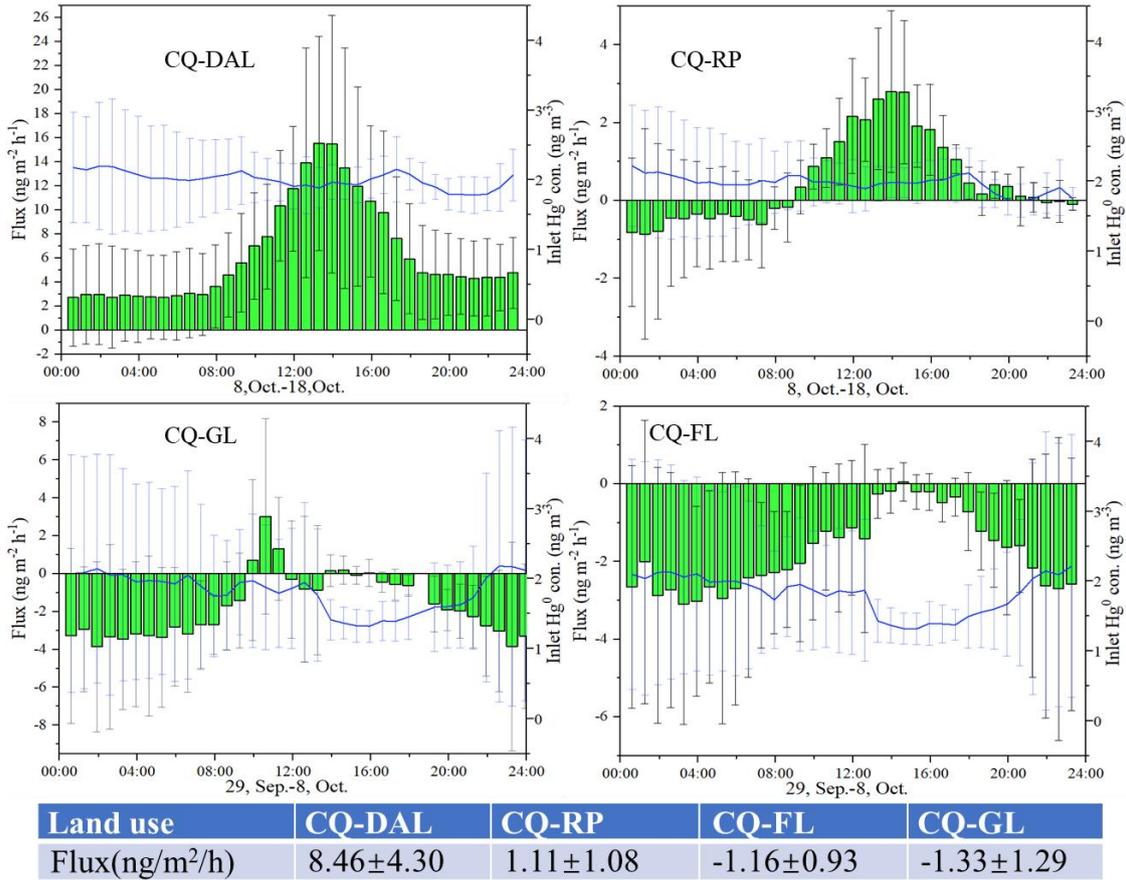


图 S5 陈旗秋季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

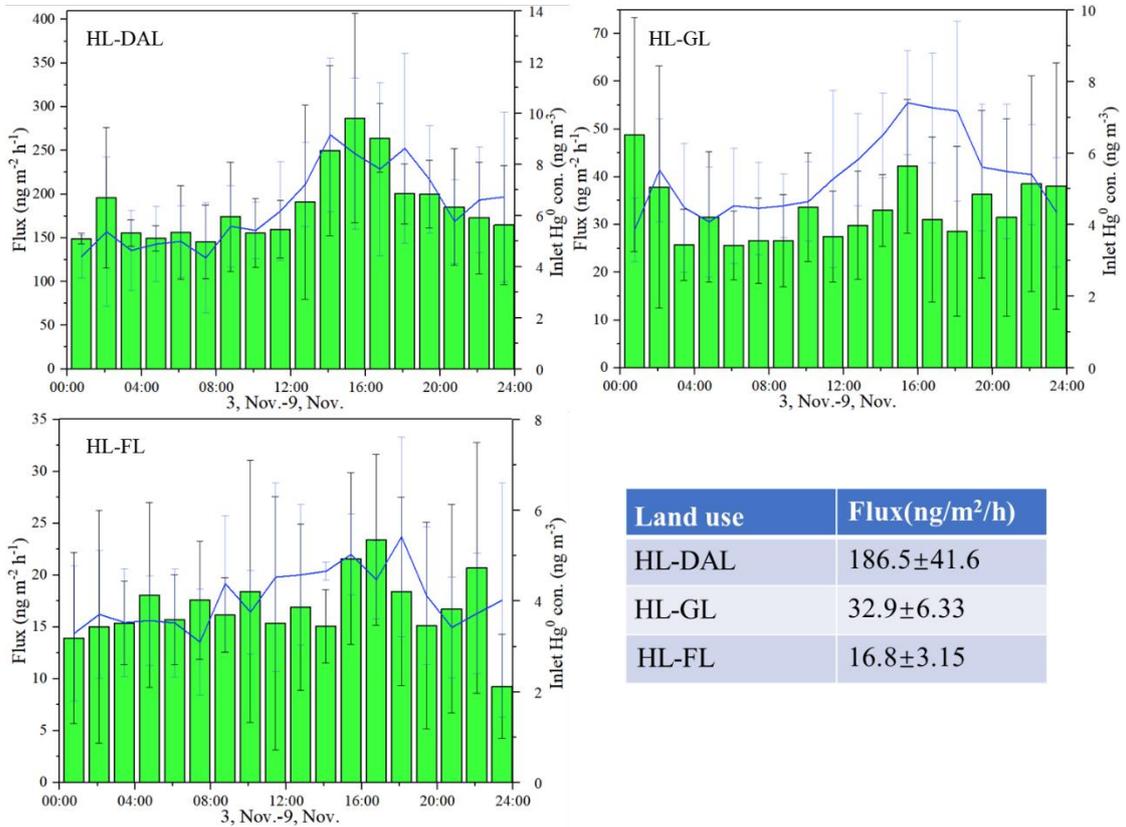


图 S6 回龙秋季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

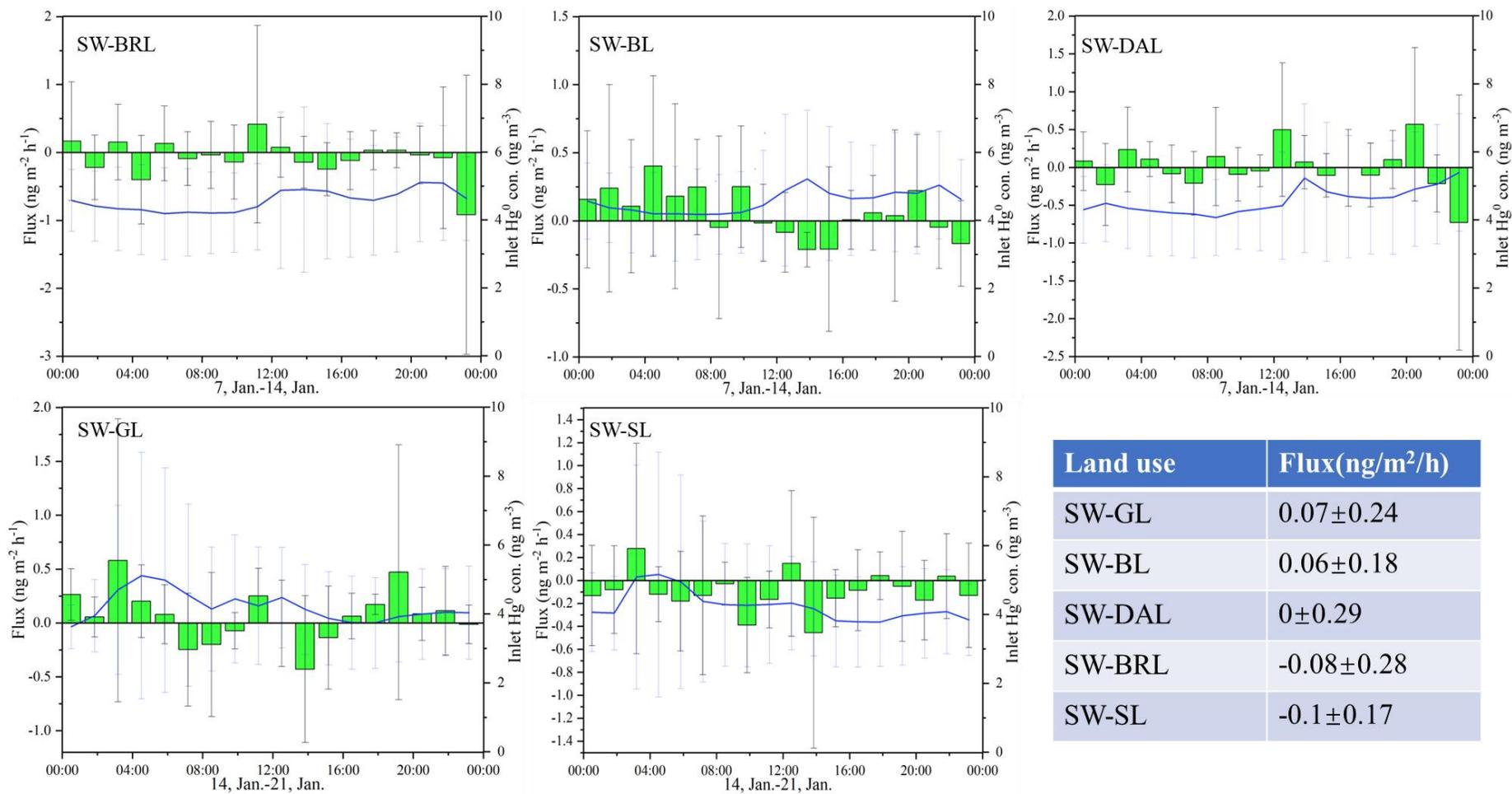


图 S7 沙湾冬季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

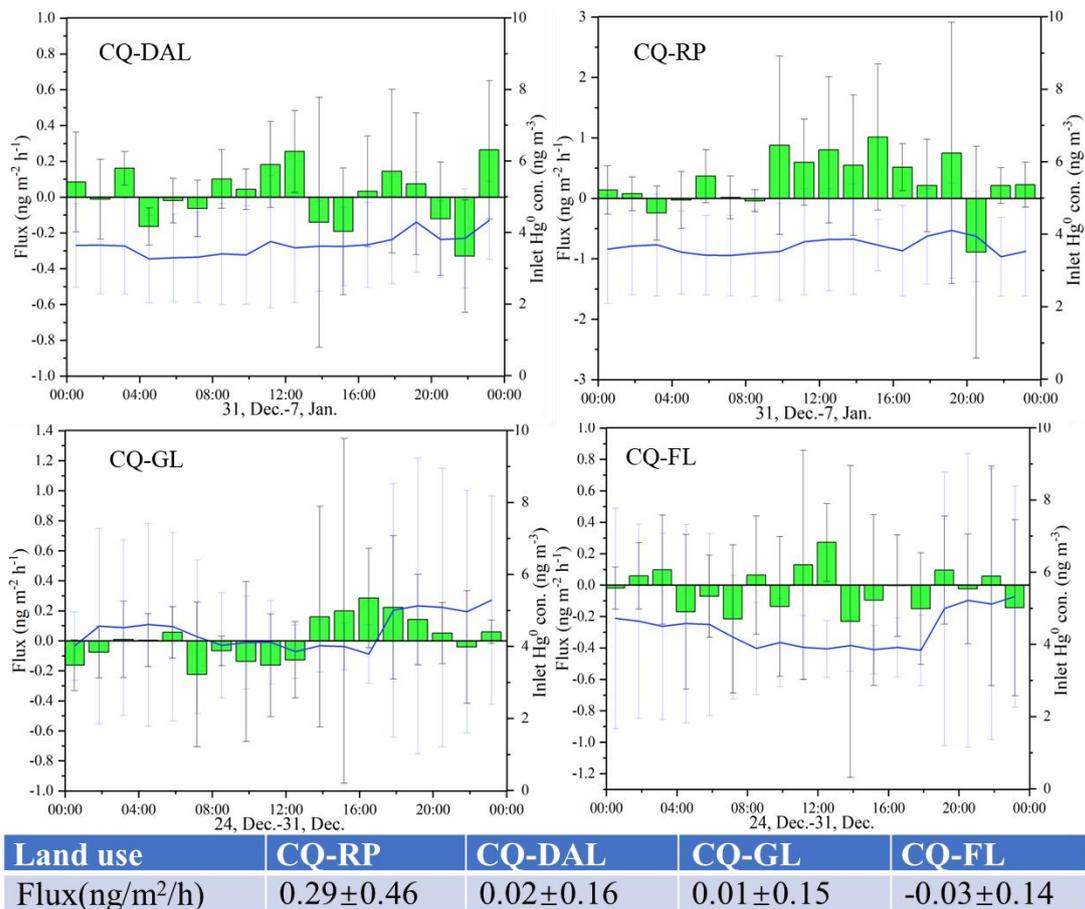


图 S8 陈旗冬季不同土地利用类型下空气-地面 Hg^0 交换通量

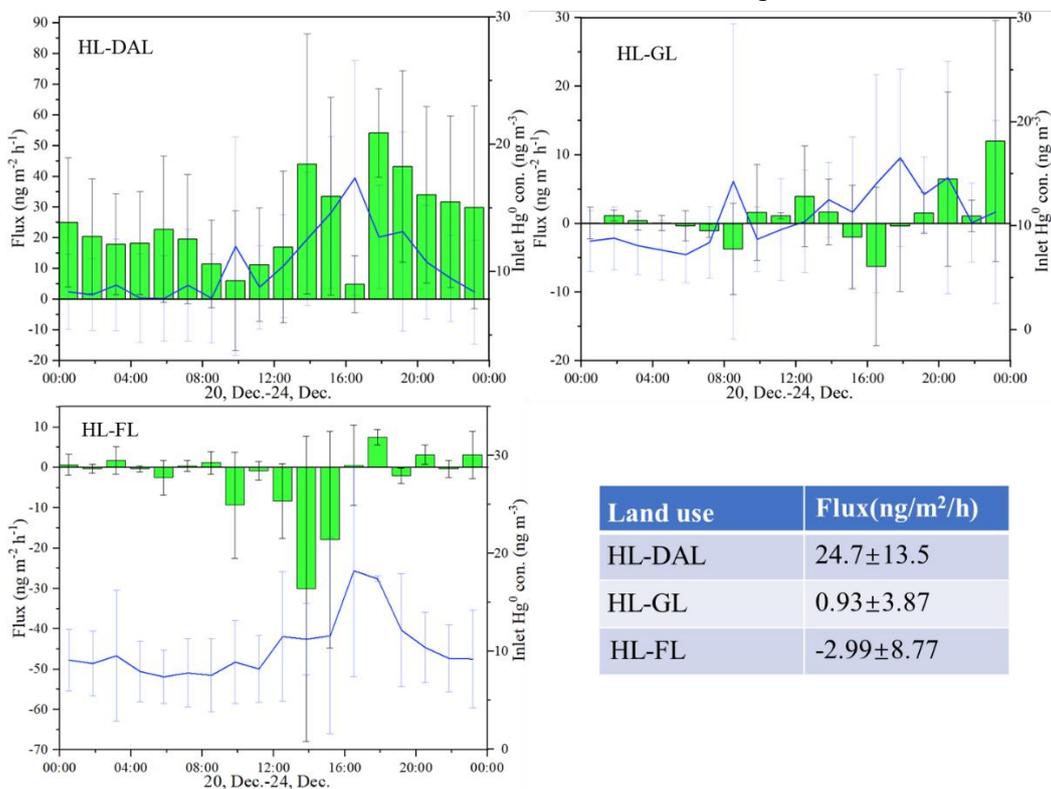


图 S9 回龙冬季不同土地利用类型下空气-地面 Hg^0 交换通量

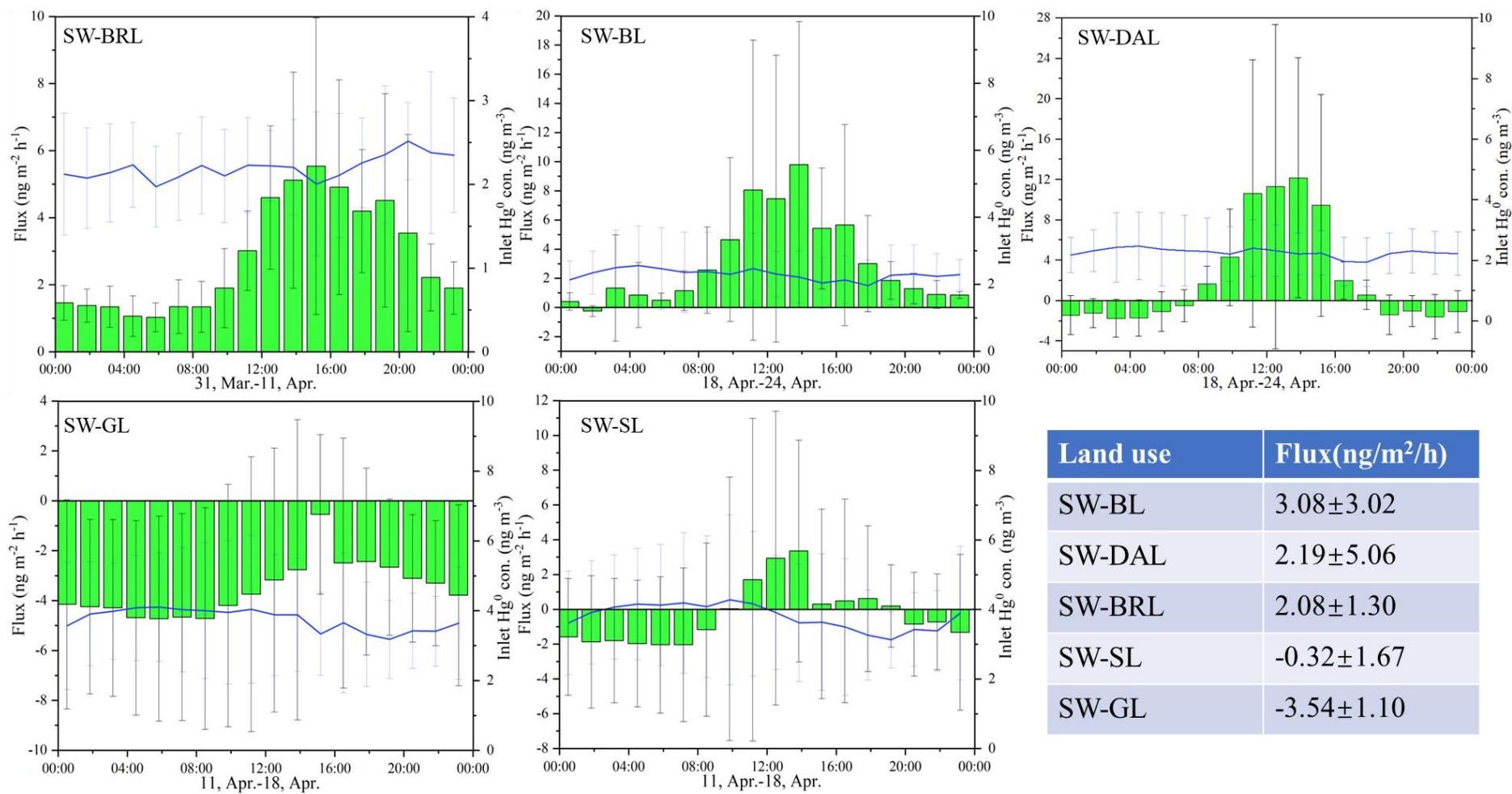


图 S10 沙湾春季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

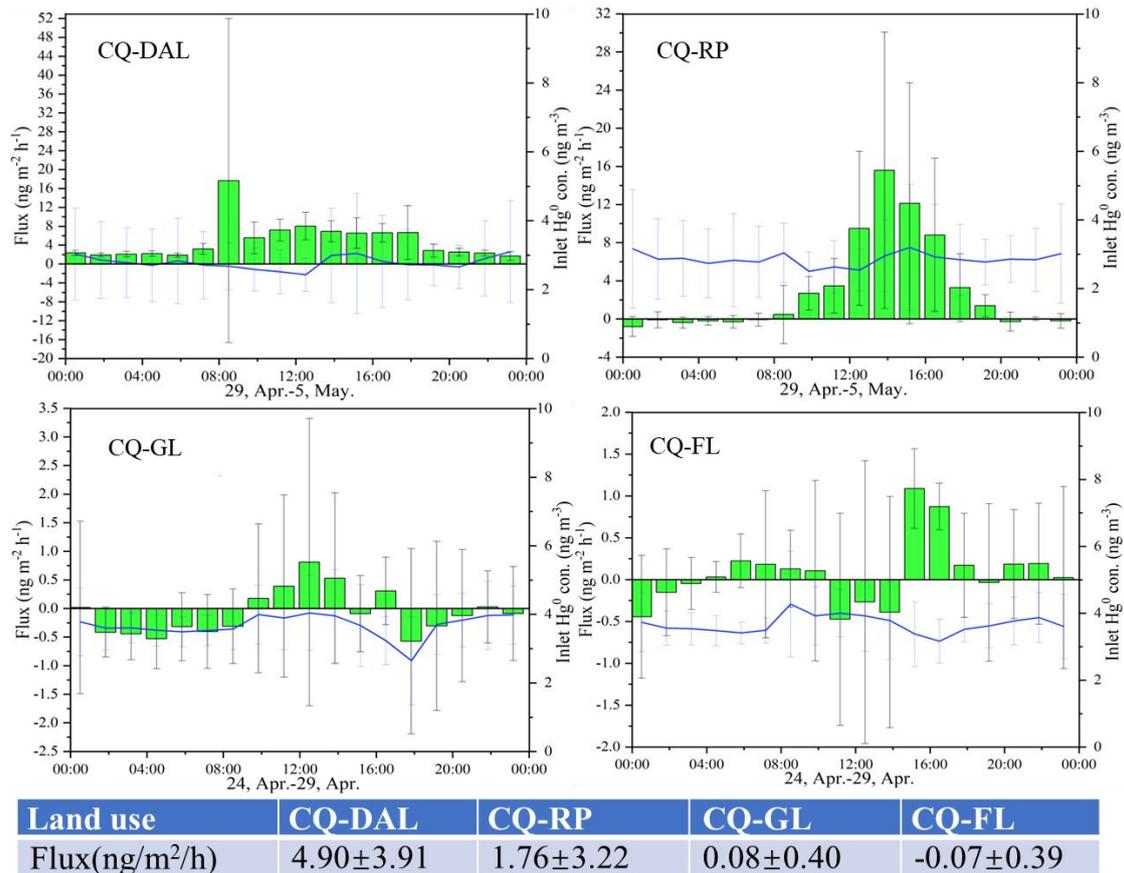


图 S11 陈旗春季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

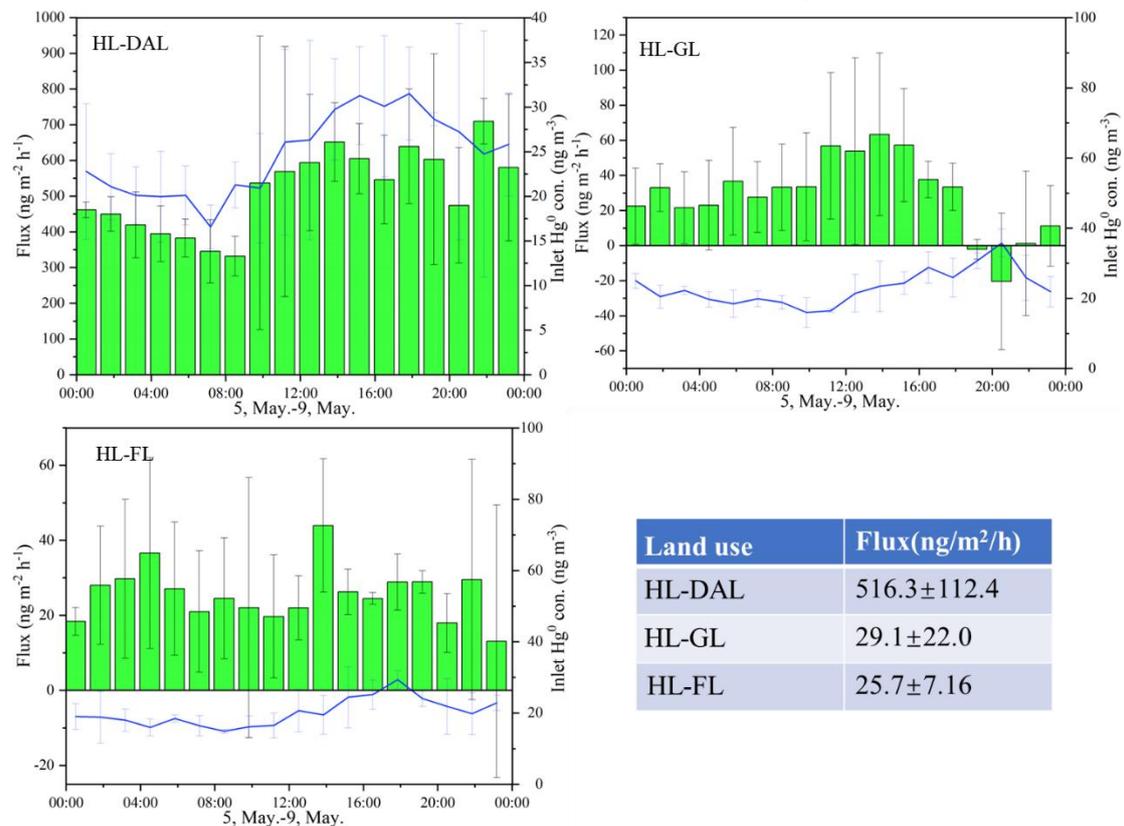


图 S12 回龙春季不同土地利用类型下空气-地面 Hg⁰ 交换通量

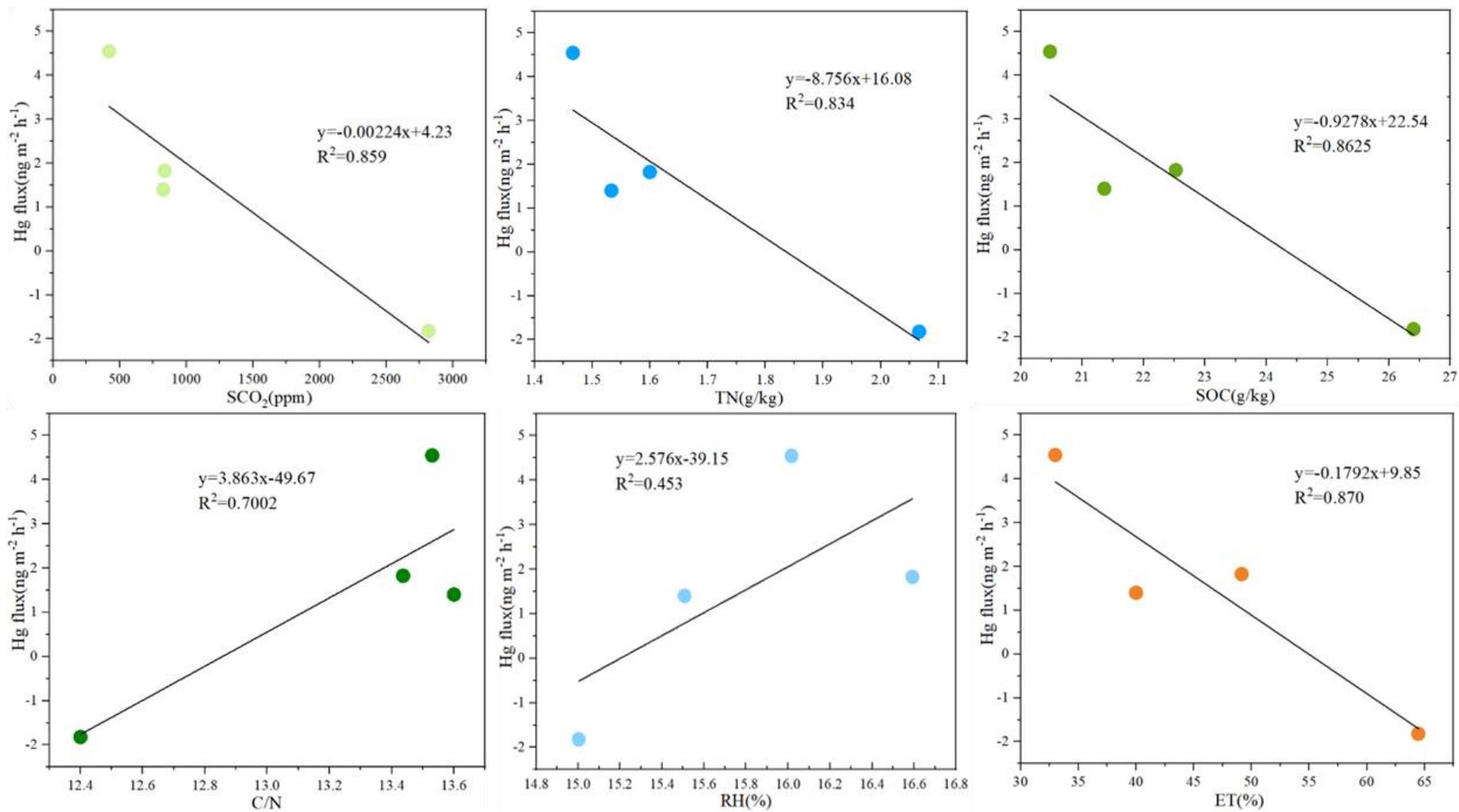


图 S12. 地表与大气 Hg⁰ 交换通量与相关环境因子的关系

致谢

2013年3月27日，从湖南老家出发，坐着绿皮火车，怀着惴惴不安而又激动的心情，历经20多个小时，来到中国科学院地球化学研究所参加硕士研究生的复试。这是我与地化所结缘的开端，迄今已是整整十年。

匆匆流走的是岁月，悄悄沉淀的是师恩！能够成为冯老师的学生，在冯老师的指导下不断学习和成长是一件无论何时想起来都感觉幸福满满的事情。冯老师的支持总是很关键：在考硕、读博、做博士后等前行的路口，老师一次次地接纳了我。在我第一篇SCI文章投稿不顺的时候，老师亲自写邮件帮我争取到了重投的机会。在第四篇文章初步成形时老师给出定位，拟投WR，我原以为能投个普通一区就不错了，是您的支持和定位给了我鼓励，在投稿前您亲自帮我修改完善，最终能成，离不开老师的关键性支持。冯老师的帮助总是很及时：冯老师很忙，肩上的担子很重，但平时给老师发的邮件或消息，都能得到及时回复，在遇到事情的时候感到很踏实。在我找工作进展不顺的时候，老师给予了雪中送炭般的帮助，为我大力推荐。冯老师的关爱总是很温暖：不论是在学业上、工作上，还是生活上，老师时常会关心地问一问，让人心里总是暖暖的。特别是在得知我小两口在备孕的情况，宽慰我们放松心态，建议加强锻炼。

在汞课题组的经历厚重且美好。课题组里的老师们可亲可敬，才华出众。师兄姐妹们互帮互助，团结友爱。不会忘记，有幸和你们一起参加济州岛、普罗维登斯和克拉科夫汞会议的情景，以及也曾一起在老所图书馆701、新所四号楼403和一号楼205学习工作的模样。感恩这些闪闪发光的日子和日子里的你们。

感谢刘再华老师，彭韬老师，赵敏老师、罗维均老师和刘德祥老师等在我的科研工作特别是野外工作中提供的宝贵支持。感谢刘承帅老师、洪冰老师和李社红老师等在我的青年基金修改过程中给予的宝贵建议。

小时候，父母亲是我的依靠，拼尽全力供我念书，接触更广阔的世界。现如今，我会努力做好您们的依靠，好好工作，把家庭建设好。小芬吾妻，温婉大方，知书达理，得之我幸！

“天地者，万物之逆旅；光阴者，百代之过客”。过往珍藏于心底，重整行装再出发。

夏吉成

2023年6月

作者简介及博士后期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

夏吉成, 男, 湖南邵阳人。

2009年9月-2013年6月, 就读于湖南城市学院, 获得学士学位。

2013年9月-2016年6月, 就读于中国科学院大学, 中国科学院地球化学研究所, 获得硕士学位。

2016年7月-2017年8月, 就职于中国科学院地球化学研究所, 担任科研助理。

2017年9月-2020年6月, 就读于中国科学院大学, 中国科学院地球化学研究所, 攻读博士学位。

2020年6月-2023年6月, 在中国科学院地球化研究所从事博士后研究, 主要研究方向为喀斯特生态系统汞的地球化学循环。

博士后期间发表的学术论文:

(1) **Xia J**, Wang J, Zhang L, Wang, X., Yuan, W., Peng T., Zheng L., Tian W., Feng, X*., 2022. Migration and transformation of soil mercury in a karst region of southwest China: Implications for groundwater contamination. *Water Research*, 226: 119271.

(2) **Xia, J.**, Wang, J., Zhang, L., Wang, X., Yuan, W., Zhang H., Peng T., Feng, X*., 2021. Mass Balance of Nine Trace Elements in Two Karst Catchments in Southwest China. *Science of the Total Environment*, 786:147504.

(3) **Xia, J.**, Wang, J., Zhang, L., Wang, X., Yuan, W., Anderson, C. W., Feng, X*., 2021. Significant mercury efflux from a Karst region in Southwest China-Results from mass balance studies in two catchments. *Science of the Total Environment*, 769, 144892.

(4) Caplette, J. N., Gfeller, L., Lei, D., Liao, J., **Xia, J.**, Zhang, H., Feng, X., Mestrot, A. 2022. Antimony release and volatilization from rice paddy soils: Field and microcosm study. *Science of The Total Environment*, 842, 156631.

(5) Wang, X., Yuan, W., Lin, C. J., Wang, D., Luo, J., **Xia, J.**, Zhang W., Feng, X. 2022. Root uptake dominates mercury accumulation in permafrost plants of Qinghai-Tibet Plateau. *Communications Earth & Environment*, 3(1), 287.

学术会议报告：

- (1) 夏吉成, 冯新斌*, 王建旭., 2021. 典型喀斯特小流域汞的质量平衡研究, 第三届岩溶青年学术论坛, 贵州贵阳.
- (2) 夏吉成, 冯新斌*, 王建旭., 2023. 喀斯特小流域土壤汞的迁移转化及其对地下水的影响, 第八届青年地学论坛, 湖北武汉.

博士后期间主持的科研工作：

- (1) 国家自然科学基金委员会, 青年科学基金研究, 42107497, 土地利用类型对喀斯特小流域汞关键再分配过程的影响研究, 2022-01 至 2024-12, 在研。
- (2) 贵州省科学技术厅, 基础研究计划研究, 黔科合基础-ZK[2021]一般 227, 贵州典型喀斯特小流域汞的迁移及转化的研究, 2021-04 至 2024-03, 在研。