

文章编号: 1672-9250 (2006) 02-0001-11

大气汞的自然来源研究进展

王少锋^{1,2}, 冯新斌¹, 仇广乐^{1,2}, 李仲根^{1,2}, 魏中青^{1,2}

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

摘要: 大气汞在全球汞循环中占有极其重要的地位, 对大气汞的研究是近 15 年来汞生物地球化学领域的热点, 其中大气汞的来源又是大气汞循环演化过程研究的关键。大气汞的来源分为人为源和自然源。与人为汞源不同, 大气汞的自然来源影响因素较多, 对其认识的复杂性更强, 进行准确的认知需进行大量的研究工作。本文综述了近十几年来大气汞自然来源的研究工作, 对大气汞的各种自然来源及其影响因素进行了介绍, 并对该领域未来的研究作了展望, 希望能对以后的工作起一定的参考作用。

关键词: 大气汞; 自然来源; 研究进展; 展望

中图分类号: X142

文献标识码: A

汞是唯一在常温常压下呈液态的金属元素, 在常压下它的沸点为 357 °C, 由于在常温下单质汞具有较高的蒸气压, 使之主要以蒸气态存在于大气中。自 20 世纪五十年代末日本由汞污染引起的“水俣病”被科学界认识以来, 各国开始十分重视汞的生物地球化学演化规律的研究^[1-2]。从已有的全球汞生物地球化学模型^[3-8]中不难看出, 大气中汞的循环在全球汞的生物地球化学循环演化中占有极其重要的地位。气态单质汞在大气中的滞留时间长达 0.5~2 a, 能随大气循环在全球尺度上传输, 使大气成为不同环境介质中汞迁移转化的重要传输通道。大气中汞通过干湿沉降进入地表生态系统后, 使大面积范围内的生态环境受到污染(如由于大气汞污染, 瑞典 10 000 个湖泊受到严重的汞污染^[1])。而在大气汞循环研究中, 对大气汞来源问题的正确认识, 是清晰了解大气汞循环的关键^[2]。

大气中汞的来源分为人为源和自然源。在大气

汞来源的问题上, 对人为汞源已经进行了比较全面的研究。全球汞生物地球化学模型显示, 目前全球人为活动每年向大气排汞 2 000~2 600 t^[4-8]。已报道的文献^[12-14]对欧洲、地中海地区、北美等地区向大气的人为排汞量都有了较准确的估算。UNEP (United Nations Environment Programme) 的报告认为 1995 年全球人为汞源向大气的释汞量平均值超过 3 560 t (900~6 200 t), 并给出了各种汞源的年释汞量^[15]。中国 1999 年人为汞源向大气释汞量达 536±236 t, 其中有色金属冶炼和燃煤是最大的大气汞源, 分别占总释汞量的 45% 和 38%^[16]。

大气汞的自然来源主要包括火山与地热活动、土壤释汞、自然水体释汞、植物表面的蒸腾作用、森林火灾等。与人为汞源不同, 大气汞的自然源向大气释放的汞的形态主要为气态单质汞 (Hg^0)^[2]。大气汞的自然来源具有多样性及影响因素复杂的特点, 因此对自然源向大气的年排汞量的确定具有较大的难度, 目前的研究还处于起步阶段, 需进行大量深入的研究。已有的全球汞生物地球化学模型对自然源的估算偏差也较大, 从 1 000~4 000 t 不等^[3-4, 7-8]。早期的间接测定和模型认为自然源向大气

收稿日期: 2005-11-18; 修回日期: 2005-12-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40203009、40273041)

第一作者简介: 王少锋 (1978—), 男, 博士研究生, 主要从事汞的环境地球化学研究。E-mail: shf.wang@mail.gyig.ac.cn

的释汞通量在 $0.1 \sim 1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 数量级上^[1], 而最近的野外研究发现在汞矿化带区和受污染地区自然源的释汞通量要高出预测值 1~3 数量级, 最高可达 $10^4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 数量级。这说明对自然源向大气的排汞量认识还存在很大的误差, 而正确认识自然源向大气释汞量与释汞机理是目前完善汞的全球生物地球化学模型的关键, 因此大量的研究工作是必要的^[2]。

1 火山与地热活动

火山活动是重要的大气汞源, 活火山的喷发和死火山的去气作用都能向大气排放大量的汞。意大利 Solfatara 火山口的大气汞浓度最高达 $690 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[17], 运用 Lidar 技术测定该火山向大气的排汞量约为 $2.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 。而在 Hawaii 火山休眠期间 6 年中, 特定的裂缝和熔岩采样点大气汞含量在 $0.7 \sim 40.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 平均 $15 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。1977 年 Hawaii 火山的爆发导致大气汞含量的急速升高 (达 $50 \sim 200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 即使在喷发口下风向 1 km 的采样点大气汞含量仍然高达 $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。大气汞含量在火山爆发 8 d 和 14 d 后在高度上仍然具有相同的变化, 从近地表开始升高, 最高值出现在离地表 33 m 左右, 然后下降。这显示有相当量的汞进入大气, 且在爆发过程中 Hg^0/Hg (氧化态) 值随着距离和高度的增加而增加^[18]。

目前还没有方法能直接测定火山向大气的排汞量。由于 SO_2 是活火山烟气中唯一能被远程探测技术测定的主要化合物, 通过测定 Hg/SO_2 值和全球火山 SO_2 的排放量间接估算火山向大气释汞量是目前被广泛使用的方法^[19]。Varekamp 等^[20]认为 Hg/SO_2 值在蒸汽中保持常量或者随着 S 沉降而增加, 其对 Mt. St. Helens 火山的研究支持了这一观点^[21]。火山在爆发期间 Hg/SO_2 值远高于休眠期, 但波动较大, 一般在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ 之间。在 Varekamp 的研究中, Hg/SO_2 值在活火山 (Colima 火山, 墨西哥) 的测定结果为 $(2.5 \sim 5.2) \times 10^{-6}$, 在其它火山测定的结果为 $(0.5 \sim 39.0) \times 10^{-6}$ ^[20]。Mt. St. Helens 火山 1980 年爆发过程中 Hg/SO_2 值高于 1981 年休眠期 2~3 个数量级, 达到 3000×10^{-6} , 这说明火山活动的状态与 Hg/SO_2 值有很大关系。不同的报道中采用的 Hg/SO_2 值偏差较大, 导致对火山与地热活动向大气排汞量的估算具有很大的不确定性。Varekamp 等^[20]对活火山和死

火山去气作用采用了不同的 Hg/SO_2 值来估算全球火山向大气的排汞量, 分别为 10^{-4} 和 3.7×10^{-6} , 根据已报道的 SO_2 排放量, 估算出全球火山汞排放量每年约 830 t, 其中活火山 800 t, 死火山 30 t。Rubin^[22]运用模型估算洋中脊火山年释汞量为 110 t。Ferrara 等^[23]估算了 Vulcano、Stromboli 和 Enta 火山的年释汞量 (分别为 $1.3 \sim 5.5 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $7.3 \sim 76.6 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $61.8 \sim 536.5 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$), 利用平均 Hg/SO_2 值 (1.5×10^{-7}) 计算得到全球火山向大气年释汞量为 $0.6 \sim 1.3 \text{ t}$, 他认为火山排汞不是主要的大气汞源。Nriagu 等^[19]对 1980 年到 2000 的 20 年中火山爆发的情况进行了统计, 其中 68 个活火山爆发排入大气的汞约为 1 140 t, 平均每年 57 t, 而通过全球 35 个死火山去气作用进入大气的汞约 752 t, 平均每年 37.6 t, 加之未报道的火山爆发或去气作用, 大约平均每年有 112 t 汞进入大气。在估算中对活火山采用 Hg/SO_2 值约为 10^{-5} , 对死火山采用 Hg/SO_2 值约为 10^{-7} , 低于 Varekamp 等^[20,24]所采用 Hg/SO_2 值 1 个数量级, 由此可见, 对 Hg/SO_2 值的确定是估算全球火山向大气排汞量的关键。

地热活动也能向大气排放汞, 在温泉附近测得的蒸气汞含量可达 $10^4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[25]。日本地热区火山排气孔中气体汞含量在 $1.8 \sim 781 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 平均 $39.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。水蒸气中含汞量为 $0.34 \sim 186 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均 $6.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。日本地热地区每年释放火山气约 $2.5 \times 10^{10} \text{ m}^3$ 可估算出火山每年通过火山气向大气排汞约 0.99 t, 通过水蒸气排汞 0.17 t, 通过温泉排汞约 0.21 t (根据 $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含量和年流量 $7 \times 10^{11} \text{ L}$)。因此, 日本每年通过地热活动向大气的释汞量约为 1.37 t, 约占人为活动的 2%^[26]。Varekamp 等^[20]认为全球地热活动每年可向大气排汞 60 t。

2 土壤释汞

土壤是重要的大气汞源。早期对自然过程向大气的年释汞量的估算, 主要是通过间接方法获得的。由于缺乏系统的数据, 通过间接方法估算得到的数据误差较大, 可信度较低。如 Nriagu^[27]认为自然过程向大气的年排汞量为 2 500 t (变化范围为 100~4 900 t), 其中从土壤释放 1 700 t; Lindqvist 等^[1]估算自然过程向大气的年排放汞量为 3 000 t (变化范围为 2 000~9 000 t), 其中从土壤的释放量为 700 t; 在由 Mason 等^[3]提出的现代全球汞循环模型中, 自然

过程向大气的年排汞量为3 000 t, 其中1 000 t来自土壤, 但最近的研究认为这仍然可能被低估了^[4, 8]。界面间气体交换通量测定技术的发展, 使直接测定土壤释汞通量成为可能, 近年来对土壤释汞通量的测定和估算成为新的研究热点, 国内外进行了大量的研究工作, 取得了丰硕的成果。

2.1 土壤释汞通量的测定方法

目前常用的测定土壤释汞通量的方法有3种:

(1) 微气象梯度法^[28] (Micrometeorological Gradient Approach)。微气象梯度法主要利用汞蒸气浓度梯度和水蒸气通量的关系来测定汞通量, 计算公式如下:

$$F_{\text{Hg}} = \frac{F_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta \text{H}_2\text{O}} \Delta \text{Hg}$$

其中, F_{Hg} 为垂直方向上的汞通量 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); $F_{\text{H}_2\text{O}}$ 为垂直方向上的水蒸气通量; $\Delta \text{H}_2\text{O}$ 为垂直方向上测得的水蒸气浓度差; ΔHg 为垂直方向上的气态汞浓度差 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。由于这种方法没有空白问题, 不改变地表状况和环境条件, 因此通过这种方法测定的土壤释汞量被认为是“真值”。其缺点是只能测定较为平坦宽阔区域释汞通量, 对山区和狭窄地段不适合, 设备也较昂贵。(2) 通量箱法^[29-30] (Flux Chamber Method)。通量箱法工作的原理是质量守恒, 通过测定通量箱进气孔和出气孔的气体汞含量来计算土壤释汞通量, 计算公式为:

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

其中 F : 汞通量 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); C_o : 出气孔中气体的汞含量 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$); C_i : 进气孔中气体的汞含量 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$); Q : 通量箱内空气流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); A : 通量箱的底面积 (m^2)。近年来高时间分辨率大气气态总汞自动测定仪的推出 (如 Tekran 2537A 和 Gardis 1A) 和用低汞空白材料 (如聚四氟乙烯薄膜、石英玻璃) 制作的通量箱的应用, 使准确、高时间分辨率地测定界面与大气间挥发性汞交换通量成为现实。由于该方法具有很强的机动性, 较低的成本, 近十几年来得到了非常广泛的应用^[31-34]。其缺点是通量箱改变了所测地点的环境, 对箱体温度、湿度、光照强度都有一定的影响。另外, 对箱内空气流速的确定也是通量箱法不可避免的一个问题^[35-37]。(3) LIDAR^[38-39] (Light Detection And Ranging) 法。该技术适合测定较大范围内高污染区 (如汞矿

区, 火山喷发区) 的释汞通量。通过远程探测测定水平方向和垂直方向的大气汞含量梯度, 绘制被测区大气汞含量三维图, 进而估算被测区土壤释汞通量。但该技术设备昂贵, 检出限较高 ($>2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 不能测定背景区土壤释汞通量。

2.2 土壤释汞通量

对野外土壤释汞通量的测定结果显示, 测定值远远高于间接估算得到的值 ($0.1 \sim 1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)。土壤从含汞量上主要分为背景区和高汞区, 研究证实高汞区的土壤是重要的大气汞源。背景区土壤释汞通量的平均值一般在 $1 \sim 10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 数量级上^[40-43], 而高汞区土壤释汞通量则在 $10^2 \sim 10^4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 数量级上^[33, 44-50], 如西班牙 Almadén 矿区向大气的释汞通量高达 $600 \sim 1200 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[38]。土壤释汞通量显示出明显的日变化和季节变化规律^[32]: 白天高于夜间, 暖季高于冷季。在沙漠和干旱地区的研究发现土壤释汞通量的日分布接近于高斯分布^[45, 51], 运用该模型估算出美国 Ivanhoe 矿区 ($\sim 586 \text{ km}^2$) 向大气年释汞量为 $\sim 87 \text{ kg}$ ^[51], 但此模型尚未在其他类型的地区得到验证。

2.3 影响土壤汞释放的因素

自然汞富集地区土壤汞向大气的释放受很多因素影响, 包括土壤自身性质及环境因素。其中土壤总汞含量起决定性作用, 另外气象参数 (如光照、温度等) 和大气汞含量与土壤汞的释放也有密切关系。

(1) 土壤 (总) 汞含量。土壤汞含量是决定土壤释汞通量的本质因素。高汞区土壤的释汞通量通常高于背景区 2~3 个数量级^[28, 31-34, 38-50]。研究证明土壤总汞含量与土壤释汞通量之间存在对数相关关系^[34, 45-47], 说明土壤汞含量的升高可导致土壤释汞通量的急剧升高。(2) 大气汞含量。微气象法对土壤释汞通量的研究^[28, 41] 证明界面上气态汞迁移的方向与速率主要由土壤孔隙与大气中气态总汞的浓度梯度来决定, 即气态汞会从浓度高的介质向浓度低的介质扩散, 由此可见大气汞 (特别是富汞气体) 本质上是抑制土壤汞释放的^[51, 52]。王少锋等^[33] 在对贵州滥木厂汞矿区土壤释汞通量的测定中发现土壤释汞通量和大气汞含量在白天和夜间呈现不同的相关关系, 这主要是由于白天土壤孔隙中气体汞浓度较高, 有利于土壤汞的释放, 导致大气汞含量的增高, 而夜间土壤表面附近大气出现逆温层, 使土气界面

Hg^0 富集, 较高的大气汞含量抑制了土壤汞的释放, 甚至导致大气汞向土壤的沉降。在污染非常严重的务川汞矿区 (大气汞含量高达 $10^3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 数量级, 未发表数据) 则完全显示出大气的汞沉降。(3) 光照强度。几乎所有的研究都显示出土壤释汞通量与光照强度具有显著的线性相关关系^[31-34, 41-47]。土壤释汞通量表现出的日变化和季节变化主要是光照强度变化的结果。土壤中活性汞 (Hg^{2+}) 的光致还原是土壤汞向大气释放的化学动力^[2, 53]。光照强度的大小决定了土壤孔隙中气态 Hg^0 产生的速率, 进而决定了土壤的释汞通量。(4) 土壤温度。研究发现土壤温度与土壤释汞通量很好地符合 Arrhenius 方程^[28, 31, 33, 34], 虽然 Hg^{2+} 能够通过热还原转化为 Hg^0 , 但是在常温条件下 ($<50^\circ\text{C}$) 这种反应几乎不发生。Gustin 等^[54] 在实验室里证明了在土壤释汞过程中光照强度起主要作用, Bahlmann 等^[55] 则进一步证明土壤释汞仅与光照强度有关, 与土壤温度无关, 因此土壤释汞通量与土壤温度显示出的良好的相关性主要是土壤释汞通量和光照强度关系的反映。(5) 相对湿度与降雨。相对湿度与土壤释汞通量之间存在显著的负相关关系, 但因为相对湿度与光照强度和温度也呈负相关关系, 且目前无法证明其与土壤释汞是否真的存在负相关关系, 因此这种关系暂时被认为是表象而无实际意义^[33, 52]。降雨过程对土壤汞的释放具有促进作用^[33, 56, 57]。研究^[56, 57] 发现, 强降雨过程中土壤释汞通量和进气孔的汞含量均增加了 3~10 倍, 而弱降雨则可使土壤释汞通量增加 1~2 倍, 降雨结束后土壤释汞通量又逐渐降低到与降雨前相当的水平, 这主要是土壤中雨水排气作用的结果。(6) 土壤湿度。土壤湿度的增加有利于土壤汞向大气的释放。Carpi 等^[31] 在测定背景区土壤释汞通量时发现了土壤湿度对土壤释汞通量的影响, 但没有作出解释。Zhang 等^[58] 认为, 由于带有不同种类的氧功能团, 土壤矿物表面对水分子的亲和力和要强于汞原子, 当土壤湿度增加时, 土壤会吸附更多的水而释放汞。王少锋等^[33] 认为较高的土壤湿度导致进入土壤溶液的 Hg^{2+} 和土壤溶液表面积增加, 在光照较弱和土壤表面温度较低等条件下土壤释汞通量也能增加 10%。(7) 地表类型。地表类型的不同也影响土壤汞向大气的释放。在土壤汞含量相同的情况下, 草地和林地的释汞通量一般低于裸露土壤的释汞通量, 这主要是由于植被能够阻止阳光的直射, 减弱了土壤中 Hg^{2+} 的光致还原。另外,

植被也可吸附 (收) 土壤向大气释放的汞。

3 自然水体释汞

自然水体在汞的生物地球化学循环演化中占有重要的地位, 是毒性比无机汞更强的甲基汞产生的最重要的场所。自然水体面积约占全球总面积的 70%, 在作为大气汞重要的汇的同时也是大气汞重要的源^[8]。Fitzgerald 等^[59] 认为海水的释汞作用可以看作是降低或者抑制汞甲基化的作用。Gårdfeldt 等^[60] 利用模型和溶解气态汞 (Dissolved Gaseous Mercury, DGM) 含量估算地中海年释汞量为 66 t, 这与欧洲的人为释汞量相比是相当大的。现有的全球汞生物地球化学循环模型对自然水体作为大气汞的来源认识存在较大的差异。Lamborg 等^[7] 提出自然水体 (主要是海洋) 每年向大气释汞 800 t, 这低于 Mason 等^[3]、Shia 等^[5] 和 Mason 等^[8] 的值, 他们认为自然水体通过释放和再释放每年向大气释汞 2 000~2 600 t。最近对海洋水体释汞通量的研究证明, 光化学过程在水体释汞过程中有重要作用, 大西洋水体的释汞通量远远高于前期估算的通量^[11]。因此, 对自然水体与大气之间的汞交换的认识还有待进一步深入。

3.1 测定水体一大气汞交换通量的方法

测定水体一大气汞交换通量的方法主要有 3 种, 其中通量箱法和微气象梯度法与测定土壤一大气汞交换通量的方法一致。由于水体与大气汞交换通量主要由水体中溶解气态单质汞与界面上大气汞含量的浓度梯度决定, 因此, 运用气体交换模型 (Gas Exchange Model) 和溶解气态汞含量以及大气汞含量也可以计算水体与大气之间的汞交换通量, 计算公式如下:

$$F = k_w (C_d - C_l / H'(t))$$

其中, F 为水一气交换通量 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); K_w 是气体交换常数; C_d 和 C_l 是水体溶解气态汞含量和界面大气汞含量 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$); $H'(t)$ 是温度 t 时由 Henry 定律确定的分配系数^[60]。

3.2 水体释汞通量

自然水体向大气释汞的形态主要是气态元素汞 (Hg^0), 在少数污染水体也向大气释放甲基汞^[61]。不同的研究测定的自然水体释汞通量差异也较大,

从(0.1~15) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 这对准确估算全球自然水体向大气的释汞量是很不利的(表1), 但几乎所有的研究都认为自然水体是大气汞的净源。水体汞释放表现出随光照强度变化的日变化模型, 在中午左右出现最高值。对湿地水体释汞通量的研究发现, 水体释汞通量的平均值白天高于夜间约1个数量级^[62-63]。

表1 全球不同自然水体释汞通量

Table 1. Mercury emission fluxes from different natural water over the world

采样区	测定方法	释汞通量 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	参考文献
北太平洋	气体交换模型	0.2	[3]
北大西洋	气体交换模型	15	[3]
南大西洋	气体交换模型	50	[7]
Florida 湿地	气体交换模型	0.3~2.8	[62-63]
西赤道太平洋	气体交换模型	1.5~9.2	[3]
北西地中海	气体交换模型	1.2	[64]
瑞典湖	微气象法	8~15	[65]
加拿大湖	气体交换模型	0.1~1.3	[66]
百慕大	气体交换模型	1.7~5.6	[67]
长岛	气体交换模型	0~9.3	[68]
Chesapeake 湾(美国)	气体交换模型	1.1	[69]
Ontoria 湖	气体交换模型	2.9	[70]
贵州百花湖	通量箱法	4.0~9.7	[71]
瑞典 Hovgadsan 河	通量箱法	11.06	[72]

3.3 影响水体汞向大气释放的因素

由于水体的面积要远远大于陆地的面积, 汞的水/大气之间的交换是全球汞循环的重要组成部分。从热力学平衡上讲, 汞在水与大气之间的交换由亨利定律决定。而在动力学方面, 水体与大气之间的汞交换由许多过程决定, 包括水体中 Hg^0 的扩散和生物地球化学过程造成的 Hg^0 的产生和消耗^[62]。自然水体中溶解气态汞与界面上大气汞含量的浓度梯度差目前被认为是水体汞向大气释放的主要驱动力, 而控制和影响水体释汞的因素是多种多样的, 主要包括水体自身条件和环境因素, 其中水体汞含量是影响水体向大气释汞通量的本质因素。(1) 水体汞含量。Ferrara等^[73]对地中海海水释汞通量的研究显示, 受氯碱工厂污染的海滨区域的海水释汞量为 $160 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 是无污染海滨区日平均海水释汞量($50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)的2~3倍, 离岸较远的海域海水释汞通量略低于污染海滨区释汞通量, 而受污染湖泊水体释汞通量也高于背景区水体。(2) 光照强度。大量研究发现^[71-73]水体释汞通量与光照强

度之间存在显著的线性正相关关系。室内实验证明^[66, 74], 在光照条件下通过加入 Hg^{2+} 能够增加DGM的产生, 从而导致水体释汞通量的增加, 因此, 水体中活性汞(Hg^{2+})的光致还原是水体中溶解气态汞产生的最重要的机制。水体释汞通量的日变化和季节性变化主要是光照强度变化的结果。对光照强度与DGM的实验^[75-76]显示 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 的比例随光照强度的增加而增加, 二者显示出较强的相关关系, 而光源的波长则与 Hg^{2+} 的还原量成显著的反相关关系。而在黑暗条件下, Hg^{2+} 还原成 Hg^0 的量变化不大, 基本在2%以下。(3) 溶解有机质(DOC)含量。研究^[77]发现DOC含量较高的湖泊释汞通量高于DOC含量较低的湖泊。Costa等^[75, 76]利用放射性汞同位素离子($^{203}\text{Hg}^{2+}$)在自然光和模拟光源照射下研究了 Hg^{2+} 的光致还原在不同光照条件和不同DOC含量下的反应速率和机理, 发现在自然光照条件下, 水体的释汞量与0~5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内DOC含量有明显的正相关性, Hg^{2+} 的还原量随DOC含量的升高而增加。(4) Fe^{3+} 含量。Zhang等^[78]研究发现光照和 Fe^{3+} 诱导的 Hg^{2+} 的光致还原作用是自然淡水中 Hg^{2+} 的重要机理之一, 不同的铁离子可能是 Hg^{2+} 在水生生态系统中转化的重要介质。研究证明, 加入5~10 μM 的 Fe^{3+} 的淡水在光照条件下可重复地、显著地增加水体中DGM的含量, 比未加入 Fe^{3+} 的水中DGM含量多3~5倍。而加入少于5 μM 或者大于10 μM 的 Fe^{3+} 所产生的DGM则无显著变化。在黑暗条件下, 即使加入了 Fe^{3+} 也不能增加水体DGM含量, 说明必须在光照条件下 Fe^{3+} 才能增强水体中 Hg^{2+} 的还原作用。(5) 水温。水温与水体释汞通量之间的关系还有一定的争议。在Gärdfeldt等^[79]对河水释汞通量的研究中发现释汞通量与水温之间存在指数相关关系, 用Arrhenius方程能很好地拟合水温和水体释汞通量。而冯新斌等^[71]在对贵州百花湖水体释汞通量的研究却认为水体释汞通量与水温和气温存在负的或没有相关关系。(6) 风速。风可以加速水体汞向大气的释放^[71, 73, 77]。(7) 颗粒物。对过滤和非过滤的自然水中汞的光化学研究^[80]发现, 过滤对水中汞的光致还原作用没有影响, 而减少了黑暗中 Hg^0 的形成, 说明颗粒态物质(如微生物、氧化物)也参与了汞的还原作用。在光照的条件下, 水体中的颗粒物对 Hg^{2+} 的还原几乎没有影响, 表明颗粒物结合态汞和水体中的汞发生还原反应的速率是一致的。(8) 氧化物。对自然水中汞的光化学研究^[80]发现,

DGM在饱和 N_2 水体中产生的速率要大于在饱和空气水体,溶解气态汞的产生主要受氧气的制约。另外, Cl^- 可以提升 Hg^0 的氧化性^[81]。

4 植物表面的蒸腾作用

植物生态系统中汞的环境过程是汞的生物地球化学循环过程的重要组成部分,与整个生态系统中各物种的生存和发展密切相关。植被覆盖面积在全球总面积中占有很大的比例,揭示不同生态系统和不同气候条件下植被和大气间汞交换的规律有着非常重要的意义。

全球森林释汞对大气汞的贡献是相当大的,约为 $850\sim 2\,000\text{ t/a}$ ^[82]。Lindberg等^[82]运用微气象梯度法对阔叶林和针叶林向大气的释汞通量进行了测定。阔叶林和针叶林顶部均表现出向大气强烈的释汞,而由于树叶吸收造成的大气汞向树林顶部的干沉降频率和通量均较低。阔叶林向大气的释汞通量($\sim 100\pm 80\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, $7\sim 290\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)要高于该地区树林中土壤释汞通量一个数量级^[41],也高于较矮的白松树林的释汞通量($39\pm 28\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)。Hanson等^[83]运用通量箱法对不同树皮释汞通量的研究显示,树皮向大气的释汞通量仅占总体释汞量的10%,不是主要的释汞源,而树种对树皮释汞通量具有较强的影响。而对湿地植物的研究^[62,63]也同样发现植物是大气汞重要的来源。植被的释汞通量具有日变化模型,在白天达到最大,在夜间几乎降至0。白天在早晨和中午出现两次峰值,分别与甲醛气体的交换和蒸发作用有关。另外植被的释汞通量也随季节性变化,冬季植被的释汞通量低于夏季。

植被显著的汞释放不仅代表了汞在植物中的传输途径,而且显著的释汞通量也代表了植物向大气对流层的自然释汞或再释汞^[82]。植物叶片表面是动态的表面,大气汞含量的高低和变化决定了叶片表面与大气之间的汞交换是双向的,补偿点的发现支持了这一观点^[84]。当大气汞浓度高于补偿点时,植物吸收汞,低于补偿点时植物释放汞。Ericksen等^[85]的研究发现在高汞浓度的大气中植物吸收汞,在低汞浓度的大气中植物释放汞。植物-大气汞的释放通量在光照条件下大于无光照条件下,而且其补偿点光照时大于黑暗时,并且随着土壤中汞浓度的升高而升高。植物体中的汞主要来自叶片对大气汞的吸收,植物根部吸收对植物体总汞的贡献仅占10%左

右^[86]。其他影响植物叶片释汞通量的因素还有树叶的温度、树叶表面条件(干或湿)、土壤 Hg^0 含量、大气氧化物含量以及叶片或树的年龄等^[82,87,88]。

5 森林火灾

据统计,全球每年发生森林火灾的面积约为 $(5\sim 15)\times 10^6\text{ hm}^2$,烧毁林木约 $8\times 10^9\text{ t}$ ^[89]。森林火灾是生物圈和大气圈物质交换的重要途径,导致生物体的汞和土壤中的一部分汞进入大气,成为大气汞来源的重要组成部分之一。

森林火灾向大气释汞的释汞量主要是通过测定火灾中的 Hg/CO 和 Hg/CO_2 值和森林火灾中产生的 CO 和 CO_2 量来确定的^[89-90]。加拿大2002年7月初发生的Quebec森林火灾大约有 $1\times 10^6\text{ hm}^2$ 森林被烧毁,利用 Hg/CO 值计算得到此次火灾向大气的释汞通量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-1}$,总释汞量为1.6 t。根据年平均燃烧森林面积 $2.3\times 10^6\text{ hm}^2$ 估算,加拿大北部森林火灾每年向大气释汞达3.5 t,约占加拿大人为年释汞量($\sim 11\text{ t}$)的1/3^[89]。2000年1月中旬发生在南非好望角的森林火灾烧毁了 $9\,000\text{ hm}^2$ 的混合型植被,通过野外测定所得的 Hg/CO 和 Hg/CO_2 值分别为 $(2.10\pm 0.21)\times 10^{-7}$ 和 $(1.19\pm 0.31)\times 10^{-8}$ 。目前,全球每年森林火灾产生的 $CO(621\times 10^6\text{ t}\cdot\text{a}^{-1})$ 和 $CO_2(3\,460\times 10^6\text{ t}\cdot\text{a}^{-1})$ 量,据此估算,全球每年因生物燃烧向大气的释汞量为 $590\sim 930\text{ t}$ ^[90]。

对北美温带森林火灾的研究,通过测定燃烧单位质量(体积)植物体的释汞因子,得出森林火灾的释汞因子为 $112\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,而每年因温带森林火灾向大气释汞66 t,全球森林火灾每年向大气释汞 853 t ^[91],这与Schroeder等^[2]报道的全球自然释汞量($3\,000\text{ t/a}$)和总释汞量($6\,560\text{ t/a}$)相比是相当大的。

6 总结与展望

火山地热活动、自然富汞土壤、自然水体、植物、森林火灾都是大气汞自然来源的重要组成部分,其中对自然富汞土壤向大气释汞量的估算最为缺乏。从已报道的研究的结果来看,全球通过自然释汞每年向大气的排汞量约为 $3\,000\sim 5\,000\text{ t}$,远远超过了人为汞源向大气的排汞量。然而对自然汞源向大气排汞量的估算还存在很大的不确定性,对自然条件下汞含量较高的土壤(特别是汞矿化带)向大

气的释汞量显然被低估了, 大量客观的研究工作迫在眉睫。

尽管前人已经取得了较广泛的研究成果, 但是这对建立准确的全球汞生物地球化学循环模型仍然是不够的, 笔者认为目前对自然汞源的认识需要加强以下几个方向的工作: (1) 自然富汞土壤释汞通

量及影响因素的确定。(2) 植被界面上大气汞交换通量的影响因素及植物在土—气汞交换过程中的作用。(3) 海洋在全球汞循环汞中的作用及海洋界面上汞的迁移转化规律研究。(4) 在以上工作的基础上, 完善现有的全球汞生物地球化学模型, 准确掌握大气汞的迁移演化规律。

参 考 文 献

- [1] Linqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 55: 1—261
- [2] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—An overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 809—822
- [3] Mason R, Fitzgerald W F, Morel M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 3 191—3 198
- [4] Bergan T L, Gallardo L, Rodhe H. Mercury in the global troposphere: A three-dimensional model study[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 1 575—1 585
- [5] Shia R-L, Seignuer C, Pai P, et al. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes[J]. *J. Geophys. Res.*, 1999, 104: 23 747—23 760
- [6] Pirrone N, Keeler G J, Nriagu J O. Regional differences in the worldwide emissions of mercury to the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 2 981—2 987
- [7] Lamborg D H, Fitzgerald W F, O'Donell J, et al. A non-steady state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 1 105—1 118
- [8] Mason R P, Sheu G-R. Role of the ocean in the global mercury cycle[J]. *Global Biogeochemical cycles*, 2002, 16: 1 093—1 106
- [9] Hall B. The gaseous phase oxidation of elemental mercury by ozone[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 1 609—1 077
- [10] Tokos J J S, Hall B, Calhoun J A, et al. Homogeneous gas-phase reaction of Hg^0 with H_2O_2 , O_3 , CH_3I , and $(CH_3)_2S$: implication for atmospheric Hg cycling[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 823—827
- [11] Sommar J, Hallquist M, Ljungstrom E, et al. On the gas phase reactions between volatile biogenic mercury species and the nitrate radical[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1997, 27: 233—247
- [12] Pancyna E G, Pacyna J M, Pirrone N. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2 987—2 996
- [13] Pirrone N, Costa P, Pacyna J M, et al. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2 997—3 006
- [14] Pai P, Niemi D, Powers B. A North American inventory of anthropogenic mercury emissions[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65—66: 101—115
- [15] United Nations Environment Programme (UNEP). *Global Mercury Assessment*[Z]. UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland. 2002, 92—103
- [16] Streets D G, Hao J, Wu Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 7 789—7 806
- [17] Ferrara R, Maserti B E, De Liso A, et al. Atmospheric mercury emission at Solfatara volcano (Pozzuoli, Phlegraean Fields—Italy)[J]. *Chemosphere*, 1994, 29: 1 421—1 428

- [18] Siegel B Z, Siegel S M, et al. Mercury emission in Hawaii: aerometric study of the Kalalua eruption of 1977[J]. *Environmental Sciences and Technology*, 1978, 12: 1 036—1 039
- [19] Nriagu J, Becker C, et al. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304: 3—12
- [20] Varekamp J C, Buseck P R. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources[J]. *Applied Geochemistry*, 1986, 1: 65—73
- [21] Varekamp J C, Buseck P R. Mercury emissions from Mount St. Helens during September 1980[J]. *Nature*, 1981, 293: 555—556
- [22] Rubin K. Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: observation and prediction[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 3 525—3 542
- [23] Ferrara R, Mazzolai B, Lanzillotta E, et al. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 259: 115—121
- [24] Varekamp J C, Buseck P R. The speciation of mercury in hydrothermal systems, with applications to ore deposition[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48: 177—185
- [25] Loppi S. Environmental distribution of Hg and other trace elemental elements in the geothermal area of Bagnore (Mt. Amiata, Italy)[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 991—995
- [26] Nakagawa R. Estimation of mercury emissions from geothermal activity in Japan[J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 1 867—1 871
- [27] Nriagu J O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals[J]. *Nature*, 1989, 338: 47—49
- [28] Lindberg S E, Kim K-H, Meryers T P, et al. Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: test over contaminated soils[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 126—135
- [29] Schroeder W H, Munthe J, Lindqvist O. Cycling of mercury between water, air and soil compartments of the environment[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1989, 48: 337—347
- [30] Xiao Z, Munthe J, Schroeder W H, et al. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden[J]. *Tellus*, 1991, 43 B: 267—279
- [31] Carpi A, Lindberg S E. Application of a teflonTM dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 873—882
- [32] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 贵州红枫湖地区冷暖两季土壤/大气界面间汞交换通量的对比[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 123—127
- [33] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 贵州滥木厂汞矿区土壤与大气间气态汞交换通量及影响因素研究[J]. *地球化学*, 2004, 33(4): 405—413
- [34] Gustin M S, Coolbaugh M, Engle M, et al. Atmospheric mercury emissions from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains[J]. *Environmental Geology*, 2003, 43: 339—351
- [35] Zhang H, Lindberg S E, Barnett M O, et al. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 835—846
- [36] Lindberg S E, Zhang H, Vette A F, et al. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 2: effect of flushing flow rate and verification of a two-resistance exchange interface simulation model[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 847—859
- [37] Gillis A, Miller D R. Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 260: 181—189
- [38] Ferrara R, Maserti B E, Anderson M, et al. Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadén district (Spain). *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 3 897—3 904
- [39] Ferrara R, Mazzolai B, Edner H, et al. Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy[J]. *The Science of the Total*

- Environment, 1998, 213: 13—23
- [40] Scholtz M T, Van Heyst B J, Schroeder W H. Modelling of mercury emissions from background soils[J]. The Science of the Total Environment. 2003, 304(1—3): 185—207
- [41] Kim K-H, Lindberg S E, Meyers T P. Micrometeorological measurements of mercury vapor flux over background forest soils in Eastern Tennessee[J]. Atmospheric Environment, 1995, 29: 267—282
- [42] Poissant L, Casimir A. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32: 883—893
- [43] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 夏季红枫湖地区农田土壤—大气界面汞交换通量的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(1): 19—23
- [44] Gustin M S, Taylor G E, Leonard T L, et al. Atmospheric Mercury Concentrations Associated with Geologically and Anthropogenically Enriched Sites in Central Western Nevada[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 2 572—2 579
- [45] Coolbaugh M F, Gustin M S, Rytuba J J, et al. Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California[J]. Environmental Geology, 2002, 42: 338—349
- [46] Gustin M S. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 304: 153—167
- [47] Gustin M S, Coolbaugh M, Engle M, et al. Atmospheric mercury emissions from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains[J]. Environmental Geology, 2003, 43: 339—351
- [48] 冯新斌, 陈业才, 朱卫国, 等. 土壤挥发性汞释放通量的研究[J]. 环境科学, 1996, 17 (2): 20—25
- [49] Gustin M S, Lindberg S E, Marsik F, et al. Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces[J]. J. Geophys. Res., 1999, 104: 21 831—21 844
- [50] Gustin M S, Rasmussen P, Edwards G, et al. Application of a laboratory gas exchange chamber for assessment of in situ mercury emissions[J]. J. Geophys. Res., 1999, 104: 21 873—21 879
- [51] Engle M A, Gustin M S, Zhang H. Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3 987—3 997
- [52] Gillis A A, Miller D R. Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 260: 191—200
- [53] Schlüter K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge[J]. Environmental Geology, 2000, 39 (3-4): 249—271
- [54] Gustin M S, Biester H, Kim C S. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 3 241—3 254
- [55] Bahlmann E R, Ebinghaus R, Ruck W. Influence of solar radiation on mercury emission fluxes from soils[J]. RMZ Materials and Geoenvironment, 2004, 51: 787—790
- [56] Lindberg S E, Zhang H, Gustin M S, et al. Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation[J]. J. Geophys. Res., 1999, 104: 21 879—21 888
- [57] Wallschläger D, Turner R R, London J, et al. Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers[J]. J. Geophys. Res., 1999, 104: 21 859—21 871
- [58] Zhang H, Lindberg S E. Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model[J]. J. Geophys. Res., 1999, 104: 21 889—21 896
- [59] Fitzgerald W F, Gill G A, Hewitt A. Air-water cycling of mercury in lakes[A]. In: Watras C J, Huckabee J W. Mercury pollution. Integration and synthesis[M]. Lewis publisher, Ann Arbor, MI, 1994, 203—220
- [60] Gårdfeldt K, Sommar J, Ferrara R., et al. Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic ocean and the Mediterranean sea[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(Supplement 1): 73—84
- [61] 李华斌, 王文华, 彭安. 甲基汞的大气-水-土壤界面交换通量[J]. 环境科学, 2000, 21: 81—83

- [62] Zhang H, Lindber S E. Air/water exchange of mercury in the everglades I: the behavior of dissolved gaseous mercury in the Everglades Nutrient Removal Project[J]. *The Sciences of the Total Environment*, 2000, 259: 123—133
- [63] Lindberg S E, Zhang H. Air/water exchange of mercury in the everglades II: measuring and modeling evasion of mercury from surface water in the Everglades Nutrient Removal Project[J]. *The Sciences of the Total Environment*, 2000, 259: 135—143
- [64] Cossa D, Martini J-M, Takayanagi K, et al. The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep Sea Res. II*, 1997, 44: 721—740
- [65] Lindberg S E, Meyers T P, Munthe J. Evasion of mercury vapor from the surface of a recently limed acid forest in Sweden[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 85: 725—730
- [66] Amyot M, Mierle G, Lean D, et al. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 975—987
- [67] Mason R P, Lawson N M, Sheu G-R. Mercury in the Atlantic Ocean: Factors controlling air-sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters[J]. *Deep Sea Res. II*, 2001, 48: 2 829—2 853
- [68] Rolffhus K R, Fitzgerald W F. The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in Long Island Sound, CT-NY[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 407—418
- [69] Mason R P, Sullivan K A. The speciation and distribution of mercury in the South and Equatorial Atlantic[J]. *Deep Sea Res. II*, 1999, 46: 937—956
- [70] Poissant L, Amyot M, Pilote M, et al. Mercury water-air exchange over the upper Lawrence River and Lake Ontario[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 3069-3078
- [71] Feng X, Yan H, Wang S, et al. Seasonal variation of gaseous mercury exchange rate between air and water surface over Baihua reservoir, Guizhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 4 721—4 732
- [72] 冯新斌, Jonas S, Katarina G, 等. 夏季自然水体与大气界面间气态总汞的交换通量[J]. *中国科学 D*, 2002, 32 (7) : 609—615
- [73] Ferrara R, Mazzolai B, Lanzillotta E, et al. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 259: 183—190
- [74] Amyot M, Gillis G A, Morel F M M, et al. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 3606—3611
- [75] Costa M, Liss P. Photoreduction and evolution of mercury from seawater[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 261: 125—135
- [76] Costa M, Liss P. Photoreduction of mercury in seawater and its possible implication for Hg air-sea fluxes[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 68: 87—95
- [77] Boudala F S, Folkins I, Beauchamp S, et al. Mercury flux measurements over air and water in Kejimikujik national park, Nova Scotia[J]. *Water, soil and air pollution*, 2000, 122: 193—202
- [78] Zhang H, Lindberg S E. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in fresh water[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 928—935
- [79] Gårdfeldt K, Feng X, Sommar J, et al. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3 027—3 038
- [80] Beucher C, Wong-Wah-Chung P, Richard C, et al. Dissolved gaseous mercury formation under UV irradiation of unamended tropical waters from French Guyana[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 290: 131—138
- [81] Lanzillotta E, Ferrara R. Daily trend of dissolved gaseous mercury concentration in coastal seawater of the Mediterranean basin[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 935—935
- [82] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, et al. Air/surfaces exchange of mercury vapor over forests—The need for a reassessment of continental biogenic mercury emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 895—908

- [83] Hanson P J, Tabberer T A, Lindberg S E. Emissions of mercury vapor from tree bark[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31: 777—780
- [84] Hanson P J, Lindberg S E, Tabberer T A, et al. Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 373—382
- [85] Ericksen J A, Gustin M S. Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentration[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 324: 271—279
- [86] Ericksen J A, Gustin M S, Schorran D E, et al. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 1613—1622
- [87] Leonard T L, Jr Taylor G E, Gustin M S, et al. Mercury and plants in contaminated soils: 1. Uptake, partitioning, and emission to the atmosphere[J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1998, 17: 2 063—2 071
- [88] Leonard T L, Taylor G E Jr, Gustin M S, et al. Mercury and plants in contaminated soils: 2. Environmental and physiological factors governing mercury flux to the atmosphere[J]. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17: 2 072—2 079
- [89] Sigler J M, Lee X., Munger W. Emission and long-range transport of gaseous mercury from a large-scale Canadian boreal forest fire[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 4 343—4 347
- [90] Brunke E-G, Labuschagne C, Slemr F. Gaseous mercury emissions from a fire in the Cape Peninsula, South Africa, during January 2000[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28: 1 483—1 486
- [91] Friedli H R, Radke L F, Lu J Y, et al. Mercury emission from burning of biomass from the temperate North American forests: laboratory and airborne measurement[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 253—267

PROGRESS IN RESEARCH ON NATURAL SOURCES OF ATMOSPHERIC Hg

WANG Shao-feng^{1,2}, FENG Xin-bin¹, QIU Guang-le^{1,2}, LI Zhong-gen^{1,2}, WEI Zhong-qing^{1,2}

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

Abstract

Atmospheric Hg plays an important role in global Hg cycle. Recent studies on atmospheric Hg have become a hotspot in the field of Hg biogeochemistry. In this field, the sources of Hg are the key to understanding atmospheric Hg cycle. Atmospheric Hg sources include anthropogenic and natural sources. Unlike anthropogenic sources, natural Hg sources would be influenced by many factors and more research should be carried out. In this paper, the authors introduced all kinds of natural Hg sources and impact factors through integrating recent 15 years' research results and gave an overview on this field.

Key words: atmospheric Hg; natural source; progress; overview