

李珊,李春辉,梁汉东,等. 乌达煤田尘土汞溯源分析[J]. 矿业科学学报,2021,6(6):642-650. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2021.06.002
Li Shan, Li Chunhui, Liang Handong, et al. Traceability analysis of dustfall mercury and topsoil mercury in Wuda Coalfield [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2021, 6(6): 642-650. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2021.06.002

乌达煤田尘土汞溯源分析

李珊^{1,3}, 李春辉², 梁汉东¹, 曹庆一¹, 高秀龙¹

1. 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083;
2. 浙江大学环境污染防治研究所, 浙江 杭州 310058;
3. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

摘要:本文采用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)分析了乌达煤田9号火区的不同煤层煤、落尘和地表土汞同位素比值,以探讨煤火区地表汞的可能来源煤层。结果表明,煤、落尘和地表土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 均值分别为 -1.98% 、 -1.30% 、 -1.26% ,皆具有明显偏负特征;地表汞 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值也显示了偏负异常,如落尘分别为 -0.13% 、 -0.11% ,地表土分别为 -0.11% 、 -0.10% 。对比分析汞同位素组成特征,尘土 $\delta^{200}\text{Hg}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值均介于9号煤层与10号煤层之间,趋于9号煤层且偏负,表明9号火区尘土汞主要来源于9号煤层,而非10号煤层。尘土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值较9号煤显示明显偏负现象是煤燃烧和加热过程中动力分馏效应及地质层析效应的综合结果。汞同位素可有效判别煤火区地表汞来源煤层,添加汞同位素分析可有利于提高地下煤火监测效果。

关键词:煤火;汞同位素;质量分馏;非质量分馏;地球化学示踪

中图分类号:P 597.2

文献标志码:A

文章编号:2096-2193(2021)06-0642-09

Traceability analysis of dustfall mercury and topsoil mercury in Wuda Coalfield

Li Shan^{1,3}, Li Chunhui^{1,2}, Liang Handong^{1*}, Cao Qingyi¹, Gao Xiulong¹

1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Beijing 100083, China;
2. MOE Key Laboratory of Environmental Remediation and Ecological Health, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310058;
3. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: The Hg isotopic ratios of coal, dustfall and topsoil from coal fire area No. 9 in Wuda coalfield were determined by multiple-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICPMS) to explore the possible coal seam source of surface Hg in coal fire areas. The findings were that the $\delta^{202}\text{Hg}$ of coal, dustfall and topsoil were -1.98% , -1.30% and -1.26% , respectively, which showed a significant mass-dependent fractionation (MDF) characteristics. And there were slightly negative anomaly mass-independent fractionation (MIF) values of surface soil, such as dustfall ($\Delta^{199}\text{Hg}$, $\Delta^{201}\text{Hg}$: -0.13% , -0.11%) and topsoil ($\Delta^{199}\text{Hg}$, $\Delta^{201}\text{Hg}$: -0.11% , -0.10%). A comparative analysis of the characteristics of Hg isotopic showed that the values of surface soil ($\delta^{200}\text{Hg}$, $\delta^{202}\text{Hg}$, $\Delta^{200}\text{Hg}$) were all be-

收稿日期:2020-10-06 修回日期:2020-11-30

基金项目:煤炭资源与安全开采国家重点实验室自主研究课题(SKLCRSM17ZZ01);国家自然科学基金(41772157)

作者简介:李珊(1988—),女,河南商丘人,博士研究生,主要从事煤火等方面的研究工作。Tel:13811589421, E-mail:13811589421@126.com

通信作者:梁汉东(1959—),男,山东东平人,教授,博士生导师,主要从事环境科学与地球化学等方面的研究工作。Tel:13911110581, E-mail:HDL6688@vip.sina.com

tween the No. 9 coal seam and the No. 10 seam, and closer to the former, which indicated that the Hg source of surface soil in coalfire area No. 9 was coal seam No. 9 rather than No. 10. The $\delta^{202}\text{Hg}$ of dust-fall was more negative than that of coal seam No. 9, which was caused not only by the kinetic fractionation effect of burning and heating process but also by the geologic chromatography effect of migration process in crack and hold. Surface sample Hg isotopes characterizations can be used to distinguish coal seam Hg and then identify the burning coal seam.

Key words: coal-fire; mercury isotopes; independent isotope fractionation; mass-independent isotope fractionation; geochemical tracer

汞(Hg)是高挥发性有毒金属,公认的全球性污染物^[1-2]。燃煤是世界上重要的大气汞排放源,除工业燃煤和民用燃煤排放外,还包括地下煤层和地表煤矸石自燃引起的汞排放^[3-5]。如Engle等^[6]报道,美国粉河盆地煤火烟气中汞含量达15~12 100 ng/m³;Hong等^[7]测定的内蒙古乌达煤田煤火烟气汞含量为34~62 513 ng/m³。全面认识各种燃煤过程中汞的迁移转化规律,对汞的污染治理具有重要意义。

Hg具有7种稳定同位素且兼具质量分馏和非质量分馏效应。汞同位素分馏效应导致不同自然样品间汞同位素组成差异^[8-10]。研究表明,世界范围内自然煤样汞同位素 $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化达4.7‰(-3.9‰~0.8‰), $\Delta^{199}\text{Hg}$ 达1‰(-0.6‰~0.4‰)^[11];而中国煤中汞同位素 $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化达2.22‰(-2.36‰~-0.14‰), $\Delta^{199}\text{Hg}$ 达0.82‰(-0.44‰~0.38‰)^[12]。冯新斌等^[13]系统综述了不同自然储库汞同位素变化与分馏效应的关系。不同来源的汞具有不同的汞同位素组成,基于汞同位素“质量分馏-非质量分馏”的多维体系已成为示踪环境中汞来源的有效手段,并成功应用于典型汞污染区。Gehrke等^[14]通过汞同位素判定了San Francisco海湾表层沉积物中汞来源于冶金废渣和矿业活动;Feng等^[15]研究了贵州不同汞污染区地表土中汞同位素组成,并探究了地表土中汞的来源;Sun等^[16]利用“ $\delta^{202}\text{Hg}$ - $\Delta^{199}\text{Hg}$ ”揭示了中国14个城市街道落尘中汞主要来自燃煤和工业活动。

我们对乌达煤火汞排放进行了系统的研究,包括地下煤火和矸石山自燃汞排放对城区大气汞的影响^[4,7,17]、乌达地表土汞污染分布及其影响因素^[18]、煤火区地表海绵体汞异常^[19]等。上述探讨过程也涉及地表汞的来源问题,但均为间接性依据且未能深入区分不同自燃煤层的汞排

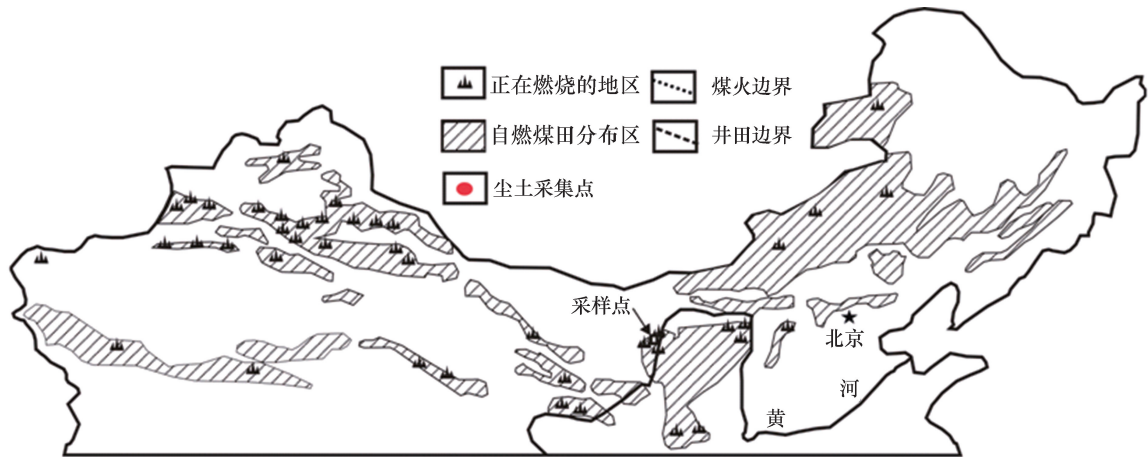
放。本文通过对比分析乌达煤火区不同煤层煤样、地表土和地表落尘汞同位素组成变化,探讨地表汞可能的来源煤层以及汞迁移转化过程的分馏机理。

1 研究区域概况

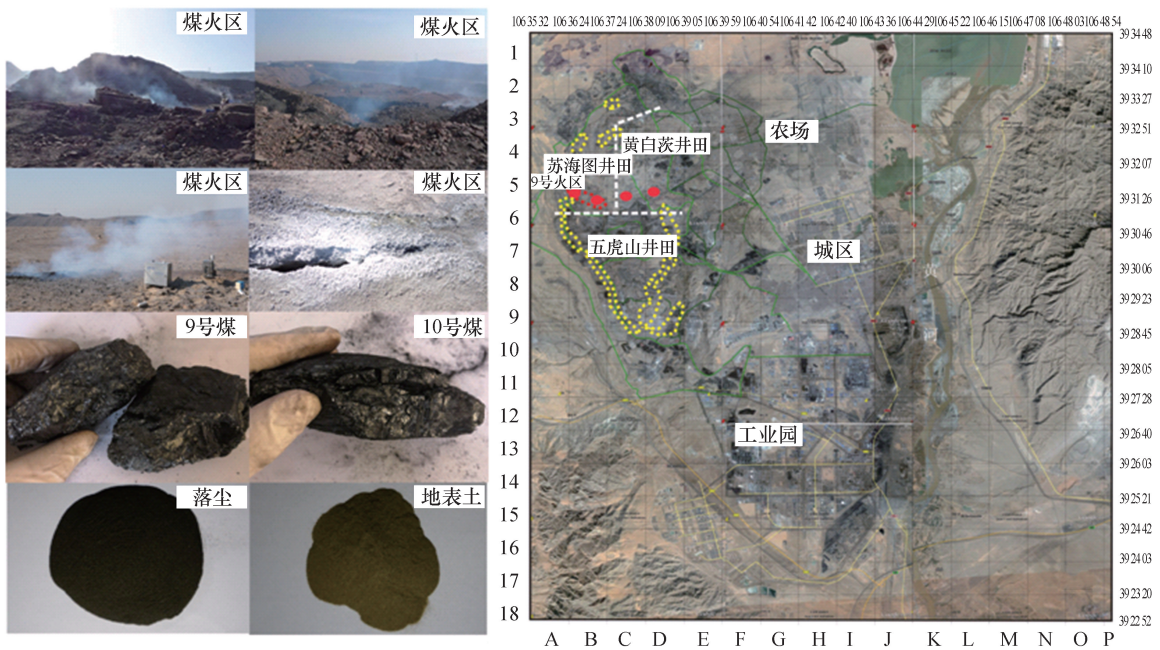
乌达煤田位于鄂尔多斯盆地西北边缘处,西邻乌兰布和沙漠[图1(a)],面积约35 km²。乌达地区年降水量约168 mm,为典型的大陆性气候。煤田赋煤地层主要为石炭系和二叠系,煤层总数为18层。

矿区构造受盆地边缘逆冲推覆体控制。自古生代地层隆起,上覆岩层被侵蚀风化,石炭系或石炭系上覆薄层第四系直接暴露占全区70%以上。另外,不合理的开采加剧了上覆岩层的破坏,导致煤炭与大气长期接触、氧化,随着热量的积累引起煤火灾害。截止到2004年,乌达煤田共有火区26处,总面积约4 km²。此后一种剖挖式煤火治理方法被应用,具体为挖出燃烧煤炭,以岩矿废料或矸石填充,再使用沙土覆盖。这种方法破坏了煤层的上覆岩层,不仅加速了煤火的发育速度,而且完全破坏了矿区地表植被。矿区内9号煤层埋深为8~20 m,最先发生煤火灾害。9号煤层与10号煤层之间为8~14 m的砂岩,随着9号煤层煤火发育,砂岩遭受烘烤产生裂隙,进而10号煤层被点燃。由于煤火衍生了诸多环境问题,社会对其关注度日益增强。自2009年诸多灭火措施被实施,但是乌达煤火仍具有蔓延的趋势^[20]。

9号火区位于乌达矿区中部,火区西部和西北部边缘存在明显的煤火烟气排放通道,如裂隙、孔洞、沟壑等,如图1(b)所示。火区东部边缘为一处回填区,未发现明显的烟尘。火区南部煤火发育较弱,仅见零星排烟小孔洞。



(a) 我国北方煤火分布



(b) 火区烟尘和样品宏观特征

(c) 研究区和采样点分布

图1 乌达区位图、采样点示意图和样品

Fig. 1 Location of Wuda, profile sample sites and samples

2 样品采集及测试

落尘和地表土样品采集自9号火区及其下风向区域,沿近东西向自火区西部边沿布点,采样间距为650~700 m,如图1(c)所示。使用毛刷采集地表约1.5 mm厚的落尘;在同一坐标点(表1),使用毛刷去除上部落尘,采集表层20 mm地表土。同一采样点落尘和地表土样各采集3个平行样,充分混合后标号,共采集落尘和地表土样品各4件。采集煤田西北部沙漠区表层10 cm沙样2件,9号、10号煤层原煤样品各3件。样品采集后除去其中的杂质(植物残体等),经自然风干、缩分、粉碎研磨至75 μm,放入密封棕色广口瓶中,置于阴凉背光处备用。

表1 样品信息

Tab. 1 Information of samples

样品	颜色	经度	纬度
沙-1	黄色	106°35'52"	39°33'05"
沙-2	黄色	106°35'52"	39°33'07"
落尘-1	浅灰色	106°36'39"	39°31'45"
落尘-2	黄色	106°37'02"	39°31'32"
落尘-3	浅灰色	106°37'27"	39°31'31"
落尘-4	浅灰色	106°37'57"	39°31'31"
地表土-1	灰黑色	106°36'39"	39°31'45"
地表土-2	浅灰色	106°37'02"	39°31'32"
地表土-3	灰黑色	106°37'27"	39°31'31"
地表土-4	黑色	106°37'57"	39°31'31"

样品总汞含量采用 Lumex RA-915 测汞仪 (Lumex Ltd, St. Petersburg, Russia) 测试^[4,17-18]。通过湿法微波消解对样品汞进行提取,提取液为 15 mL 王水与 3 mL 氢氟酸混合液。消解程序完成后如果仍存在样品残渣,需继续消解,直至无残渣、提取液呈无色或淡绿色。消解液转移至离心管内,使用去离子水稀释至 25 mL。通过冷原子荧光光谱法(型号 2500, Tekran Instruments)对消解液汞含量进行分析,结果与 Lumex RA-915 测汞仪所测数据差别在实验允许范围内(<2%)。为检验消解过程未发生汞的损失,实验中对样品提取汞的同时,将不同浓度的汞标样放入聚乙烯管内进行平行消解处理,结果显示未发生汞损失(图 2)。

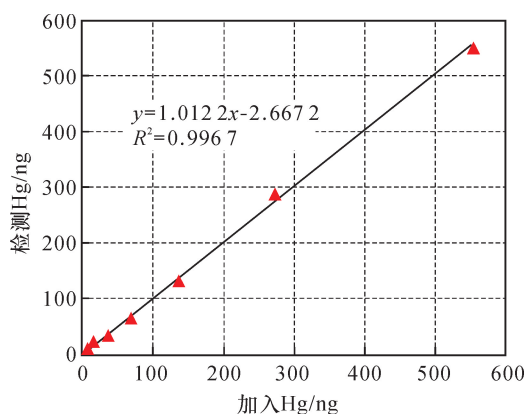


图 2 加入汞与测试汞相关性

Fig. 2 Relation between Hg added and Hg measured

依据冷原子荧光得出的消解液汞含量将汞浓度稀释至 2~5 ng/mL。样品汞同位素比值通过多接收电感耦合等离子体质谱仪(Nu Instruments, Great Britain)测试,测试中使用标样 NIST SRM 3133 检验仪器的稳定性,通过标样 NIST SRM 997 Tl(²⁰⁵Tl/²⁰³Tl, 2.387 14)消除测试过程中的质量歧视效应。汞同位素因质量分馏产生的比值 δ , 通过下式计算^[13]:

$$\delta^{xxx}\text{Hg} = \left[\frac{(\delta^{xxx}\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg})_{\text{样品}}}{(\delta^{xxx}\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000\%$$

式中, xxx 分别指 199、200、201、202、204。

采用美国国家标准物质研究所(NIST)认证的 SRM3133 作为汞同位素标准^[9]。汞同位素非质量分馏根据以下公式判断和计算^[2,8]:

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - 0.2520\delta^{202}\text{Hg}$$

$$\Delta^{200}\text{Hg} = \delta^{200}\text{Hg} - 0.5024\delta^{202}\text{Hg}$$

$$\Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - 0.7520\delta^{202}\text{Hg}$$

以 UM-Almaden 作为第二标准溶液进行测试

分析,其结果($\delta^{202}\text{Hg} = -0.57\% \pm 0.17\%$; $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.02\% \pm 0.03\%$; $\Delta^{201}\text{Hg} = -0.01\% \pm 0.03\%$; $n = 14$)与 Bergquist 等^[8]基本一致。

测试 NIST SRM 2711 以评估基质效应,其结果($\delta^{202}\text{Hg} = -0.27\% \pm 0.09\%$; $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.19\% \pm 0.05\%$; $\Delta^{201}\text{Hg} = -0.20\% \pm 0.04\%$; $n = 7$)与前人报道结果相当^[27]。因此,本实验分析方法具有较好的可靠性。

3 讨论与分析

3.1 汞含量和汞同位素组成特征

相关样品中汞含量与同位素组成测试结果见表 2。从表 2 中可看出,9 号煤层和 10 号煤层汞平均含量分别为 180 ng/g、210 ng/g。落尘汞含量范围为 512~844 ng/g,均值为 642 ng/g;地表土汞含量范围为 418~619 ng/g,均值为 468 ng/g。乌达尘土汞含量显著高于我国潮土背景值(50 ng/g)^[21]和乌达背景值(10 ng/g)^[4],并且高于南非金矿区(60~130 ng/g)^[22],与澳大利亚工业开采区(700 ng/g)^[23]和我国夹皮沟金矿区(560 ng/g)^[24]相当。计算落尘和地表土汞含量富集系数(尘土汞含量/乌达背景值)分别为 64 和 45,表明乌达煤矿区尘土汞含量较高。乌达煤矿区尘土汞含量明显高于其上风向沙土汞含量,表明矿区煤火释放汞已对地表汞含量产生显著影响。

乌达煤 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值在 $-2.87\% \sim -1.04\%$ 范围内,均值为 -1.98% ,具显著偏负特征,并且低于印度尼西亚煤($-0.55\% \pm 0.79\%$)、南非煤($-0.93\% \pm 0.43\%$)、中国煤($-0.95\% \pm 0.75\%$)、蒙古煤($-1.02\% \pm 0.90\%$)、欧洲煤($-1.17\% \pm 0.43\%$)和美国煤($-1.42\% \pm 0.38\%$)^[11]。

不同煤层汞同位素组成具明显差异性,9 号煤层和 10 号煤层 $\delta^{200}\text{Hg}$ 分别为 -0.50% 、 -1.35% , $\delta^{201}\text{Hg}$ 分别为 -0.87% 、 -2.20% , $\delta^{202}\text{Hg}$ 均值分别为 -1.09% 、 -2.86% 。不同煤层汞同位素组成差异,不仅表现在同位素质量分馏异常特征,还表现在同位素非质量分馏异常特征,如 9 号煤 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值为 0.05% ,而 10 号煤为 0.08% 。这种差异性同样显示在硫同位素组成,如 Dai 等^[25]发现 9 号煤层与 13 号煤层中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围分别为 $-18.7\% \sim 1.1\%$ 、 $8.3\% \sim 9.7\%$,有机质 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围分别为 $-12.3\% \sim 5.8\%$ 、 $8.9\% \sim 11.5\%$ 。不同煤层汞同位素组成存在较大差异,有利于判别煤火区地表汞污染可能的来源煤层。

表2 样品汞含量与汞同位素组成

Tab. 2 Hg isotope composition and total Hg concentration of samples

样品	THg		$\delta^{199}\text{Hg}$		$\delta^{200}\text{Hg}$		$\delta^{201}\text{Hg}$		$\delta^{202}\text{Hg}$		$\Delta^{199}\text{Hg}$		$\Delta^{200}\text{Hg}$		$\Delta^{201}\text{Hg}$	
	$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	%	2SD	%	2SD	%	2SD	%	2SD	%	2SD	%	2SD	%	2SD	
3177-04	0.69	-0.12		-0.26		-0.47		-0.55		0.02		0.02		-0.05		
3177-10	0.87	-0.18		-0.23		-0.39		-0.51		-0.05		0.02		-0.01		
3177-302	0.84	-0.08		-0.27		-0.43		-0.52		0.05		-0.01		-0.04		
3177-401	0.73	-0.10		-0.29		-0.40		-0.47		0.02		-0.05		-0.04		
3177-403	0.71	-0.11		-0.26		-0.37		-0.50		0.02		0.00		0.01		
3177-405	0.65	-0.15		-0.24		-0.42		-0.45		-0.03		-0.01		-0.08		
BCR482-003	0.88	-1.11		-0.83		-2.01		-1.86		-0.64		0.11		-0.61		
BCR482-302	0.72	-1.06		-0.80		-2.07		-1.82		-0.60		0.11		-0.70		
9号煤均值	180	-0.33	0.01	-0.50	0.02	-0.87	0.05	-1.09	0.07	-0.05	0.01	0.05	0.02	-0.04	0.01	
9号-1	177	-0.32		-0.48		-0.83		-1.04		-0.06		0.04		-0.05		
9号-2	183	-0.33		-0.51		-0.89		-1.13		-0.05		0.06		-0.04		
9号-3	179	-0.33		-0.51		-0.88		-1.11		-0.05		0.05		-0.05		
10号煤均值	210	-0.77	0.01	-1.35	0.01	-2.20	0.02	-2.86	0.02	-0.05	0.01	0.08	0.02	-0.05	0.01	
10号-1	214	-0.77		-1.36		-2.20		-2.86		-0.05		0.08		-0.05		
10号-2	207	-0.77		-1.35		-2.21		-2.87		-0.05		0.09		-0.05		
10号-3	208	-0.76		-1.35		-2.19		-2.85		-0.04		0.08		-0.04		
沙均值	74	-0.49		-0.81		-1.38		-1.78		-0.04		0.08		-0.04		
沙-1	67	-0.49		-0.81		-1.38		-1.79		-0.04		0.08		-0.04		
沙-2	81	-0.49		-0.81		-1.38		-1.78		-0.04		0.08		-0.04		
落尘均值	642	-0.45	0.03	-0.59	0.03	-1.08	0.05	-1.30	0.07	-0.13	0.02	0.06	0.01	-0.11	0.01	
落尘-1	844	-0.43		-0.57		-1.05		-1.25		-0.12		0.06		-0.11		
落尘-2	624	-0.45		-0.59		-1.07		-1.28		-0.12		0.05		-0.10		
落尘-3	512	-0.45		-0.59		-1.08		-1.30		-0.12		0.06		-0.11		
落尘-4	588	-0.48		-0.61		-1.13		-1.35		-0.14		0.06		-0.11		
地表土均值	468	-0.43	0.03	-0.58	0.03	-1.05	0.03	-1.26	0.07	-0.11	0.02	0.06	0.01	-0.10	0.02	
地表土-1	619	-0.41		-0.55		-1.03		-1.22		-0.10		0.06		-0.11		
地表土-2	418	-0.42		-0.57		-1.03		-1.24		-0.11		0.05		-0.10		
地表土-3	427	-0.44		-0.58		-1.05		-1.28		-0.12		0.06		-0.09		
地表土-4	407	-0.45		-0.60		-1.07		-1.31		-0.12		0.06		-0.09		

落尘汞 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值范围为 -1.35% ~ -1.25% , 均值为 -1.30% ; 地表土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值范围为 -1.31% ~ -1.22% , 均值为 -1.26% 。落尘和地表土均表现出明显的偏负特征。另外, 乌达落尘和地表土汞同位素组成也具有显著的非质量分馏异常特征, 如落尘与地表土 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 均值分别为 -0.13% 、 -0.11% , $\Delta^{201}\text{Hg}$ 均值分别为 -0.11% 、 -0.10% 。前人报道的偶数汞同位素非质量分馏多与大气样品相关, 如雨、雪、大气等^[26-28]。本次研究中, 不同样品均被检测到偶数汞同位素非质量分馏异常现象, 如沙、落尘和地表土 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值分别为 0.08% 、 0.06% 和 0.06% ; 尤其乌达煤 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值 (9号煤 0.05% , 10号煤 0.08%), 显著正偏于 Sherman 等^[27] 报道的肯塔基州煤和西弗吉尼亚州

煤的值 (-0.06% ~ 0.01%)。

3.2 落尘和地表土汞来源

自然界汞的迁移转化过程, 如 Hg^{2+} 光致还原、液态汞挥发、液化、吸附等均可引起汞同位素的质量分馏和非质量分馏效应^[29-31]。煤中汞经过迁移转化最终进入地表落尘和地表土, 此过程包括煤燃烧过程汞释放、运输过程汞挥发和液化、进入大气后光致还原和吸附等。而地下煤层自燃是不完全燃烧, 伴随的汞排放必然是不完全排放。相对于原煤, 地下煤层自燃排放到地表的汞其同位素必然相对偏负; 或者说, 只有假设地下煤层完全燃烧, 亦即煤层中汞完全排放于地表, 由此来源的地表尘土汞的同位素值才有可能等于地下煤层中汞的同位素值。据此, 地下煤层自燃来源的汞其同位素值应趋

于原煤汞同位素值并偏负。本研究中,乌达煤田火区落尘和地表土汞 $\delta^{200}\text{Hg}$ 、 $\delta^{201}\text{Hg}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值均在 9 号煤层和 10 号煤层之间,更靠近且低于 9 号煤,各类样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ (‰) 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰) 关系如图 3 所示。因此,乌达煤田火区地表落尘 ($\delta^{202}\text{Hg}$, -1.30‰) 和地表土 ($\delta^{202}\text{Hg}$, -1.26‰) 中汞不可能源自 10 号煤层 ($\delta^{202}\text{Hg}$, -2.86‰), 而很可能来自 9 号煤层 ($\delta^{202}\text{Hg}$, -1.09‰)。

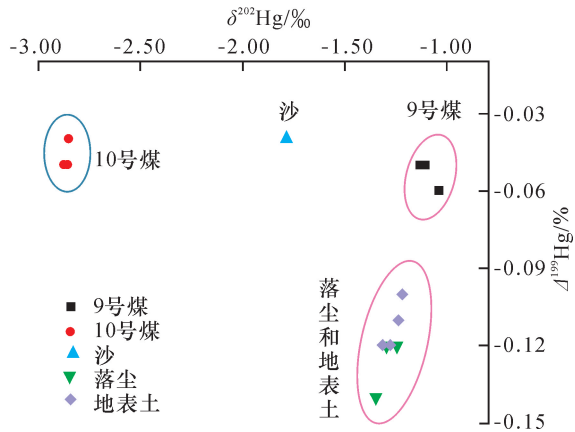


图3 样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 关系
Fig. 3 $\delta^{202}\text{Hg}-\Delta^{199}\text{Hg}$ of samples

本研究中落尘和地表土奇数汞同位素 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值与煤同位素值存在较大差异,且显著低于煤,表明煤火释放的汞在迁移转化过程发生显著非质量分馏效应。众多学者在实验室内发现:致使汞同位素发生质量分馏和奇数汞同位素发生非质量分馏的因素并不能引发偶数汞同位素发生非质量分馏,表明偶数汞同位素非质量分馏特征也许可作为直接判断汞来源的依据。本研究中乌达 9 号煤层和 10 号煤层 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值分别为 0.05‰和 0.08‰,落尘和地表土值均为 0.06‰,可以看出落尘和地表土 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值更接近于 9 号煤。但双方差异均在测量误差范围内,缺乏对比意义,因此需展开更深入细致的工作进一步探索,如 $\Delta^{204}\text{Hg}$ 的研究分析等。

3.3 落尘和地表土汞质量分馏效应

上述分析表明,乌达火区不同样品均具显著质量分馏异常特征,且落尘和地表土汞可能主要来源于 9 号煤,但二者 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值又显著低于 9 号煤值。已有研究表明,汞的气、液转化结果为蒸汽相富集轻质汞同位素^[30,32],而 Hg^0 与 Hg^{2+} 相互转化过程中由于动力学分馏(轻质同位素转化速率普遍快于重质同位素)导致前者富集汞轻质同位素^[33-34]。煤燃烧过程既包括汞气化,还包括 HgS 在热作用

下向 Hg^0 转化过程,两者都具有产出相富集轻质汞同位素的特征。因此,9 号煤热解过程将导致产出气相 Hg^0 富集轻质汞同位素。Zheng 等^[29]报道了 Hg^0 解吸过程轻质汞同位素可优先解吸。9 号煤层中未燃烧煤在加热作用下可优先释放吸附态富轻质汞同位素的 Hg^0 。

综上所述,9 号煤层煤无论是燃烧过程还是受热过程释放的汞,均具富轻质汞同位素特征。

地下煤火烟气汞大多通过煤层上覆岩层中裂隙或孔洞释放。研究区域 9 号煤层埋深 8 ~ 20 m,表明裂隙和孔洞底端至顶端存在较大的温度差。来自煤层的汞蒸气沿裂隙和孔洞上升过程势必发生液化,在沿裂隙和孔洞壁下移的过程又由于温度升高将再次气化,这个过程可能在裂隙和孔洞内反复发生,被称为地质层析效应^[35-37]。蒸发过程优先释放轻质汞同位素^[29],而液化过程优先析出重质汞同位素^[32],以上两个过程均有利于移出相 Hg^0 富集轻质汞同位素。因此,落尘和地表土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值较 9 号煤显示明显偏负的现象,不仅源于煤燃烧和加热过程的动力分馏效应,还来自于汞蒸气沿裂隙和孔洞上升过程的地质层析效应。

地表土汞通常包括两部分,分别为原有汞和大气沉降汞。对比分析落尘汞与地表土汞含量,前者明显高于后者,其原因可能为落尘汞转变为地表土汞过程发生的光致还原反应导致部分落尘汞重新进入大气。此结论与通过动力通量箱和 Lumex RA-915 测汞仪法对乌达矿区地表汞交换通量研究结论一致^[38-39]。 Hg^{2+} 光致还原过程产物移出相 (Hg^0) 富集轻质汞同位素的特征^[33-34],可能导致落尘汞 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值较地表土具偏负的趋势。通过分析对比研究区域内与主要汞释放源不同距离处采样点样品汞同位素比值(图 4)发现,随着距离增大,落尘和地表土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值均有降低的趋势,表明大气汞沉降过程优先沉降重质汞同位素。

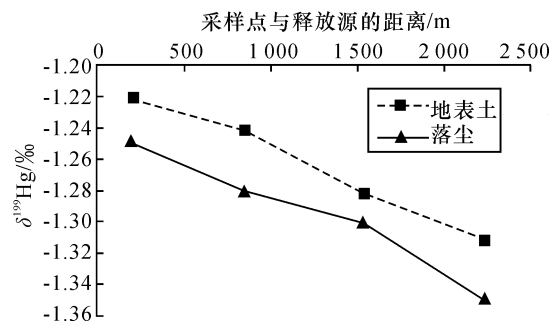


图4 落尘和地表土的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值
Fig. 4 $\delta^{202}\text{Hg}$ of dustfalls and topsoils

3.4 落尘和地表土汞非质量分馏效应

众多研究结论显示,奇数汞同位素非质量分馏特征($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$)可被用于辨别光还原过程和识别特定的化学过程,如核体积效应($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$: 1.60 ~ 1.65)^[29,34,40]、磁同位素效应($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$: 1.0 ~ 1.3)^[2,8,41]。乌达样品 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值范围为0.90 ~ 1.34(图5),原煤、沙土、落尘和地表土均值分别为1.04、1.08、1.16和1.17,表明磁同位素效应是引起汞同位素发生非质量分馏的主要机理。涉及的反应过程很可能为光化学反应,如 Hg^{2+} 光还原、有机汞光降解。

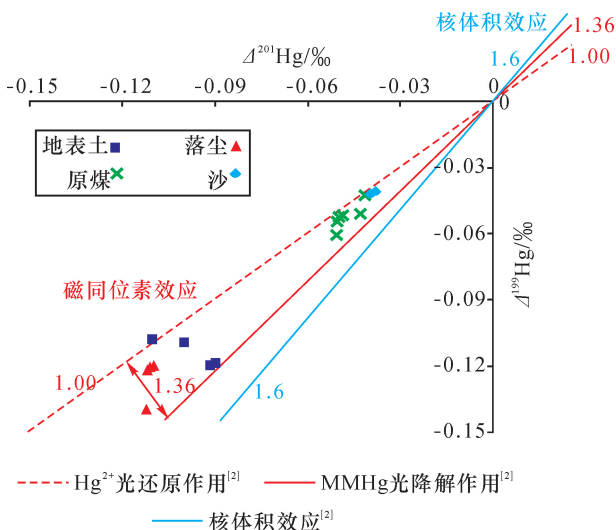


图5 样品奇数汞同位素非质量分馏效应

Fig. 5 Mass-independent fractionation of odd Hg isotopes in samples

4 结论

本研究通过MC-ICPMS分析测试乌达煤火区相关样品中汞同位素组成,结果显示:

乌达煤 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值范围为 $-2.87\text{‰} \sim -1.04\text{‰}$,均值为 -1.98‰ ;落尘 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值范围为 $-1.35\text{‰} \sim -1.25\text{‰}$,均值为 -1.30‰ ;地表土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值范围为 $-1.31\text{‰} \sim -1.22\text{‰}$,均值为 -1.26‰ ,均表现出明显的质量分馏特征。地表落尘和地表土 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值显示了非质量分馏异常,即落尘分别为 -0.13‰ 、 -0.11‰ ,地表土分别为 -0.11‰ 、 -0.10‰ 。落尘和地表土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值均介于9号煤与10号煤之间,更接近且低于9号煤,表明9号火区地表汞主要来源于9号煤层,揭示了汞同位素可用于判别来源煤层及地下煤火监测的潜力。

落尘和地表土 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值较9号煤显示明显偏负的现象,不仅源于煤燃烧和加热过程的动力分馏效应,还来自于沿裂隙和孔洞上升过程的地质层析效应。落尘汞 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值较地表土偏负,其原因可能为落尘汞沉降后的光致还原反应。乌达样品显示非质量分馏的机理为磁同位素效应。

参考文献

- [1] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Mason R P, et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32:1-7.
- [2] Bergquist B A, Blum J D. Mass-dependent and independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems[J]. Science, 2007, 318 (5849):417-420.
- [3] O'Keefe J M K, Henke K R, Hower J C, et al. CO₂, CO, and Hg emissions from the Truman Shepherd and Ruth Mullins coal fires, eastern Kentucky, USA[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(7):1628-1633.
- [4] Liang Y C, Liang H D, Zhu S Q. Mercury emission from coal seam fire at Wuda, Inner Mongolia, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, 83:176-184.
- [5] Shan B, Wang G, Cao F, et al. Mercury emission from underground coal fires in the mining goaf of the Wuda Coalfield, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 182:109409.
- [6] Engle M A, Radke L F, Heffern E L, et al. Gas emissions, minerals, and tars associated with three coal fires, Powder River Basin, USA[J]. Science of the Total Environment, 2012, 420:146-159.
- [7] Hong X P, Liang H D, Lv S, et al. Mercury emissions from dynamic monitoring holes of underground coal fires in the Wuda Coalfield, Inner Mongolia, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 181:78-86.
- [8] Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(2):353-359.
- [9] Blum J D. Applications of stable mercury isotopes to biogeochemistry[M]//Baskaran M. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, 229-245.
- [10] Yin R S, Feng X B, Li X D, et al. Trends and advances in mercury stable isotopes as a geochemical tracer[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2014, 2:1-10.
- [11] Sun R Y, Sonke J E, Heimbürger L E, et al. Mercury stable isotope signatures of world coal deposits and his-

- torical coal combustion emissions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13):7660-7668.
- [12] Yin R S, Feng X B, Chen J B. Mercury stable isotopic compositions in coals from major coal producing fields in China and their geochemical and environmental implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10):5565-5574.
- [13] 冯新斌,尹润生,俞奔,等. 汞同位素地球化学概述[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5):124-135.
Feng Xinbin, Yin Runsheng, Yu Ben, et al. A review of Hg isotope geochemistry [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5):124-135
- [14] Gehrke G E, Blum J D, Marvin-Dipasquale M. Sources of mercury to San Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3):691-705.
- [15] Feng X B, Yin R S, Yu B, et al. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(2):249-255.
- [16] Sun G Y, Feng X B, Yang C M, et al. Levels, sources, isotope signatures, and health risks of mercury in street dust across China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392:122276.
- [17] Liang Y C, Liang H D, Zhu S Q. Mercury emission from spontaneously ignited coal gangue hill in Wuda coalfield, Inner Mongolia, China [J]. *Fuel*, 2016, 182:525-530.
- [18] Li C H, Liang H D, Chen Y, et al. Distribution of surface soil mercury of Wuda old mining area, Inner Mongolia, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, 2018, 24(5):1421-1439.
- [19] Liang Y C, Zhu S Q, Liang H D. Mercury enrichment in coal fire sponge in Wuda coalfield, Inner Mongolia of China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 192:51-55.
- [20] 李峰,梁汉东,赵小平,等. 基于 ASTER 影像的乌达火区遥感监测研究[J]. *煤矿安全*, 2016, 47(11):15-18.
Li Feng, Liang Handong, Zhao Xiaoping, et al. Remote sensing monitoring research on coal fire in Wuda mine by ASTER images [J]. *Safety in Coal Mines*, 2016, 47(11):15-18.
- [21] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990:87-90.
- [22] Kamunda C, Mathuthu M, Madhuku M. Health risk assessment of heavy metals in soils from Witwatersrand gold mining basin, south Africa [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(7):663.
- [23] McCarthy D, Edwards G C, Gustin M S, et al. An innovative approach to bioremediation of mercury contaminated soils from industrial mining operations [J]. *Chemosphere*, 2017, 184:694-699.
- [24] 杨净,王宁. 夹皮沟金矿开采区土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3):595-600.
Yang Jing, Wang Ning. Assessment of potential ecological risk of heavy metals in soils from Jia-pi-Gou gold mine area, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):595-600.
- [25] Dai S F, Ren D Y, Tang Y G, et al. Distribution, isotopic variation and origin of sulfur in coals in the Wuda coalfield, Inner Mongolia, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 51(4):237-250.
- [26] Sherman L S, Blum J D, Johnson K P, et al. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3:173-177.
- [27] Sherman L S, Blum J D, Douglas T A, et al. Frost flowers growing in the Arctic ocean-atmosphere-sea ice-snow interface; 2. Mercury exchange between the atmosphere, snow, and frost flowers [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117:188-194.
- [28] Chen J B, Hintelmann H, Feng X B, et al. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 90:33-46.
- [29] Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg (0) from solution into the gas phase [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(9):1097-1104.
- [30] Ghosh S, Schauble E A, Lacrampe Couloume G, et al. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid-vapor evaporation experiments [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336:5-12.
- [31] Rose C H, Ghosh S, Blum J D, et al. Effects of ultraviolet radiation on mercury isotope fractionation during photo-reduction for inorganic and organic mercury species [J]. *Chemical Geology*, 2015, 405:102-111.
- [32] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, et al. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(10):2693-2711.
- [33] Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and

- other very heavy elements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 2170–2189.
- [34] Wiederhold J G, Cramer C J, Daniel K, et al. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg (II) species and thiol-bound Hg [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4191–4197.
- [35] Sarzanini C, Bruzzoniti M C, Hajós P. Effect of stationary phase hydrophobicity and mobile phase composition on the separation of carboxylic acids in ion chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 867(1/2): 131–142.
- [36] Vandenboer T C, Markovic M Z, Petroff A, et al. Ion chromatographic separation and quantitation of alkyl methylamines and ethylamines in atmospheric gas and particulate matter using preconcentration and suppressed conductivity detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1252: 74–83.
- [37] Zhang L, Zhu L W, Yi Z L, et al. Source rocks of the Fuyu-Yang dachengzi oil-layer in the Chaoyanggou oil-field, Songliao basin [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 962/963/964/965: 630–635.
- [38] Li C H, Liang H D, Liang M, et al. Mercury emissions flux from various land uses in old mining area, Inner Mongolia, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 192: 132–141.
- [39] Li C H, Liang H D, Liang M, et al. Soil surface Hg emission flux in coalfield in Wuda, Inner Mongolia, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(17): 16652–16663.
- [40] Zheng W, Hintelmann H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(12): 4238–4245.
- [41] Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 4577–4590.

(责任编辑:陈贵仁)