

陕西旬阳汞矿区大气降水中汞形态分布特征

敖明^{1,2} 张超² 吴永贵¹ 徐晓航² 钱晓莉^{1,2} 仇广乐^{2*}

(¹贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; ²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, 贵阳 550081)

摘要 2012年7月—2013年9月对旬阳汞矿区大气降水中总汞、活性汞和溶解气态汞污染特征以及微量元素浓度进行了调查,分析了汞与微量元素浓度之间的相关性。结果表明:旬阳汞矿区大气降水中总汞、活性汞和溶解气态汞浓度的平均值分别为 (48 ± 43) 、 (13 ± 9.0) 和 (3.8 ± 3.6) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度变化范围分别为4.4~253、0.39~43和0.41~17 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;大气降水中活性汞和溶解气态汞分别占总汞浓度的27%和7.9%,其他无机汞形态是其主要存在形态,占总汞浓度的65%;雨水的pH平均值为5.4,变化范围为4.2~6.7;大气降水中Hg和Sb、Se呈显著的正相关, R^2 分别为0.67和0.54,说明Hg和Sb、Se具有相同的来源,其中旬阳汞矿的开采和汞锑冶炼等人为释放源为主要贡献源,其次为燃煤源。

关键词 大气降水;汞;微量元素;污染特征;来源

Characteristics of mercury species in the atmospheric precipitation from Xunyang mercury mining district in Shaanxi Province. AO Ming^{1,2}, ZHANG Chao², WU Yong-gui¹, XU Xiaohang², QIAN Xiao-li^{1,2}, QIU Guang-le^{2*} (¹College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: Concentrations of total mercury (THg), reactive mercury (RHg), and dissolved gaseous mercury (DGM) in precipitation collected from Xunyang Hg mining district in Shaanxi Province from July 2012 to September 2013 were measured. The trace elements in precipitation were analyzed as well. Results showed that average concentrations of THg, RHg, and DGM were (48 ± 43) , (13 ± 9.0) , and (3.8 ± 3.6) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, with ranges of 4.4–253, 0.39–43, and 0.41–17 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The fractions of Hg species accounted for 27% in RHg, 7.9% DGM, and 65% in other inorganic forms. The average pH value in rain was 5.4, with a range of 4.2–6.7. Mercury in precipitation exhibited significantly positive correlation with both Sb ($R^2=0.54$) and Se ($R^2=0.67$), indicating a similar source of the three elements due to the Hg mining activities. However, the local coal combustion might be another important source of Hg in wet deposition far from the Hg mining region.

Key words: precipitation; mercury; trace element; pollution; source.

研究表明,金属冶炼、化石燃料燃烧、垃圾焚烧和氯碱制造等人类活动,每年会以单质气态汞($\text{Hg}^0=53\%$)、活性气态汞($\text{RGM}=37\%$)和颗粒态汞($\text{Hg}_p=10\%$)形式向大气排放约 $2000\times 10^3\sim 2600\times 10^3$ kg汞(Pirrone *et al.*, 1996; Shia *et al.*, 1999; Pacyna *et al.*, 2002),成为大气汞的一个重要来源。中国是人为活动排汞最多的国家(Streets *et al.*, 2005; Wu

et al., 2006)。1999年人为活动向大气释汞量达 $(536\pm 236)\times 10^3$ kg,占全球总排汞量的1/4,主要来自于燃煤燃烧和金属冶炼,分别占中国总释汞量的38%和45%(Streets *et al.*, 2005)。全球大气汞循环模型研究显示,约50%的大气汞(主要为 Hg^0)参与了全球大气循环,另外50%的汞(包括:RGM、 Hg_p 和少量 Hg^0)则很快在排放源附近沉降,其中RGM主要以干沉降的形式沉降, Hg_p 则主要以湿沉降的形式沉降(Bullock *et al.*, 1998; 朱佳雷等, 2014)。

本研究选择中国目前唯一仍在大规模汞冶炼的

国家重点基础研究计划项目(2013CB430004)和国家自然科学基金项目(41173126和41273152)资助。

收稿日期: 2015-11-25 接受日期: 2016-03-24

* 通讯作者 E-mail: qiuguangle@mail.gyig.ac.cn

陕西旬阳汞锑矿山为研究对象,调查典型冶炼活动对大气降水中的汞含量及形态分布的影响,结合降水中总汞与微量元素含量的相关性分析,初步判断大气降水中汞的来源以及各形态汞的浓度时空变化规律,以期为进一步了解汞矿山活动导致大气汞污染带来的环境效应提供基础数据支撑。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

旬阳汞锑矿田位于陕西省东南部,是中国著名的四大汞矿基地之一。该矿田主要由公馆和青铜沟两个大型矿床以及大槽、大寨子、砂铜沟、竹筒沟和马鞍寨等矿点组成,矿区面积约 280 km²,是国内最大的汞锑共生矿床,其矿藏储量达 14000×10³ kg,占全国汞储量的 20%(彭大明,1998;张颖等,2010)。鉴于贵州汞矿于 20 世纪 90 年代末全面停产,陕西旬阳汞矿已成为我国名副其实在产“汞都”。目前旬阳县境内汞锑矿开采 4 家、汞锑冶炼 2 家。汞锑矿开采及冶炼产生的废气、废水及废渣,未经过处理被排放到周边环境,对周围大气、河流和土壤造成了严重污染(张璐,2008)。

本文根据汞锑矿、冶炼厂和尾矿库的位置,在小流域尺度上随着距离冶炼厂距离的增加,从上游至下游选取了 5 个点 S1、S2、S3、S4 和 S5 作为大气降水的采样点(图 1),其中 S1 则位于小流域最上游, S2 次之,在 S1 与 S2 两点之间为旬阳汞矿冶炼厂, S4 位于青铜沟汞矿区附近, S3 介于 S2 与 S4 之间, S5 位于小流域最下游。此外,选择距离污染源较远的 S6 作为对照点,此采样点位于距构元镇以西 2 km 处的某偏僻小山村。各采样点位置见图 1。

1.2 样品采集

大气降水的采样装置由两部分组成:一部分是

由硼硅玻璃材料制成的漏斗型集雨杯(3L);另一部分是容积为 1 L 的聚乙烯采样瓶和过滤嘴。玻璃装置在采样之前均在 500 ℃ 高温条件下除汞净化 30 min。采样瓶经过滤嘴和集雨杯连接后,置于隔热的圆柱形 PVC 桶内,以避免太阳辐射使雨水中汞形态发生转化(Seller *et al.*, 1996)。整个采样装置长期水平固定在距地面 1.5 m 高的三脚架上,以避免地面灰尘等外界因素对雨水的影响。

采样时间为 2012 年 7 月—2013 年 9 月,采集的雨水样品为全时间段的混合样,约一个月采集一次雨水,6 个点共采集雨水样 72 个。采集样品时,将样品分成 3 份,第 1 份加入体积比为 0.4% 的超纯盐酸,并在 4 ℃ 条件下避光保存以测雨水中总汞、活性汞和溶解气态汞的含量;第 2 份加入体积比为 0.2% 的超纯硝酸,以测雨水中的微量元素含量;第 3 份在 4 ℃ 条件下避光保存以测雨水的 pH。一般而言,水体中的活性汞(RHg)主要由 HgCl₂、HgBr₂、Hg(OH)₂ 等挥发性汞化合物组成;溶解气态汞(DGM)是指溶解在雨水中的气态总汞(包括 Hg⁰ 以及 RGM 等)。

1.3 样品分析及质量控制

样品中总汞、活性汞、溶解气态汞含量采用两次金汞齐冷原子荧光光谱法(CVAFS)测定,利用加拿大 Tekran 2500 型测汞仪进行分析,测定方法参考闫海鱼等(2003),不同形态汞的预处理方法见表 1。仪器绝对检出限为 0.1 pg,方法最低检出限为 0.02 ng·L⁻¹。雨水中微量元素含量采用电感耦合等离子体质谱仪 ELAN DRC-e(美国 Perkin-Elmer 公司)测定。大气总汞(TGM)的测定是利用俄罗斯 Lumex 公司生产的 RA-915+塞曼效应汞分析仪进行测定, TGM 数据为近地表大气中的总气态汞含量。大气降水 pH 值利用上海雷磁 PHS-3C/3E 型精密酸碱度值检验检测仪测定。所有样品的汞分析测定在采集样品后的 28 d 内完成。

样品的试验质量控制,包括空白对照、准确度和精密度。空白采用野外空白、试剂空白、试验器皿空白(控制在样品浓度的 10% 以内)来控制样品中汞的形态分析质量;在汞形态分析过程中,每组测试均以加标回收率(加标回收率控制在 80%~120%)来判断分析测试的准确度;按占有所有样品数 10% 的比例插入 3 个平行样,平行样之间的相对标准偏差控制在小于 10% 的范围内,以检验试验结果的精确度。



图 1 研究区域及采样点位置示意图
Fig.1 The study area and location of the sampling sites

表 1 不同形态汞的预处理方法及步骤
Table 1 The analytical method and procedure of Hg species in water samples

| 汞形态 | 分析步骤 | 测试方法 |
|-------|--|-------------------------------------|
| 总汞 | ①25 mL 水样+125 μ L BrCl 于室温下放置 24 h ②测定前半小时加 60 μ L 盐酸羟胺还原过量的 BrCl ③气泡瓶+2.5 mL 25%的超纯硝酸+1 mL 氯化亚锡 | 两次金汞齐预富集 CVAFS (Tekran 2500) 分析法 |
| 活性汞 | 5 mL 水样+250 μ L 25%的超纯硝酸+1 mL 氯化亚锡 | 同上 |
| 溶解气态汞 | 40 mL 水样,直接 N ₂ 吹脱并用金管富集待测 | 同上 |

1.4 数据处理与分析

数据分析过程中,使用 CorelDraw 13.0(加拿大 Corel 公司)绘制采样图,用 Origin 8.5(美国 Origin Lab 公司)软件作数据分析图,运用 IBM SPSS 20 Statistics(美国 IBM 公司)进行雨水中微量元素含量与总汞浓度之间的相关性分析。

2 结果与分析

2.1 大气降水中汞的形态分布特征

2.1.1 年平均变化特征 旬阳汞锑矿区大气降水中总汞 (THg)、活性汞 (RHg) 和溶解气态汞 (DGM) 浓度的年平均值分别为 48 ± 43 、 13 ± 9.0 和 3.8 ± 3.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 浓度变化范围分别为 $4.4\sim253$ 、 $0.39\sim43$ 和 $0.41\sim17$ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 2)。在所有样品中 RHg 和 DGM 分别占 THg 浓度的 27% 和 7.9%。大气降水采集期间内,研究区大气气态总汞 (TGM) 浓度年平均值为 $50\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 变化范围 $0.05\sim278\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。大气降水 pH 变化范围为 $4.2\sim6.7$, 平均值为 5.4 (表 2)。

比较中国背景区长白山 (万奇, 2008)、贡嘎山 (付学吾, 2008) 大气降水中汞的平均总汞浓度 10

表 2 旬阳大气降水中不同形态汞含量分
Table 2 Concentrations of Hg species in atmospheric precipitations in Xunyang

| 采样点 | pH | THg ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) | RHg ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) | DGM ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) | TGM ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) |
|-----|--------------|--|--|--|--|
| S1 | 5.5 | 39 ± 29 | 14 ± 8.2 | 3.1 ± 1.6 | 27 ± 36 |
| S2 | 5.4 | 104 ± 56 | 15 ± 6.9 | 5.3 ± 3.0 | 192 ± 60 |
| S3 | 5.3 | 34 ± 19 | 16 ± 14 | 3.4 ± 3.0 | 19 ± 14 |
| S4 | 5.3 | 60 ± 44 | 14 ± 8.7 | 5.8 ± 5.8 | 36 ± 13 |
| S5 | 5.3 | 36 ± 21 | 12 ± 8.5 | 2.9 ± 2.7 | 17 ± 7.0 |
| S6 | 5.8 | 12 ± 8.5 | 6.5 ± 3.9 | 2.3 ± 3.8 | 20 ± 16 |
| 平均值 | 5.4 | 48 ± 43 | 13 ± 9.0 | 3.8 ± 3.6 | 50 ± 68 |
| 范围 | $4.2\sim6.7$ | $4.4\sim253$ | $0.39\sim43$ | $0.41\sim17$ | $0.05\sim278$ |

$\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 旬阳大气降水中总汞平均浓度约是背景区 5 倍。但是与我国其他受人为活动影响的地区相比,例如:郭艳娜等 (2008) 乌江流域大气降水中总汞的年平均浓度为 $49\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和刘娜等 (2011) 贵阳市大气降水中总汞的平均含量为 $18\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 旬阳汞矿区大气降水中汞的含量与乌江流域大气降水相当,但高于贵阳市大气降水。本研究大气降水 pH 与流经汞矿区的公馆河以及竹筒河的 $\text{pH}=8.2$ 相比 (Qiu *et al.*, 2012), 雨水呈酸性和弱酸性。由于河水 pH 升高主要与当地正在进行的汞锑矿开采、冶炼等人为活动产生的废渣、废液排放到河流中有关 (张璐, 2008), 大气降水的弱酸性可能受大气中其他污染物的影响。

2.1.2 季、月变化特征 不同季节以及距离冶炼厂远近的不同,大气降水中总汞、溶解气态汞的浓度变化较大,但各形态汞浓度变化趋势基本一致 (图 2)。

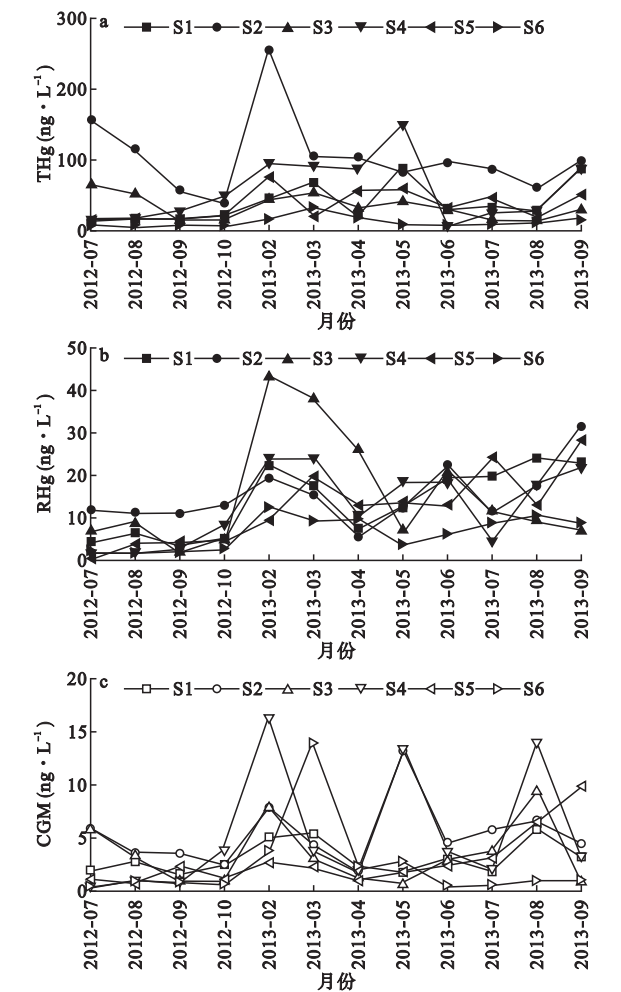


图 2 大气降水中不同汞形态浓度的月变化
Fig.2 Monthly variations of concentrations of Hg species in atmospheric precipitation

数据结果显示,大气降水在春、夏、秋和冬 4 个季节中的总汞浓度,分别为 62、35、44 和 88 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,活性汞浓度为 15、10、13 和 22 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,总汞与活性汞平均呈现为冬季>春季>秋季>夏季;不同于总汞与活性汞,溶解气态汞浓度呈现出冬季>春季>夏季>秋季的规律,对应浓度分别为 4.3、3.2、2.8 和 7.3 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究结果与郭艳娜等(2008)乌江流域大气降水中不同汞形态分布相类似,均呈现出了冬、春季节高,夏、秋季节低的变化特点。这与旬阳汞矿区位于秦岭东南端的地势有关,每年冬春季寒冷干旱少雨,雨水洗脱作用减弱,加之当地居民靠燃煤取暖,从而导致了收集的雨水中总汞、活性汞和溶解气态汞浓度明显高于夏秋两季。

距离汞锑矿冶炼厂较近的 S2 和 S4 采样点,大气降水中的总汞、活性汞、溶解气态汞浓度在冬春季明显高于其他采样点,距离汞锑矿区越远大气降水中总汞、活性汞和大气汞浓度越低,主要是由于 S2 和 S4 处在下风向,位于上风向汞锑矿冶炼厂释放的气态汞直接导致大气汞浓度升高(Qiu *et al.*, 2012),加之周围地势多山环境使得大气汞不易扩散,这样在大气降水过程中会带入大量汞进入雨水,造成了雨水中汞含量的升高。

从图 2a、图 2b 可以看出,大气降水中总汞与活性汞浓度变化趋势一致,暗示它们主要受汞锑矿冶炼的影响。由于溶解气态汞不仅与冶炼活动有关,还与大气汞干湿沉降过程中大气环境的物理化学性质有关,因此表现出了与总汞和活性汞不同的变化规律。尽管活性汞在大气汞中所占的比例较小,但是其易溶于水和相对活泼的化学性质,以及易吸附于空气中的胶体颗粒和雨滴表面,通过干湿沉降返回地面,成为雨水中汞的主要贡献者(Salbu *et al.*, 1995;商立海等,2003)。Meng 等(2011)研究遭受大气汞高沉降通量影响的稻田土壤与水稻汞含量后发现,随着沉降时间的增长,土壤甲基汞从初始浓度 0.09 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 显著升高至 2.6 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,增加了近 30 倍,导致了稻米中甲基汞升高,显示了从大气中沉降到地表的汞“新汞”具有极强的甲基化能力。由此可见,大气汞沉降不仅是表生环境中无机汞的一个重要来源,通过干湿沉降带入的“新汞”更容易发生甲基化作用而形成甲基汞,而被生物吸收和利用(Hintelmann *et al.*, 2002)。这也进一步暗示,大气降水中的汞在生物地球化学循环演化过程中的作用是不可忽视的。

2.1.3 大气降水汞与大气汞的关系 从图 3 可以看出,旬阳大气降水中 THg、RHg、DGM 和 TGM 平均浓度变化趋势一致。采样点 S2 和 S4 各形态汞年平均浓度明显高于其它采样点,这主要是由于 S2 和 S4 分别距离汞锑矿冶炼厂和采矿区较近,且为下风向,受矿山活动过程中排放的大气汞影响最显著,从而导致 S2 和 S4 两个地方的雨水中各形态汞的相对含量偏高。其他采样点(S1、S3、S5 和 S6)由于受到小流域内多山地势的影响,易溶于水的活性汞、颗粒态汞很快会通过干湿沉降在汞矿区附近沉降,从而减弱了大气汞的影响。

通过对大气降水中的 THg、RHg、DGM 和 TGM 相关性分析发现,大气降水中 THg 与 TGM 呈显著的正相关关系($R^2=0.49, P<0.01$)(表 3),这说明雨水中的汞主要受大气中的汞浓度影响。活性汞与溶解气态汞(DGM)之间呈显著的正相关关系($R^2=0.42, P<0.01$),表明大气降水中活性汞有一部分是溶解气态汞,活性汞与溶解气态汞之间在有水的条件下可以发生氧化还原反应而相互转化。

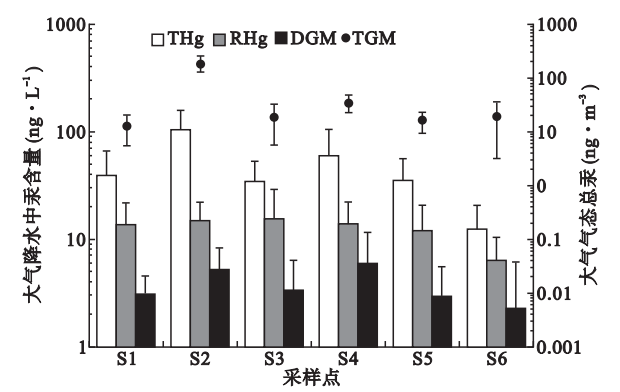


图 3 旬阳汞锑矿区不同采样点大气降水中总汞(THg)、活性汞(RHg)、溶解气态汞(DGM)及大气气态总汞(TGM)浓度年平均值对比
Fig.3 The annual average concentrations of TGM, THg, RHg, and DGM in atmospheric precipitation collected from different sites in Xunyang Hg-Sb mining region

表 3 大气降水中总汞(THg)、活性汞(RHg)和溶解气态汞(DGM)与气态总汞(TGM)相关系数
Table 3 The correlation coefficients of THg, RHg, and DGM in atmospheric precipitation with TGM in ambient atmosphere

| 相关系数 | THg | RHg | DGM | TGM |
|------|----------|----------|--------|-----|
| THg | 1 | | | |
| RHg | 0.37 * | 1 | | |
| DGM | 0.39 * | 0.42 * * | 1 | |
| TGM | 0.49 * * | 0.25 | 0.31 * | 1 |

* * $P<0.01$ 。

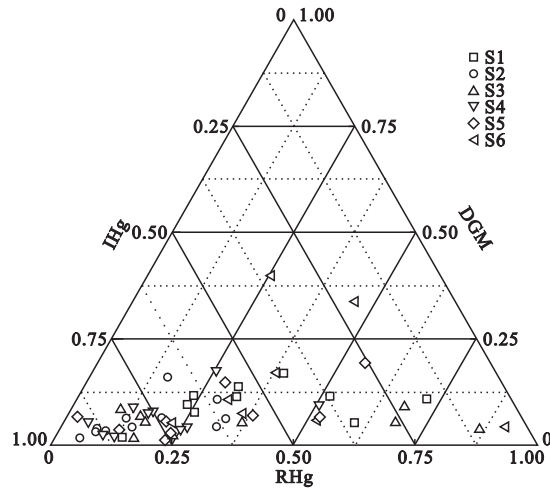


图 4 大气降水中活性汞 (RHg)、溶解气态汞 (DGM) 和无机汞 (IHg) 含量三角关系
Fig.4 The triangular diagram of RHg, DGM, and IHg, in atmospheric precipitation

通过对旬阳大气降水中 RHg、DGM 和 IHg (IHg≈THg-RHg-DGM)作三角图可以看出,旬阳大气降水中的汞主要以其他形态的无机汞为主,平均占总汞浓度的 65%,其次是活性汞和溶解气态汞(图 4)。在三角图上还可以初步判断雨水中汞的来源(韩贵琳等,2005)。在距离汞矿区及冶炼厂最近的 S2 和 S4 采样点雨水中无机汞浓度最高,分别占总汞浓度 80%和 69%,而距离汞矿区最远的 S6 采样点总汞($7.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、活性汞($2.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和溶解气态汞($0.74\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)浓度都明显降低,且溶解气态汞浓度占总汞的比例相对于大气汞浓度高的地方有所增加,这表明冶炼厂附近大气降水中汞主要来源于其排放的大气汞,而 S6 采样点雨水中各形态汞的含量则可能主要受附近居民燃煤燃烧、垃圾焚烧以及汽车尾气排放等其他人为因素的影响。

2.2 大气降水中汞与微量元素的相关性分析

从图 5 可以看出,旬阳汞矿区大气降水中 Hg 和 Sb 浓度变化趋势一致,大气降水中 Sb 的平均浓度为 $6.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度变化范围为 $0.19\sim30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。距离汞锑矿冶炼厂较近的 S2、S4 采样点的大气降水中 Sb 平均浓度分别为 12 和 $7.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,已明显超出中国环境质量标准 (GB 3838—2002)规定的 $\leq5.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (张玲等,2008)。因为 Sb 具有致癌性,已经被世界卫生组织 (WHO)和多个国家列为优先控制的污染物。大量的锑进入到地表环境中,不仅造成地表环境的重金属污染,还对动植物体产生毒害(何孟常等,2004)。结果表

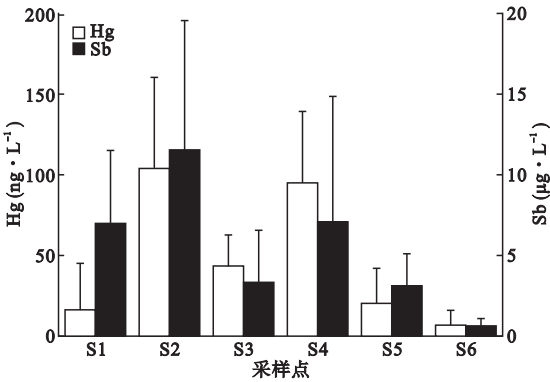


图 5 不同采样点大气降水中 Hg 和 Sb 含量关系
Fig.5 The correlation between Hg and Sb in atmospheric precipitation collected from different sites

明,旬阳汞锑矿区,汞和锑都存在着不同程度的环境污染问题。

从表 4 可以看出,Hg、Sb 和 Se 呈显著正相关关系($R^2=0.67$ 、 $R^2=0.54$, $P<0.01$),暗示 Hg、Sb 和 Se 具有相同的来源。由于旬阳地区处于一个 Hg、Sb、W、Pb、Au 和 As 等高含量地球化学背景区,该区汞锑矿化普遍存在,辰砂和辉锑矿紧密共生,而 Se ($92\times10^{-6}\sim95\times10^{-6}$)主要赋存在辰砂中(庞庆邦等,2001),同时 As 和 Sb 还是燃煤特有的地球化学标识元素(Pacyna *et al.*, 2002),研究结果也发现了 As 和 Sb 呈显著的正相关关系($R^2=0.63$, $P<0.01$)。结合 Hg 和 As 之间呈显著相关($R^2=0.32$, $P<0.01$),说明了旬阳汞矿区大气降水中的汞主要来源于当地汞锑矿的冶炼和汞矿开采产生的废石所释放的汞,其次是当地燃煤燃烧释放的汞。

3 结 论

旬阳汞矿区大气降水中总汞、活性汞和溶解气态汞的平均浓度分别为 48 ± 43 、 13 ± 9.0 和 $3.8\pm3.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度变化范围分别为 $4.4\sim253$ 、 $0.39\sim43$ 和 $0.41\sim17\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。大气气态总汞浓度年平均值为 $49\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,变化范围 $0.05\sim278\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。降水中总汞、活性汞和溶解气态汞含量随着距离汞矿区距离的增加呈减少的趋势。

通过对大气降水中 Hg 与微量元素之间的相关性分析,Hg 和 Sb 呈显著的正相关关系($R^2=0.67$, $P<0.01$),可以判断,大气降水中的 Hg 和 Sb 具有相同的来源,主要来自旬阳汞矿区汞锑矿的冶炼以及汞锑矿开采产生的废石所释放的汞,其次来源于当地燃煤燃烧释放的汞。

表 4 大气降水中微量元素与 Hg 之间的相关性
Table 4 The correlation coefficient between trace elements and Hg in atmospheric precipitation

| | Hg | Sb | Pb | Mn | Zn | As | Cd | Cr | Cu | Rb | Li | Be | V | Co | Ni | Se | Cs | Ba | Tl | Sr | Mo | U | Ga |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|----|
| Hg | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sb | 0.67** | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 0.19 | 0.37** | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.53** | 0.61** | 0.49** | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 0.26* | 0.42** | 0.61** | 0.81** | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| As | 0.32** | 0.63** | 0.48** | 0.73** | 0.73** | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | 0.40** | 0.55** | 0.71** | 0.64** | 0.63** | 0.58** | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | 0.30* | 0.55** | 0.73** | 0.70** | 0.76** | 0.80** | 0.59** | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.40** | 0.65** | 0.54** | 0.70** | 0.63** | 0.84** | 0.59** | 0.78** | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb | 0.39** | 0.73** | 0.43** | 0.63** | 0.60** | 0.90** | 0.59** | 0.74** | 0.85** | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Li | 0.33** | 0.51** | 0.50** | 0.49** | 0.42** | 0.58** | 0.48** | 0.57** | 0.82** | 0.68** | 1 | | | | | | | | | | | | |
| Be | 0.42** | 0.57** | 0.61** | 0.91** | 0.91** | 0.79** | 0.69** | 0.81** | 0.77** | 0.68** | 0.58** | 1 | | | | | | | | | | | |
| V | 0.22 | 0.50** | 0.64** | 0.46** | 0.54** | 0.72** | 0.46** | 0.86** | 0.65** | 0.74** | 0.53** | 0.58** | 1 | | | | | | | | | | |
| Co | 0.37** | 0.54** | 0.58** | 0.92** | 0.91** | 0.84** | 0.67** | 0.81** | 0.75** | 0.71** | 0.47** | 0.96** | 0.58** | 1 | | | | | | | | | |
| Ni | 0.35** | 0.68** | 0.54** | 0.64** | 0.71** | 0.86** | 0.59** | 0.85** | 0.89** | 0.89** | 0.69** | 0.76** | 0.74** | 0.78** | 1 | | | | | | | | |
| Se | 0.54** | 0.61** | 0.67** | 0.82** | 0.84** | 0.80** | 0.60** | 0.86** | 0.78** | 0.68** | 0.65** | 0.78** | 0.71** | 0.83** | 0.75** | 1 | | | | | | | |
| Cs | 0.26* | 0.53** | 0.68** | 0.76** | 0.88** | 0.80** | 0.62** | 0.88** | 0.70** | 0.74** | 0.50** | 0.86** | 0.77** | 0.85** | 0.80** | 0.86** | 1 | | | | | | |
| Ba | 0.13 | 0.37** | 0.26* | 0.34** | 0.25* | 0.55** | 0.34** | 0.39** | 0.49** | 0.58** | 0.37** | 0.36** | 0.37** | 0.42** | 0.47** | 0.18 | 0.31** | 1 | | | | | |
| Tl | 0.33** | 0.57** | 0.59** | 0.75** | 0.83** | 0.91** | 0.64** | 0.82** | 0.76** | 0.85** | 0.56** | 0.87** | 0.75** | 0.86** | 0.82** | 0.85** | 0.92** | 0.45** | 1 | | | | |
| Sr | 0.14 | 0.24* | 0 | 0.01 | -0.06 | 0.30** | 0.06 | 0.2 | 0.42** | 0.48** | 0.56** | 0.04 | 0.33** | 0.03 | 0.30* | -0.13 | 0.03 | 0.60** | 0.2 | 1 | | | |
| Mo | -0.04 | 0.13 | -0.04 | -0.11 | -0.11 | 0.24* | -0.01 | 0.12 | 0.36** | 0.39** | 0.45** | -0.06 | 0.24* | -0.05 | 0.33** | -0.26* | -0.01 | 0.30* | 0.1 | 0.57** | 1 | | |
| U | 0.22 | 0.01 | 0.29* | 0.27* | -0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.07 | 0.40** | 0.09 | 0.62** | 0.34** | 0.06 | 0 | 0.08 | 0.2 | -0.03 | 0.14 | 0 | 0.59** | 0.36** | 1 | |
| Ga | 0.1 | 0.32** | 0.25* | 0.31** | 0.22 | 0.50** | 0.32** | 0.36** | 0.44** | 0.53** | 0.32** | 0.33** | 0.34** | 0.39** | 0.42** | 0.15 | 0.28* | 1.00** | 0.41** | 0.57** | 0.25* | 0.13 | 1 |

** , $P<0.01$; * $P<0.05$ 。

旬阳大气降水中 Sb 的平均浓度为 $6.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 浓度变化范围为 $0.19\sim 30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。已超出中国环境质量标准(GB 3838—2002)规定的 $\leq 5.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。说明旬阳汞矿区不仅遭受汞污染的影响,同时还面临 Sb 的污染。

参考文献

付学吾. 2008. 贡嘎山地区大气中不同形态汞的分布规律及影响因素(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

郭艳娜, 冯新斌, 何天容, 等. 2008. 乌江流域大气降雨中不同形态汞的时空分布. 环境科学学报, **28**(7): 1441-1446.

韩贵琳, 刘丛强. 2005. 贵阳地区雨水化学与 Sr 同位素地球化学. 环境化学, **24**(2): 213-218.

何孟常, 万红艳. 2004. 环境中锑的分布, 存在形态及毒性和生物有效性. 化学进展, **16**(1): 131-135.

刘娜, 仇广乐, 冯新斌, 等. 2011. 贵阳市大气降水中汞的分布特征. 生态学杂志, **30**(5): 933-938.

庞庆邦, 贾伟光. 2001. 陕西省旬阳地区汞锑金矿床成矿条件. 地质与资源, **10**(2): 91-101.

彭大明. 1998. 旬阳锑汞矿田成矿研讨. 有色金属矿产与勘查, **7**(5): 289-293.

商立海, 冯新斌, 郑伟, 等. 2003. 贵阳市大气中气态汞形态分布特征的初步研究. 矿物岩石地球化学通报, **22**(2): 156-158.

万奇. 2008. 吉林省长白山地区大气中不同形态汞的含量分布及沉降通量(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

闫海鱼, 冯新斌, 高立海, 等. 2003. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究. 分析测试学报, **22**(5): 10-13.

张玲, 徐胜, 邱国院, 等. 2008. 巍山某锑矿厂周围水土中锑含量的检测分析. 大理学院学报: 综合版, **7**(12): 37-38.

张璐. 2008. 汞矿区中汞和大气中重金属污染的评估: 陕西旬阳青铜沟汞矿区和加拿大多伦多等地区大气(硕士学位论文). 西安: 陕西师范大学.

张颖, 陈衍景, 祁进平, 等. 2010. 陕西旬阳公馆——青铜沟汞锑矿床地球化学研究. 矿物学报, **(1)**: 98-106.

朱佳雷, 王体健, 王婷婷, 等. 2014. 中国地区大气汞沉降速度研究. 生态毒理学报, **9**(5): 862-873.

Bullock OR, Brehme KA, Mapp GR. 1998. Lagrangian modeling of mercury air emission, transport and deposition: An

- analysis of model sensitivity to emissions uncertainty. *Science of the Total Environment*, **213**: 1–12.
- Hintelmann H, Harris R, Heyes A, *et al.* 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environmental Science & Technology*, **36**: 5034–5040.
- Meng B, Feng X, Qiu G, *et al.* 2011. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology*, **45**: 2711–2717.
- Pacyna EG, Pacyna JM. 2002. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water, Air, and Soil Pollution*, **137**: 149–165.
- Pirrone N, Keeler GJ, Nriagu JO. 1996. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **30**: 2981–2987.
- Qiu G, Feng X, Meng B, *et al.* 2012. Environmental geochemistry of an active Hg mine in Xunyang, Shaanxi Province, China. *Applied Geochemistry*, **27**: 2280–2288.
- Salbu B, Steinnes E. 1995. Trace Elements in Natural Waters. Boca Raton; CRC Press.
- Seller P, Kelly CA, Rudd JWM, *et al.* 1996. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature*, **380**: 694–697.
- Shia RL, Seigneur C, Pai P, *et al.* 1999. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **104**: 23747–23760.
- Streets DG, Hao J, Wu Y, *et al.* 2005. Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmospheric Environment*, **39**: 7789–7806.
- Wu Y, Wang S, Streets DG, *et al.* 2006. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003. *Environmental Science & Technology*, **40**: 5312–5318.

作者简介 敖 明,男,1990 年生,硕士研究生,研究方向为汞环境地球化学。E-mail: aoming1990@126.com

责任编辑 魏中青
