

doi: 10.13745/j.esf.2015.05.010

## 汞同位素地球化学概述

冯新斌<sup>1</sup>, 尹润生<sup>2,3</sup>, 俞奔<sup>1,4</sup>, 杜布云<sup>1,4</sup>, 陈玖斌<sup>1</sup>

1. 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, 贵州 贵阳 550002
2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002
3. Environmental Chemistry and Technology Program, University of Wisconsin-Madison, Madison WI 53706, USA
4. 中国科学院大学, 北京 100039

FENG Xinbin<sup>1</sup>, YIN Runsheng<sup>2,3</sup>, YU Ben<sup>1,4</sup>, DU Buyun<sup>1,4</sup>, CHEN Jiubin<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
3. Environmental Chemistry and Technology Program, University of Wisconsin-Madison, Madison WI 53706, USA
4. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

FENG Xinbin, YIN Runsheng, YU Ben, et al. A review of Hg isotope geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 124-135

**Abstract:** Mercury isotope is recognized as a new geochemical tracer. In the past decade, with the rapid development of mass spectrometry, mercury isotope geochemistry has made remarkable progress, which can be embodied in the following two aspects: (1) Laboratory studies showed that numerous processes related to Hg biogeochemical cycling can cause significant mass-dependent fractionation of mercury isotopes, and the recent discovery of mass-independent fractionation of mercury isotopes allows new constraints to identify specific process (e. g., photochemical reduction) during mercury geochemical cycling; (2) Observation of natural samples showed large variations of mercury isotopic composition (up to 10‰ for both  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values) on the Earth, and mercury isotopes have been successfully used to track the sources and geochemical pathways of Hg in the environment, and in the future, it is also expected to get more extensive applications in a number of fields, including atmospheric chemistry and biogeochemistry.

**Key words:** mercury; mercury isotopes; mass-dependent isotope fractionation; mass-independent isotope fractionation; geochemical tracer

**摘要:**汞同位素是一个新兴的地球化学示踪手段。过去十多年来,随着质谱技术的飞跃发展,汞同位素地球化学研究取得了引人注目的进展,主要体现在如下两个方面。(1)实验及理论地球化学研究表明,汞生物地球化学循环的一系列过程都能导致显著的汞同位素质量分馏。此外,汞还是自然界少数存在同位素非质量分馏的金属元素之一。汞同位素非质量分馏对识别某些特殊地球化学过程(如光还原作用、挥发作用等)具有重要指示意义。(2)自然样品的汞同位素测试表明,自然界汞同位素组成( $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ )变化可达 $>10\%$ 。目前,汞同位素地球化学已被应用于汞污染源示踪、汞生物地球化学过程判别等领域,并有望在不久的将来在汞的大气化学、生物地球化学等领域得到更为广泛的应用。

**关键词:**汞;汞同位素;同位素质量分馏;同位素非质量分馏;地球化学示踪

中图分类号:P597.2 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2015)05-0124-12

收稿日期:2015-04-10;修回日期:2015-04-26

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2013CB430000);国家自然科学基金项目(41303414,41430754)

作者简介:冯新斌(1968—),男,研究员,博士生导师,主要从事重金属(汞等)环境地球化学和同位素地球化学研究。Email: fengxinbin@vip.skleg.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2015,22(5)

## 0 引言

汞(Hg)又名水银,是一类重要的高毒性重金属污染物<sup>[1]</sup>。工业革命以来,人为活动(如化石燃料燃烧、有色金属冶炼等)加剧了全球范围内的汞污染<sup>[2]</sup>。汞具有极强的挥发性,是自然界唯一能以气相形式( $\text{Hg}^0$ )存在的金属元素。从已有全球汞生物地球化学模型不难看出,大气汞在全球汞的生物地球化学循环中扮演着极其重要的角色<sup>[3]</sup>。一方面 $\text{Hg}^0$ 在大气中的居留时间可达一年,使得汞可随大气环流迁移数千至上万公里;另一方面大气汞通过干湿沉降返回地表后,可使大面积的生态环境受到污染<sup>[3]</sup>。20世纪80年代起,北欧、北美等远离工业排放源的两大酸沉降区以及更为遥远的南/北极等脆弱生态系统,均发现了鱼类及其他水生生物体汞含量超过世界卫生组织标准限制的现象<sup>[1]</sup>。如今,汞是一种全球污染物的概念已被科学界和公众普遍认可和接受。汞污染防控正成为当前各国环境外交的热点内容<sup>[1,4]</sup>。

当前,全球汞污染问题面临严峻的挑战<sup>[4]</sup>。人们尚未找到可靠方法对环境中的汞污染源及其生物地球化学过程进行示踪,严重制约人们对环境汞循环演化规律的认识<sup>[5-10]</sup>。近年来,随着质谱和纯化技术的飞跃发展,高精度测定汞同位素组成已成为现实<sup>[11-21]</sup>。从21世纪初Klaue等<sup>[11]</sup>首次利用MC-ICP-MS实现了汞同位素高精度测定,到2013年国际地球化学权威刊物*Chemical Geology*专辑<sup>[22]</sup>系统发表有关汞同位素地球化学的最新研究成果,汞同位素地球化学经历了飞跃的发展。当前,科学界基本弄清了一些特殊的地球化学过程中汞同位素的分馏机制,掌握了一些地球表层主要储库的汞同位素组成特征,为示踪环境中汞污染物来源和生物地球化学过程提供了新的线索和信息,提高了人们对全球汞生物地球化学循环的认识水平<sup>[5-10]</sup>。

作为同位素地球化学研究的一个新领域,我国开展相关的汞同位素研究还较少,汞同位素地球化学研究应该引起研究者的关注<sup>[5,10,23]</sup>。笔者所在的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率先在国内建立了高精度测定汞同位素组成的方法<sup>[21]</sup>,并在此基础上系统开展了地表环境过程汞同位素分馏特征和汞污染示踪研究,取得了一些重要学术成果<sup>[5,10,21,24-32]</sup>。为此,在前人基础上,本

文系统回顾了近十年来国内外在汞同位素地球化学领域所取得的重要进展。

## 1 汞同位素分析测试方法

### 1.1 汞同位素表示方法

汞在自然界存在7种稳定同位素,其平均丰度分别为 $^{196}\text{Hg}$ (0.15%)、 $^{198}\text{Hg}$ (9.97%)、 $^{199}\text{Hg}$ (16.87%)、 $^{200}\text{Hg}$ (23.10%)、 $^{201}\text{Hg}$ (13.18%)、 $^{202}\text{Hg}$ (29.86%)和 $^{204}\text{Hg}$ (6.87%)。汞同位素的表示方法分比值法和相对比值法。比值法( $R$ )通常采用汞的重同位素丰度与轻同位素丰度之比,例如 $^{202/198}R = ^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 。由于自然界汞同位素变化相对较小,导致 $R$ 值冗长繁琐不便比较,故在实际工作中采用样品的 $\delta$ 值(即样品同位素比值相对于标准物质同位素比值的千分差)来表示样品的同位素组成:

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

其中XXX分别指199、200、201、202、204。若 $\delta > 0$ ,表明样品相对标准富集重同位素;若 $\delta < 0$ ,表明样品相对标准亏损重同位素。鉴于丰度很低,目前鲜有 $\delta^{196}\text{Hg}$ 报道。由于成分均一、数量多便于长期使用、化学制备简便等原因,目前学术界通常采用美国国家标准物质研究所(NIST)认证的SRM 3133作为汞同位素标准<sup>[7]</sup>。

### 1.2 汞同位素测试技术

#### 1.2.1 质谱仪

自1920年Aston<sup>[33]</sup>通过比重法证明汞存在多种同位素以来,人们先后尝试用气体质谱、中子活化、电感耦合等离子质谱分析方法等测定汞同位素组成<sup>[5,10]</sup>。然而由于分析精度受限,上述方法均未能有效识别自然界汞同位素组成变化。热电离质谱仪(TIMs)<sup>[34]</sup>和多道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)研发<sup>[16]</sup>是现代同位素高精度测试技术的里程碑。然而,由于汞的第一电离能非常高(约10.44 eV),而TIMs仅对第一电离能小于8 eV的元素适用<sup>[34]</sup>,因此汞同位素测试通常采用MC-ICP-MS<sup>[16]</sup>。MC-ICP-MS结合了等离子体的高电离效率和磁场质谱仪高精度测量同位素的优点。相比TIMs,它的等离子体源近8000 K高温,可将几乎所有元素离子化<sup>[35]</sup>。目前,采用MC-ICP-MS分析Hg的精度普遍可达 $\pm 0.1\%$ ( $2\sigma$ ),优于其他质谱仪1~2个数量级<sup>[11-21]</sup>。

### 1.2.2 进样系统和样品制备

对待测样品进行纯化分离是确保汞同位素测试精度的前提。针对汞易挥发的特点,汞同位素测试多采用气体方式进样。在线汞蒸气发生系统是汞同位素分析手段的一大突破<sup>[11,16,21]</sup>。在线汞蒸气发生系统还可能克服同位素干扰和基体效应。同时,该系统还保证了汞进样的连续性和稳定性,极大提高了汞同位素的测试精度。

采用在线汞蒸气发生系统,需要把样品中溶液状态下的汞全部氧化成二价汞( $\text{Hg}^{2+}$ )<sup>[16,21]</sup>。因此,就大多数固体样品(如岩石、土壤/沉积物、生物样品等)而言,样品需经消解,并保证汞的回收率(约100%)以减少样品消解过程导致的汞同位素变化。为了避免准备过程的汞污染,应确保所用试剂具有低的汞空白<sup>[16,21]</sup>。对低含量样品(如水、冰雪、空气等),通常需要较大样品量,并进行汞的预浓缩,才能满足汞同位素测试的要求。目前水(冰雪)的预富集方法包括离子交换树脂法<sup>[36]</sup>和溶液富集法<sup>[7]</sup>。大气汞常采用金管(活性炭)与溶液富集法联用,以在短周期内完成大气汞的浓缩<sup>[30,37-40]</sup>。富集液多采用氧化效率极强的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (10%) +  $\text{KMnO}_4$ (0.1%)<sup>[37]</sup>。在确保制样过程无污染的同时,应制备标准物质和平行样,以保证测试的准确性。为增强数据的可对比性,多数汞同位素研究组均选取美国密歇根大学提供的汞同位素液体标样(UM-Almadén)做实验室内标<sup>[20]</sup>。除此之外,Estrade等<sup>[41]</sup>也报道了几种常见标准物质的汞同位素推荐值。

### 1.2.3 质量歧视校正

质量歧视效应指在同位素分析过程中仪器和分析程序引起的分馏效应。一般用标样实测值与推荐值之间的差异来校正仪器引起的分馏效应,以获得样品准确的汞同位素组成<sup>[20]</sup>。汞同位素的质量歧视校正方法主要分为3种:(1)样品-标样交叉法,在分析每一个样品前后,分别测定汞同位素标准(NIST SRM 3133)。采用样品-标样交叉法应保证样品溶液与标准溶液的汞浓度和酸介质的一致性。另外,应采用2%~3%的 $\text{HNO}_3$ 清洗进样系统,以消除记忆效应<sup>[21]</sup>。(2)元素内标法,该法假设待测元素与内标元素的仪器质量歧视程度相同。在汞同位素测定时,同步测定与Hg质量数相近的铊(Tl)同位素,根据已知和测定的铊同位素比值计算质量分馏系数( $\beta$ ),之后由 $\beta$ 计算出样品汞同位素比值。通常采用NIST SRM 997铊标( $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.$

387 14)做内标<sup>[20]</sup>。(3)同位素双稀释剂法,即在待测样品中加入已知准确同位素组成的双稀释剂,通过双稀释剂的分馏来校正仪器的质量歧视。目前,国际上绝大多数汞同位素研究组采用样品-标样交叉法和元素内标法结合,获得的分析精度约为 $\pm 0.10\%$ ( $2\sigma$ )<sup>[11,16,21]</sup>。Mead和Johnson尝试用汞双稀释剂( $^{196}\text{Hg}$ 和 $^{204}\text{Hg}$ )校正质量歧视效应,其获得的测试精度与样品-标样交叉法相当<sup>[42]</sup>。

## 2 汞同位素分馏机制

汞同位素在不同物相间分配比例不同的现象称为汞同位素分馏。通常情况下采用汞同位素分馏系数( $\alpha_{A-B}$ )来描述汞同位素在两种物相(如产物A和反应物B)之间的分馏程度<sup>[5,10]</sup>:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B \quad (2)$$

其中 $R_A$ 和 $R_B$ 分别代表A和B的汞同位素比值。汞同位素分馏系数( $\alpha_{A-B}$ )与A,B两种物相的 $\delta$ 值之差( $\epsilon_{A-B}$ )相关:

$$\epsilon_{A-B} = 10^3 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B \quad (3)$$

汞具有极强的挥发性,在表生环境中非常活跃,可以在微生物、光化学作用下发生形态和价态的转化,汞的这些特征使得汞在自然界存在普遍的汞同位素分馏<sup>[6,43-58]</sup>。近年来,实验地球化学对涉及自然界汞生物地球化学循环的一系列过程进行了研究(图1),报道了较大汞同位素分馏(表1)<sup>[59-61]</sup>。汞同位素分馏概括起来可分为质量分馏(包括动力学分馏和热力学平衡分馏)和非质量分馏。质量分馏效应主要取决于汞同位素之间的相对质量差异<sup>[58]</sup>。

### 2.1 同位素平衡分馏

汞同位素平衡分馏是指当体系处于同位素平衡时,汞同位素在各物相间的分馏。汞同位素平衡分馏是同位素交换反应的结果。同位素交换反应前后的分子数和化学组成不变,只是汞同位素在各物间的重新分配。同位素交换反应达到平衡时,汞的重同位素通常富集在能态较低的物相中,如液态汞的挥发过程。Estrade等<sup>[55]</sup>和Ghosh等<sup>[56]</sup>研究了水银挥发中汞的同位素平衡分馏,发现汞的轻同位素总是倾向于富集到气相中,而能态较低的液相相对富集汞重同位素。吸附过程<sup>[57-58]</sup>的同位素平衡分馏亦表明汞的重同位素倾向于富集到低能态的残余物中。

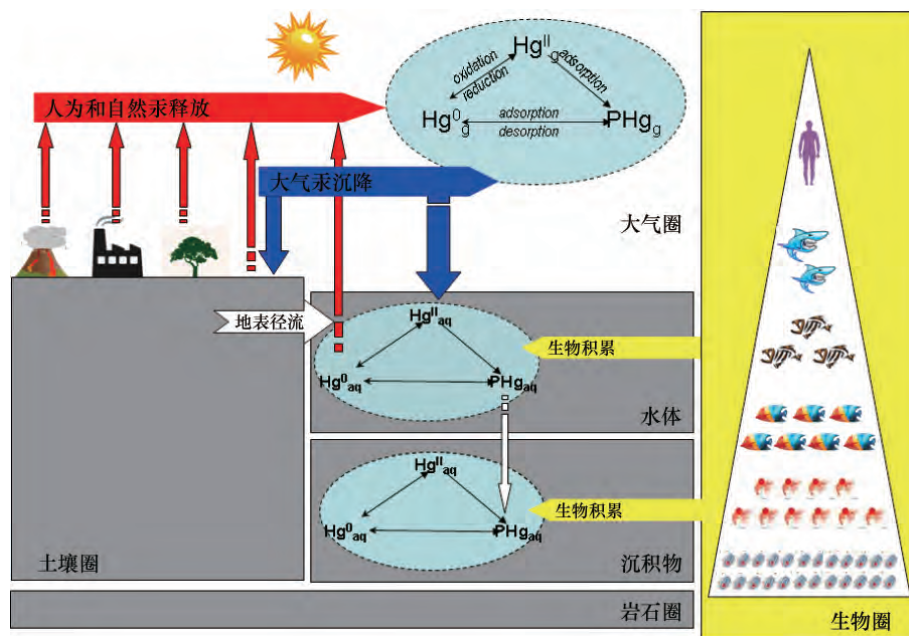


图 1 汞生物地球化学循环过程

Fig. 1 Conceptual view of the global Hg biogeochemical cycle

表 1 汞生物地球化学循环过程的汞同位素分馏

Table 1 Mercury isotope fractionation during different biogeochemical processes

地球化学作用	同位素分馏类型	反应物 (B)	产物 (A)	$\epsilon_{A-B}/\text{‰}$	汞同位素非质量分馏	文献
<b>非生物作用</b>						
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 光还原	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-0.6	MIE	[47]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 光还原	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.34	NVE	[50]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 光还原	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.06	MIE	[48]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 光还原	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.32	MIE	[49]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 光还原	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.71	MIE	[49]
甲基汞光降解	动力学分馏	MeHg	Hg <sup>0</sup>	-1.30~-1.70	MIE	[47]
甲基汞光降解	动力学分馏	MeHg	Hg <sup>0</sup>	-0.13~-0.36	MIE	[53]
甲基汞光降解	动力学分馏	MeHg	Hg <sup>0</sup>	-1.13~-4.64	MIE	[59]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 化学还原(非光照)	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.7	MIE	[47]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 化学还原(非光照)	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.52	NVE	[51]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 化学还原(非光照)	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.56	NVE	[51]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 乙基化	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.17	NVE	[50]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 乙基化	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.08	MDF	[50]
Hg <sup>0</sup> <sub>aq</sub> 蒸发	动力学分馏	Hg <sup>0</sup> <sub>aq</sub>	Hg <sup>0</sup>	-0.47	MDF	[54]
液态 Hg <sup>0</sup> 挥发	动力学分馏	Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>0</sup>	-6.68	NVE	[55]
非生物甲基化	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	MeHg	-0.7	MDF	[52]
Hg <sup>0</sup> 扩散作用	动力学分馏	Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>0</sup>	0~-3.0	MDF	[60]
液态 Hg <sup>0</sup> 挥发	平衡分馏	Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>0</sup>	-0.86	NVE	[55-56]
Hg-巯基络合作用	平衡分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>II</sup> -巯基	-0.53~-0.62	NVE	[57]
吸附作用	平衡分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>II</sup> -针铁矿	-0.3~-0.4	MDF	[58]
<b>生物作用</b>						
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 生物还原(非光照)	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.4~-2.0	MDF	[43]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 生物还原(非光照)	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.2~-1.4	MDF	[44]
Hg <sup>II</sup> <sub>aq</sub> 生物还原(非光照)	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	Hg <sup>0</sup>	-1.8	MDF	[45]
微生物甲基化	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	MeHg	-2.6	MDF	[46]
微生物甲基化	动力学分馏	Hg <sup>II</sup>	MeHg	-1.1~-1.5	MDF	[61]
微生物去甲基化	动力学分馏	MeHg	Hg <sup>0</sup>	-0.4	MDF	[47]

## 2.2 同位素动力学分馏

汞的同位素动力分馏是指偏离同位素平衡分馏的分馏现象<sup>[62]</sup>。汞同位素动力分馏过程通常是单向不可逆过程,汞同位素在不同物相间的分配随时间和反应程度而不断变化。如消耗反应物的数量少,则可产生较大分馏,但如果反应物全部耗尽,则产物的同位素组成和反应物的同位素组成相同。反应物转换成产物过程实际上是一个由动力分馏向平衡分馏转变的过程,如果时间足够长,最终会达到汞同位素平衡。在动力学分馏过程中,轻同位素的反应速度通常快于重同位素,因而产物中相对富集轻同位素。如表 1 所示,目前已知的汞在自然界的各种物理、化学和生物过程都可能引起汞同位素动力分馏,且导致产物相对富集轻汞同位素。如图 1,不同地球化学过程中的汞同位素分馏系数各不相同,为识别汞在自然界的迁移转化路径提供了强有力的支持。

## 2.3 奇数汞同位素非质量分馏

自 2007 年以来,汞同位素的非质量分馏效应已被多个实验所证实,使汞成为自然界少数存在同位素非质量分馏的金属元素之一。汞同位素的非质量分馏用  $\Delta^{XXX} \text{Hg}(\text{‰})$  表示,代表实测汞同位素值与基于理论质量分馏定律计算值的偏差。根据同位素质量分馏定律所确定的动力学分馏和平衡分馏参数<sup>[63]</sup>,汞同位素非质量分馏可根据以下公式计算<sup>[20]</sup>:

$$\Delta^{199} \text{Hg} = \delta^{199} \text{Hg} - (0.2520 \times \delta^{202} \text{Hg}) \quad (4)$$

$$\Delta^{200} \text{Hg} = \delta^{200} \text{Hg} - (0.5024 \times \delta^{202} \text{Hg}) \quad (5)$$

$$\Delta^{201} \text{Hg} = \delta^{201} \text{Hg} - (0.7520 \times \delta^{202} \text{Hg}) \quad (6)$$

$$\Delta^{204} \text{Hg} = \delta^{204} \text{Hg} - (1.4930 \times \delta^{202} \text{Hg}) \quad (7)$$

核体积效应(Nuclear Volume Effect, NVE)<sup>[63-67]</sup>和磁同位素效应(Magnetic Isotope Effect, MIE)<sup>[68]</sup>是导致奇数汞同位素非质量分馏主要原因。根据 NVE 理论,汞的奇数同位素(<sup>199</sup>Hg 和 <sup>201</sup>Hg)的原子半径要小于与其相邻的偶同位素的平均值。而不同的原子核体积和形状,能够影响电子能。NVE 对于轻元素同位素影响相对较小,可以忽略不计。而对汞而言,NVE 所造成的电子能变化往往超过动能部分,成为非质量分馏的主因<sup>[64-67]</sup>。目前,NVE 导致的汞同位素非质量分馏已在实验室被证实。一系列实验(如液态汞挥发过程<sup>[55-56]</sup>、还原过程<sup>[51]</sup>及吸附过程<sup>[56]</sup>)均证实 NVE 的存在,结果显示 NVE 可引发基数汞同位素的非质量分馏,且其  $\Delta^{199} \text{Hg}/\Delta^{201} \text{Hg}$  比值约为 1.5~1.6。

MIE 也能导致奇数汞同位素非质量分馏。由

于偶数汞同位素(<sup>196</sup>Hg、<sup>198</sup>Hg、<sup>200</sup>Hg、<sup>202</sup>Hg、<sup>204</sup>Hg)的核自旋量子数为 0,而奇数汞同位素(<sup>199</sup>Hg、<sup>201</sup>Hg)的核自旋量子数非零(分别为 1/2 和 3/2),导致奇数汞同位素原子核与核外电子发生磁耦合作用。在与激发态的原子团作用时,奇数汞同位素能够发生旋转,导致奇数汞同位素反应快于偶数汞同位素<sup>[64]</sup>,进而产生奇数汞同位素非质量分馏。基于 MIE 效应,Bergquist 和 Blum<sup>[47]</sup>首次观测到汞(如  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{MeHg}$ )在水环境中发生光化学过程会导致非常明显的奇数汞同位素非质量分馏,并且  $\Delta^{199} \text{Hg}/\Delta^{201} \text{Hg}$  呈 1~1.36 的线性关系。Zheng 等<sup>[48]</sup>对不同可溶有机碳浓度条件  $\text{Hg}^{2+}$  的光还原作用进行了研究,发现  $\Delta^{199} \text{Hg}/\Delta^{201} \text{Hg}$  一定条件下可达 1.2~1.3。自然界中的不同环境介质,如植物、土壤、沉积物、水生生物及人体头发等样品都报道了不同程度的汞同位素非质量分馏(图 2)。如图 3,自然界绝大部分无机样品和部分有机样品的非质量分馏基本落在了  $\Delta^{199} \text{Hg}/\Delta^{201} \text{Hg}=1$  的线上,表明光化学反应是导致全球汞同位素非质量分馏的主要原因<sup>[68-76]</sup>。

## 2.4 偶数汞同位素非质量分馏

自然界也可能存在偶数汞同位素(例如 <sup>200</sup>Hg 和 <sup>204</sup>Hg)的非质量分馏。目前关于偶数汞同位素非质量分馏的报道主要见于大气降水<sup>[38,73-74,76]</sup>。Gratz 等<sup>[38]</sup>首次在北美五大湖地区的大气降水中检测到了 <sup>200</sup>Hg 的同位素异常。此后,<sup>200</sup>Hg 同位素异常也在世界其他地区(如加拿大安大略地区)的大气降水中发现<sup>[38,73-74,76]</sup>。另外,对大气汞不同形态(如  $\text{Hg}^0$ )的汞同位素测定也报道了微小的偶数汞同位素异常<sup>[39,76]</sup>。总体而言,大气降水的  $\Delta^{200} \text{Hg}$  偏正,而大气零价汞的  $\Delta^{200} \text{Hg}$  偏负。汞偶数同位素非质量分馏可能和光化学过程有关<sup>[73]</sup>。迄今为止,偶数汞同位素非质量分馏尚未得到实验验证,亟待深入研究。近期,Mead 等<sup>[77]</sup>发现在荧光灯管中汞的奇偶同位素均存在非常大的异常,且有别于自然样品汞同位素,该现象不能解释大气样品的偶数汞同位素异常。

## 3 不同储库汞同位素特征

国内外研究人员在对实验模拟汞同位素分馏同时,也对自然样品汞同位素组成进行了测定<sup>[12-32,69-95]</sup>,并大致勾勒出地球不同储库间的汞同位素特征(图 2)。自然界汞同位素变化是由汞生物地球化学循环过程中的汞同位素分馏效应导致的。因此,科学构建自

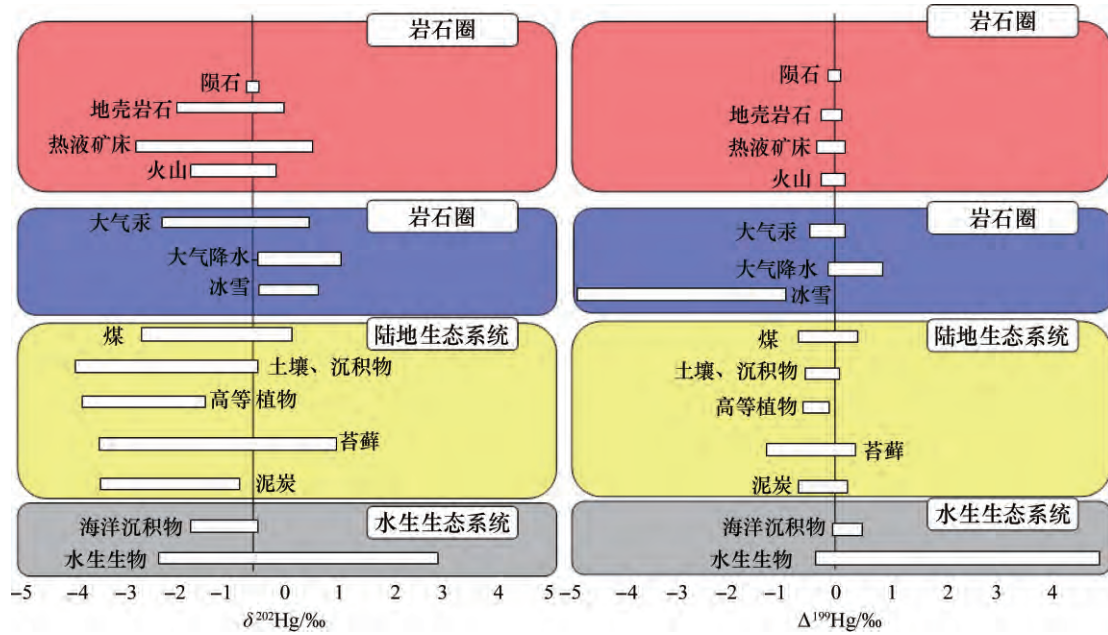


图 2 自然样品汞同位素组成  
(修改自文献[10])

Fig. 2 Summary of published data of natural samples

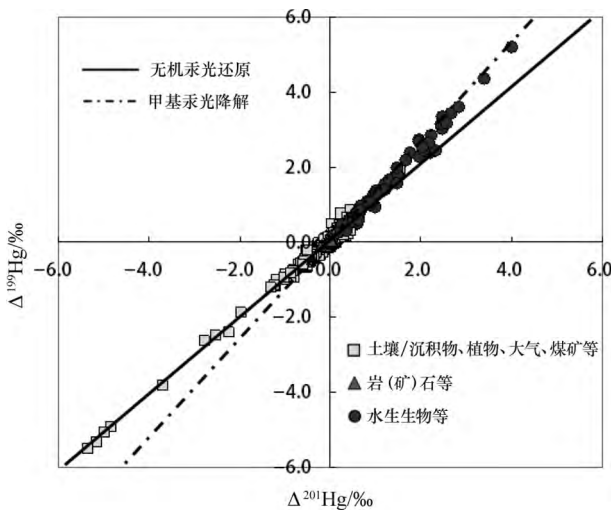


图 3 自然界汞同位素非质量分馏  
(修改自文献[10])

Fig. 3 Mass independent fractionation of Hg isotopes of natural samples

自然界汞同位素变化与汞同位素分馏效应的关系,对理解全球汞的生物地球化学循环具有特殊意义。

### 3.1 陨石

前人关于陨石的汞同位素组成的研究工作开展较早,并报道了非常大的汞同位素分馏。然而,由于测试技术的限制,上述结果饱受争议<sup>[5,10]</sup>。直到2001年,Lauretta等<sup>[81]</sup>首次用MC-ICP-MS精确测定碳质球粒陨石[Murchison(CM), Allende(CV)]

的汞同位素比值,发现陨石汞同位素组成与地球样品(西班牙Almaden汞矿)并不存在明显差异,对前人提出的天体过程能产生显著汞同位素分馏的传统认识提出了挑战。

### 3.2 岩矿样品及热液系统

地壳中99.98%的Hg均呈分散状态赋存于各类岩石之中,其余0.02%的Hg主要富集在热液矿床内<sup>[91]</sup>。热液矿床(如汞、金、铅、铜、铁等)开采冶炼是全球最大的大气汞释放源<sup>[96-97]</sup>。研究表明,自然界岩(矿)石样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 组成差异可达到6‰<sup>[13,29,91-95,98-99]</sup>。然而,世界上绝大多数岩(矿)石汞同位素组成具有比较相似的平均值( $\delta^{202}\text{Hg}$ ;  $(-0.60 \pm 0.20)\text{‰}$ ),基本可以反映地壳的平均汞同位素组成<sup>[27]</sup>。如Hintelmann和Lu<sup>[95]</sup>通过测定世界不同地区Hg矿辰砂样品的汞同位素组成发现,全球汞矿 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的变化范围为 $-1.33\text{‰} \sim 0\text{‰}$ ,平均值为 $(-0.88 \pm 0.44)\text{‰}$  ( $2\sigma, n=14$ )。Smith等<sup>[93]</sup>研究了美国California Coast Ranges地区汞矿床及岩石样品的汞同位素组成特征,发现绝大多数样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $(-0.64 \pm 0.87)\text{‰}$  ( $2\sigma, n=146$ )。Blum和Bergquist<sup>[20]</sup>报道了全球最大的汞矿(Almadén汞矿)辰砂样品的汞同位素组成,其 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $0.54\text{‰}$ 。Yin等<sup>[29]</sup>测定了万山汞矿地区的辰砂样品汞同位素组成,其 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $(-0.74 \pm$



0.11)‰ ( $2\sigma, n=14$ )。Sonke 等<sup>[94]</sup>测定了世界不同地区的锌矿样品,发现其  $\delta^{202}\text{Hg}$  平均值为  $(-0.24 \pm 0.15)\%$  ( $2\sigma, n=2$ )。值得一提的是,目前绝大多数岩(矿)石汞同位素非质量分馏特征不明显,其  $\Delta^{199}\text{Hg}$  绝对值普遍小于  $\pm 0.2\%$ 。这一现象从侧面印证了表生环境汞的光化学作用是导致自然界汞同位素非质量分馏的主要原因。

### 3.3 煤

燃煤也是世界上重要的大气汞排放源<sup>[97]</sup>。研究表明<sup>[32,69-70,87]</sup>,自然界煤  $\delta^{202}\text{Hg}$  变化达  $4.7\%$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}$  变化达  $1.0\%$ 。煤中汞同位素非质量分馏  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  约为 1,表明煤中的汞曾经遭受了光还原作用。煤中汞同位素差异反映了煤中汞的来源的差异<sup>[32,69-70,87]</sup>。Lefticariu 等<sup>[87]</sup>系统调查了美国 Illinois 地区煤的汞同位素组成,发现煤中汞主要来自成煤植物和后期热液侵入,两者存在非常明显的汞同位素差异。Yin 等<sup>[32]</sup>报道了中国主要产煤区的煤的汞同位素特征,发现我国西南、华北东部产煤区具有较重的  $\delta^{202}\text{Hg}$ ,表明热液汞是上述地区煤中汞主要来源;而我国西北和东北产煤区低汞煤矿具有较轻的  $\delta^{202}\text{Hg}$ ,同时还具有相对明显的汞同位素非质量分馏( $\Delta^{199}\text{Hg}$  变化为  $0.8\%$ ),表明该区煤中汞主要是植物成因的。Sun 等<sup>[70]</sup>测定了全球主要产煤国的煤的汞同位素,并在此基础上估算了全球燃煤的汞同位素特征。

### 3.4 大气

人为活动和自然作用释放的大气汞,可随全球大气环流进行长距离迁移<sup>[2]</sup>。近期对大气不同形态汞同位素组成的研究,发现其存在较大的汞同位素组成差异,其  $\delta^{202}\text{Hg}$  变化达  $4\%$ <sup>[37-40]</sup>。值得一提的是,大气汞同位素还显示了比较明显的汞同位素非质量分馏( $\Delta^{199}\text{Hg}$  达  $5\%$ )。Sonke<sup>[68]</sup>认为,水体(如海洋、雨滴、冰雪等)汞的光化学作用是导致大气奇数汞同位素异常的主要原因。根据 Bergquist 和 Blum<sup>[47]</sup>,汞经大气沉降到水体后,经光致还原等作用后重新释放到大气,可能会导致全球大气单质汞明显亏损奇数汞同位素( $\Delta^{199}\text{Hg} < 0$ )。上述假设初步被自然样品所证实<sup>[37-40]</sup>,如 Yin 等在贵州万山汞矿水稻田采的大气汞  $\Delta^{199}\text{Hg}$  为  $-0.34\% \sim -0.24\%$ 。另外,大气汞的指示物(如苔藓<sup>[71,75]</sup>、泥炭<sup>[25,83]</sup>等)也发现了和大气汞类似的汞同位素特征。如苔藓<sup>[71,75]</sup>汞主要来自大气沉降,往往带有很大的负  $\Delta^{199}\text{Hg}$  值( $(-0.43 \pm 0.14)\%$ ,  $2\sigma, n=72$ )。然而,

近期研究却在降雨检测到明显偏正的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  值<sup>[38,73,90]</sup>,说明大气汞同位素组成及变化规律还有很多不确定性,需要进一步加以研究。

### 3.5 陆地生态系统

陆地生态系统(如植物、土壤等)是大气汞的重要汇<sup>[2]</sup>。陆地植物汞主要来自土壤和大气<sup>[30]</sup>,而地上部分(如叶片)主要来自大气<sup>[30]</sup>。目前,对植物(如凋落物,水稻等)的汞同位素的测定结果显示具有明显的亏损奇数汞同位素的特征<sup>[30,71]</sup>。因为植物吸收汞的过程并不能产生汞同位素非质量分馏<sup>[30,71]</sup>,所以普遍认为植物的奇数汞同位素亏损主要继承了大气汞的非质量分馏特征<sup>[30,71]</sup>。与非质量分馏不同,植物吸收大气汞过程中能产生非常明显的汞同位素质量分馏<sup>[30,76]</sup>。相比大气汞同位素,植物的  $\delta^{202}\text{Hg}$  普遍偏轻,表明植物优先吸收轻汞同位素。如 Demers 等<sup>[76]</sup>调查了美国威斯康星森林树叶样品的汞同位素,发现树叶样品比大气汞的  $\delta^{202}\text{Hg}$  偏轻越  $3.0\%$ 。Yin 等<sup>[30]</sup>测定了水稻的汞同位素相比大气汞  $\delta^{202}\text{Hg}$  偏轻约  $1\%$ 。

大气汞被植物吸收后,可以凋落物的形式沉降到地表土壤。研究表明,自然界背景区土壤往往带有不同程度的汞同位素非质量分馏<sup>[31,69]</sup>。如 Biswas 等<sup>[31]</sup>对美国中部和北部的有机土壤的汞同位素组成的研究发现,腐植土壤也具有明显偏负的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  ( $-0.35\% \sim +0.10\%$ ,  $n=6$ )。汞在泥炭(如四川红原泥炭<sup>[25]</sup>、西班牙 Penido Velho 地区<sup>[83]</sup>)中也显示非常明显的非质量分馏。然而,汞矿区和其他汞污染区土壤往往带有和岩(矿)石相类似的汞同位素特征,即汞同位素非质量分馏不明显<sup>[27-30]</sup>。

### 3.6 水生生态系统

从全球范围来看,水生生态系统在全球汞循环中扮演了重要的角色<sup>[2]</sup>。水体是大气  $\text{Hg}^0$  的重要自然释放源之一<sup>[2]</sup>。水体汞的光还原作用一方面造成全球大气  $\text{Hg}^0$  亏损奇数汞同位素( $\Delta^{199}\text{Hg} < 0$ )<sup>[37-40]</sup>,同时也造成了水体富集奇数汞同位素( $\Delta^{199}\text{Hg} > 0$ )<sup>[72]</sup>。水体富集奇数汞同位素已被众多研究证实,如 Gehrke 等<sup>[82]</sup>报道了在地中海更新世的腐泥地层存在正  $\Delta^{199}\text{Hg}$  ( $+0.11\%$ )。同时,Foucher 等<sup>[100]</sup>报道了在太平洋深海沉积物也存在正  $\Delta^{199}\text{Hg}$  ( $> +0.1\%$ )。Blum 和 Anbar<sup>[96]</sup>在太古宙海相黑色页岩中也发现了正  $\Delta^{199}\text{Hg}$  ( $+0.15\%$ )。Chen 等<sup>[36]</sup>直接测定湖水中汞同位素组成,其  $\Delta^{199}\text{Hg}$  值亦为正。近期 Strok 等<sup>[101]</sup>发现海水中存在正  $\Delta^{199}\text{Hg}$  值,与此同

时该研究还报道海水中存在正  $\Delta^{200}\text{Hg}$  异常。由于  $\Delta^{200}\text{Hg}$  异常主要存在于大气汞中,因此大气沉降可能也是导致水体正  $\Delta^{199}\text{Hg}$  值的重要原因。Blum 和 Anbar<sup>[102]</sup>在太古宙海相黑色页岩中也发现了正  $\Delta^{199}\text{Hg}$ (+0.15‰)。

水生环境是汞甲基化的重要场所,生成的 MeHg 能够在食物链生物富集和生物放大<sup>[2]</sup>。关于水生生物富集奇数汞同位素的现象已经大量报道, $\Delta^{199}\text{Hg}$  变化达 7‰<sup>[47,78,81,84-85,89,103]</sup>。水体甲基汞的光降解过程导致水体甲基汞相对富集奇数汞同位素,是导致水生生物(如鱼等)存在明显的奇数汞同位素异常的主要原因<sup>[47]</sup>。目前所报道的水生生物的  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  约为 1.30 与甲基汞的光降解过程吻合<sup>[47,72]</sup>。此外,奇数汞同位素异常也见于其他生物样品(如人类头发<sup>[85]</sup>、鸟蛋<sup>[79,88]</sup>等),此类异常的产生机理与水生生物类似,可能都是甲基汞光降解作用的产物。

## 4 汞同位素地球化学示踪

### 4.1 利用汞同位素示踪环境中的汞污染源

基于汞同位素“ $\delta^{202}\text{Hg}-\Delta^{199}\text{Hg}-\Delta^{200}\text{Hg}$ ”多维体系,汞同位素示踪技术已作为一种可靠的手段成功应用到典型生态系统(如农田<sup>[27,30,104]</sup>、湖泊<sup>[14,24]</sup>、河流<sup>[26,29]</sup>、山地<sup>[31]</sup>、海洋等<sup>[80,89,105-106]</sup>)的汞污染源示踪研究。如 Feng 等<sup>[27]</sup>通过测定贵州省不同汞污染区表层土壤的汞同位素组成,发现不同汞污染区土壤汞存在不同的汞同位素组成特征。尤其是汞同位素的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  对于示踪和定量大气汞的贡献率,可以发挥非常有效的作用。Liu 等<sup>[26]</sup>对东江流域沉积物汞同位素特征进行了深入的研究。研究表明,东江沉积物中不同生态单元的汞污染程度和汞同位素特征差异显著。通过深入分析和合理推断,结合沉积物中汞质量分馏和非质量分馏明显特征,建立流域汞污染源(自然源、生活源和工业源)三元混合模型,并采用东江流域各生态单元沉积物汞含量进行模型检验,明确证明不同来源的汞具有不同的汞同位素比值。研究发现,汞同位素对示踪和定量污染源污染尤为有效,而对偏离汞污染的偏远地区,由于汞经过复杂的地球化学过程所引起的汞同位素分馏,其环境介质往往与污染源同位素特征存在差异,因此不能用简单的同位素混合模型来计算<sup>[106]</sup>。

### 4.2 利用汞同位素比值判别汞的地球化学迁移转化过程

与其他用于研究食物链动力学和结构的同位素系统(如 $^{13}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}$ )相似,汞同位素也显示了量化汞生物积累和生物放大效应的有效前景。如 Das 等<sup>[73]</sup>研究了北美一个湖泊生态系统中不同营养级生物的汞同位素组成。发现,各营养级生物的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  具有相似的规律。Bergquist 和 Blum<sup>[47]</sup>对密歇根湖鱼的汞同位素组成表明,鱼体  $\Delta^{199}\text{Hg}$  与鱼个体大小及其体内 Hg 含量成正相关关系。Blum 对太平洋不同深度鱼的研究结果表明,鱼体汞同位素  $\Delta^{199}\text{Hg}$  值随深度的增加逐渐降低,因此汞同位素为示踪水生生态结构提供了强有力的工具。与此同时,汞同位素还被用于追踪大气汞传输<sup>[31]</sup>、大气汞交换<sup>[74,76]</sup>、海冰变化<sup>[88]</sup>、生物体汞暴露途径等<sup>[80]</sup>。

## 5 汞同位素地球化学展望

作为一个新兴的稳定同位素体系,汞同位素组成已经在汞污染源示踪和汞的生物地球化学过程判别等领域发挥越来越重要作用。然而,由于汞同位素的研究仅经历了十余年的历史,目前我们对汞同位素知识的了解仍十分有限。在今后的研究中应重视以下工作:

(1)低汞样品汞同位素测试技术的开发。目前汞同位素研究对象更多局限于高含量的地质体(如岩石、矿物、煤、土壤/沉积物等)。而对汞而言,低汞环境介质(如大气,水,植物等)在汞在生物地球化学循环中扮演重要的角色。然而,由于分析手段的限制,汞同位素在上述环境介质中的分析数据非常少。在今后的研究中,通过进一步提高 MC-ICP-MS 的分析精度,进一步开发低汞样品的预富集方法,将最终揭开汞同位素在上述环境介质中组成特征的神秘面纱。

(2)不同形态汞同位素测试方法。目前对绝大多数研究仅限于报道样品总汞的同位素组成。虽然有关于汞在自然界不同形态汞同位素数据的零星报道,但是由于缺乏标准物质,数据质量仍存在较大可疑性。对不同形态汞分离方法的探索和完善,有助于揭示汞生物地球化学循环的更多细节。

(3)汞同位素在环境中的分馏机制认识的完善。虽然当前学者对部分汞同位素分馏的物理、化学和生物过程进行了研究,但与实际应用的需求还有很大差距。因此,汞同位素地球化学的基础实验研究



仍然需要进一步深化和扩展。

(4) 汞同位素体系实际应用领域的开拓。目前的研究表明, 利用汞同位素来监测工业污染可能提供有用信息。除此之外, 汞同位素有望在古环境、古气候、矿床学、岩石学、健康医学等地球科学领域获得更多的应用前景。

## 参考文献

- [1] EPA USA. Mercury Study Report to Congress. Volume 4. An Assessment of Exposure to Mercury in the United States [R]. Ralergh: Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (United States). Office of Air Quality Planning and Standards, 1997.
- [2] Selin N E. Global biogeochemical cycling of mercury: A review[J]. Annual Review of Environment and Resources, 2009, 34: 43-63.
- [3] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 55: 193-216.
- [4] Yin R S. Minamata Convention on Mercury [EB/OL]. (2013-01-29) [2014-04-27]. <http://www.mercuryconvention.org/Covention/tabid/3426/Default.aspx>.
- [5] Yin R, Feng X, Shi W. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review[J]. Applied Geochemistry, 2010, 25: 1467-1477.
- [6] Bergquist B A, Blum J D. The odds and evens of mercury isotopes: Applications of mass-dependent and mass-independent isotope fractionation[J]. Elements, 2009, 5: 353-357.
- [7] Blum J D. Applications of stable mercury isotopes to biogeochemistry[M]//Baskaran M. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012: 229-245.
- [8] Hintelmann H. Use of stable isotopes for mercury research [M]//Mercury in the Environment: Pattern and Processes. Berkely: University of California Press, 2012: 1-360.
- [9] Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. Mercury isotopes in earth and environmental sciences [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2014, 42: 249-269.
- [10] Yin R, Feng X, Li X D, et al. Trends and advances in mercury stable isotope system as a geochemical tracer[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2014(2): 1-10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.teac.2014.03.001>.
- [11] Klaue B, Kesler S E, Blum J D. Investigation of natural fractionation of stable mercury isotopes by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[C]//Proceedings of the Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment. Michigan: University of Michigan, 2000: 1101.
- [12] Lauretta D S, Klaue B, Blum J D, et al. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65: 2807-2818.
- [13] Hintelmann H, Lu S Y. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analyst, 2003, 128: 635-639.
- [14] Jackson T, Muir D, Vincent W. Historical variations in the stable isotope composition of mercury in Arctic Lake sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 2813-2821.
- [15] Xie Q, Lu S, Evans D, et al. High precision Hg isotope analysis of environmental samples using gold trap-MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20: 515-522.
- [16] Foucher D, Hintelmann H. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 384: 1470-1478.
- [17] Sonke J E, Zambardi T, Toutain T P. Indirect gold trap-MC-ICP-MS coupling for Hg stable isotope analysis using a syringe injection interface[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23: 569-573.
- [18] Dzurko M, Foucher D, Hintelmann H. Determination of compound-specific Hg isotope ratios from transient signals using gas chromatography coupled to multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP/MS)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 393: 345-355.
- [19] Epov V N, Rodriguez-Gonzalez P, Sonke J E, et al. Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICP-MS [J]. Analytical Chemistry, 2008, 80: 3530-3538.
- [20] Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388: 353-359.
- [21] Yin R, Feng X, Foucher D, et al. High precision determination of mercury isotope ratios using online mercury vapor generation system coupled with Multicollector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(7): 929-934.
- [22] Sonke J E, Blum J D. Advances in mercury stable isotope biogeochemistry[J]. Chemical Geology, 2013, 336: 1-4.
- [23] 王柱红, 陈玖斌, 冯新斌, 等. Hg 稳定同位素地球化学进展 [J]. 地球与环境, 2012, 40(4): 599-610.
- [24] Feng X B, Foucher D, Hintelmann H, et al. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 3363-3368.
- [25] Shi W, Feng X, Zhang G, et al. High precision measurement

- of mercury isotopes deposit record over the past 150 years in a peat core from Hong Yuan[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(9): 877-882.
- [26] Liu J, Feng X, Yin R, et al. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang River, the Pearl River Delta, China[J]. Chemical Geology, 2011, 287: 81-89. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.06.001.
- [27] Feng X, Yin R, 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.
- [28] Yin R, Feng X, Wang J, et al. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China[J]. Chemical Geology, 2013, 336: 80-86.
- [29] Yin R, Feng X, Wang J, et al. Mercury speciation, mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in Wanshan mercury mining area, SW China[J]. Chemical Geology, 2013, 336: 87-95.
- [30] Yin R, Feng X, Meng B. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan mercury mining district, SW China [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47: 2238-2245.
- [31] Zhang H, Yin R, Feng X, et al. Atmospheric mercury inputs in montane soils increase with elevation; Evidence from mercury isotope signatures[J]. Scientific Reports, 2013(3): 3322.
- [32] Yin R, Feng X, Chen J. 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: 5565-5574. doi: 10.1021/es500322n.
- [33] Aston F W. Isotopes and atomic weights[J]. Nature, 1920, 105: 617.
- [34] Dickin A P. Radiogenic Isotope Geology[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 21-22.
- [35] Rehkämper M, Schönbächler M, Stirling C H. Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement technique and analytical capabilities[J]. Geostandards Newsletter, 2001, 25: 23-40.
- [36] Chen J, Hintelmann H, Dimock B. Chromatographic pre-concentration of Hg from dilute aqueous solutions for isotopic measurement by MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25: 1402-1409.
- [37] 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.
- [38] Gratz L, Keeler G, Blum J, et al. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 44: 7764-7770.
- [39] Rolison J, Landing W, Luke W, et al. Isotopic composition of species-specific atmospheric Hg in a coastal environment [J]. Chemical Geology, 2013, 336: 37-49.
- [40] Fu X, Heimburger L E, Sonke J E. Collection of atmospheric gaseous mercury for stable isotope analysis using iodine- and chlorine-impregnated activated carbon traps[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29: 841-852.
- [41] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, et al. Measuring Hg isotopes in bio-geo-environmental reference materials [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2010, 34: 79-93.
- [42] Mead C, Johnson T M. Hg stable isotope analysis by the double spike method[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397: 1529-1538.
- [43] Kritee K, Blum J D, Johnson M W, et al. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 1889-1895.
- [44] Kritee K, Blum J, Barkay T. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) by different microbial pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 9171-9177.
- [45] Rodríguez-González P, Epov V N, Pecheyran C, et al. Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg (II) methylation by an anaerobic bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under dark conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 9183-9188.
- [46] Kritee K, Barkay T, Blum J. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 1285-1296.
- [47] Bergquist B A, Blum J D. Mass-dependent and mass-independent fractionation of Hg isotopes by photo reduction in aquatic systems[J]. Science, 2007, 318: 19.
- [48] Zheng W, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 6704-6715.
- [49] Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114: 4246-4253.
- [50] Yang L, Sturgeon R. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 393: 377-385.
- [51] Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114: 4238-4245.
- [52] Jiménez-Moreno M, Perrot V, Epov V, et al. Chemical kinetic isotope fractionation of mercury during abiotic methylation of Hg(II) by methylcobalamin in aqueous chloride media

- [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 26-36.
- [53] Malinovsky D, Latruwe K, Moens L, et al. Experimental study of mass-independence of Hg isotope fractionation during photodecomposition of dissolved methylmercury[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25: 950-956.
- [54] Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg<sup>0</sup> from solution into the gas phase[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22: 1097-1104.
- [55] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, et al. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 2693-2711.
- [56] Ghosh S, Schauble E A, Couloume G L, et al. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid-vapor evaporation experiments[J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 5-12.
- [57] Wiederhold J G, Daniel K, Infante I, et al. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg(II) species and thiol-bound Hg[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 4191-4197.
- [58] Jiska M, Wiederhold J, Bourdon B, et al. Solution speciation controls mercury isotope fractionation of Hg(II) sorption to goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 6654-6662.
- [59] Chandan P, Ghosh S, Bergquist B A. Mercury isotope fractionation during aqueous photoreduction of monomethylmercury in the presence of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 259-267.
- [60] van Groos P G K, Esser B K, Williams R W, et al. Isotope effect of mercury diffusion in air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 227-233.
- [61] Perrot V, Bridou R, Pedrero Z, et al. Identical Hg isotope mass dependent fractionation signature during methylation by sulfate-reducing bacteria in sulfate and sulfate-free environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1365-1373.
- [62] Urey H C. The thermodynamics of isotopic substances[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69: 562-581.
- [63] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(6): 1095-1104.
- [64] 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.
- [65] Bigeleisen J. Nuclear size and shape effects in chemical reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(15): 3676-3680.
- [66] Bigeleisen J. Temperature dependence of the isotope chemistry of the heavy elements[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1996, 93(18): 9393-9396.
- [67] Bigeleisen J. Second-order correction to the Bigeleisen-Mayer equation due to the nuclear field shift[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1998, 95(9): 4808-4809.
- [68] Buchachenko A L. Magnetic isotope effect: Nuclear spin control of chemical reactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(44): 9995-10011.
- [69] Biswas A, Blum J, Bergquist B, et al. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 8303-8309.
- [70] Sun R, Sonke J E, Heimbürger L E, et al. Mercury stable isotope signatures of world coal deposits and historical coal combustion emissions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 7660-7668.
- [71] Carignan J, Estrade N, Sonke J E, et al. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 5660-5664.
- [72] Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 4577-4590.
- [73] Chen J, Hintelmann H, Feng X, et al. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 76: 33-46.
- [74] 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: 14.
- [75] Estrade N, Carignan J, Donard O F X. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 6062-6067.
- [76] Demers J D, Blum J D, Zak D R. Mercury isotopes in a forested ecosystem: Implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury cycle[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27: 222-238.
- [77] Mead C, Lyons J, Johnson T, et al. Unique Hg stable isotope signatures of compact fluorescent lamp-sourced Hg[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2542-2547.
- [78] Das R, Salters V J M, Odom A L. A case for in vivo mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2009, 10: Q11012.
- [79] Day R D, Roseneau D G, Beraill S, et al. Mercury stable isotopes in seabird eggs reflect a gradient from terrestrial geogenic to oceanic mercury reservoirs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5327-5335.
- [80] Foucher D, Ogring N, Hintelmann H. Tracing mercury contamination from the Idrija Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements[J]. *En-*

- Environmental Science & Technology, 2009, 43: 33-39.
- [81] Gantner N, Hintelmann H, Zheng W, et al. Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of arctic lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 9148-9154.
- [82] Gehrke G E, Blum J, Meyers P A. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene Western Mediterranean sapropel[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 1651-1665.
- [83] Ghosh S, Xu Y, Humayun M, et al. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2008, 9(3): Q03004.
- [84] Kwon S Y, Blum J D, Carvan M J, et al. Absence of stable isotope fractionation of methylmercury during trophic transfer in freshwater food webs[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(14): 7527-7534.
- [85] Laffont L, Sonke J E, Maurice L, et al. Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 8985-8990.
- [86] Lauretta D S, Klaue B, Blum J D, et al. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65: 2807-2818.
- [87] Lefticariu L, Blum J, Gleason J. Mercury isotopic evidence for multiple mercury sources in coal from the Illinois Basin [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1724-1729.
- [88] Point D, Sonke J, Day R, et al. Methylmercury photodegradation influenced by sea ice cover in Arctic marine ecosystems [J]. Nature Geoscience, 2011, 4: 188-194.
- [89] Senn D B, Chesney E J, Blum J D, et al. Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern gulf of Mexico[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 1630-1637.
- [90] Sherman L S, Blum J D, Keeler G J, et al. Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1): 382-390.
- [91] Herman L S, Blum J D, Nordstrom D K, et al. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 29: 86-96.
- [92] Smith C N, Kesler S E, Klaue B, et al. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems [J]. Geology, 2005, 33: 825-828.
- [93] Smith C N, Kesler S E, Blum J D, et al. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 269: 399-407.
- [94] Sonke J E, Schaefer J, Chmeleff J, et al. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries [J]. Chemical Geology, 2010, 279: 90-100.
- [95] Zambardi T, Sonke J E, Toutain J P, et al. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy) [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 277: 236-243.
- [96] Gustin M S, Lindberg S E, Marsik F, et al. Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces [J]. Journal of Geophysical Research-Atmosphere, 1999, 104(17): 21831-21844.
- [97] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, et al. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10: 5951-5964.
- [98] Stetson S J, Gray J, Wanty R B, et al. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste calcine from areas mined for mercury [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 7331-7336.
- [99] Zhang L, Liu Y, Guo L, et al. Isotope geochemistry of mercury and its relation to earthquake in the Wenchuan Earthquake Fault Scientific Drilling Project Hole-1 (WFSD-1) [J]. Tectonophysics, 2014, 619: 79-85.
- [100] Foucher D, Hintelmann H, Telmer K, et al. Historical records of Hg isotope fractionation [C] // Proceedings of 9th International Conference of Mercury as a Global Pollutant. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2009: S15-15.
- [101] Štok M, Hintelmann H, Dimock B. Development of pre-concentration procedure for the determination of Hg isotope ratios in seawater samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 851: 57-63.
- [102] Blum J D, Anbar A D. Mercury isotopes in the late Archean Mount McRae Shale [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 98.
- [103] Blum J D, Popp B N, Drazen J C, et al. Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean [J]. Nature Geoscience, 2013, 6: 879-884.
- [104] Donovan P M, Blum J D, Demers J D, et al. Identification of multiple mercury sources to stream sediments near Oak Ridge, TN, USA [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7): 3666-3674.
- [105] Wiederhold J G, Skjellberg U, Drott A, et al. Mercury isotope signatures in contaminated sediments as tracer for local industrial pollution sources [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(1): 177-185.
- [106] Yin R, Feng X, Chen B, et al. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using Hg isotopic composition [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3): 1347-1355.