

青藏高原降水中汞同位素质量分馏及非质量分馏研究

袁圣柳^{1,2)}, 陈玖斌^{1,*)}, 蔡虹明^{1,2)}, 王中伟^{1,2)}, 王柱红¹⁾, 黄强¹⁾,
康世昌³⁾, 冯新斌¹⁾

1) 中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550081; 2) 中国科学院大学, 北京, 100039;
3) 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州, 730000

近年来, 同位素方法已经成为研究全球汞(Hg)生物地球化学循环的新途径。现有研究已经报道了自然界样品中 Hg 同位素的质量分馏(MDF, $\delta^{202}\text{Hg}$)和非质量分馏(MIF), 其中发现的主要是奇数 Hg 的非质量分馏(Odd-MIF, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$) (Bergquist et al., 2007; Blum et al., 2014), 主要由二价 Hg 的光还原、非生物暗反应及甲基汞的光降解等特殊生物地球化学过程产生(Bergquist et al., 2007; Blum et al., 2014)。另外, 近年来在大气样品中发现了奇特的偶数 Hg 非质量分馏(Even-MIF, $\Delta^{200}\text{Hg}$) (Chen et al., 2012; Gratz et al., 2010), 从而使 Hg 成为唯一具有“三维同位素体系”的重金属元素(Chen et al., 2012)。目前, 仅有很少的研究报道了北美及中国贵阳市降水样品中的 Hg 同位素组成, 尽管奠定了追溯 Hg 及其同位素全球循环的基础, 但仍须开展针对特定区域的深入研究。

青藏高原是世界“第三极”, 生态系统极其脆弱; 又毗邻世界上两个最大的 Hg 排放国(印度和中国), 独有的季风及强烈的紫外线辐射使其成为研究全球 Hg 及其同位素地球化学循环的理想场所。

研究首次开展了对青藏高原降水中 Hg 同位素的分析, 分别在中科院青藏高原研究所拉萨部及纳木错站内收集降雨样品, 按照本课题组现有淡水样品 Hg 浓缩富集方法分别将降水中溶解态(Hg_D)和颗粒态(Hg_{PM}) Hg 浓缩处理, 然后利用 MC-ICP-MS 进行同位素分析(Chen et al., 2012; Wang et al., 2015)。Hg 同位素质量分馏($\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)) 表示为

(Blum et al., 2007):

$$\delta^{202}\text{Hg} = \left(\frac{{}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg}}{({}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

其中“std”指的是 NIST SRM 3133; Hg 的非质量分馏(‰)按照如下公式进行计算:

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (2)$$

$$\Delta^{200}\text{Hg} = \delta^{200}\text{Hg} - 0.502 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (3)$$

$$\Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - 0.752 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (4)$$

研究结果显示: 拉萨市降水中 Hg 同位素呈现明显偏负的质量分馏($\delta^{202}\text{Hg}$: $-0.80\text{‰} \sim -0.42\text{‰}$)和明显的正的 Odd-MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$: $0.38\text{‰} \sim 0.76\text{‰}$)以及轻微的正的 Even-MIF ($\Delta^{200}\text{Hg}$: $0.10\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$), 与目前世界范围内降水中的 Hg 同位素组成基本相符。纳木错降水呈现基本偏负的 MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-0.89\text{‰} \sim 0.42\text{‰}$, 平均值为 -0.29‰)、明显偏正的 Odd-MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$: $0.79\text{‰} \sim 2.01\text{‰}$)和轻微偏正的 Even-MIF ($\Delta^{200}\text{Hg}$: $0.06\text{‰} \sim 0.24\text{‰}$), 其 Odd-MIF 明显高于拉萨市降水, 并明显高于全球其他地方。与水体 Hg 相比, 降水中颗粒态 Hg 表现出不同的同位素组成(如图 1 所示)。拉萨降水中颗粒态 Hg 基本上没有 Odd-MIF, 而纳木错降水中的颗粒态 Hg 表现出明显的 Odd-MIF。虽然比相应的溶解态 Hg 的 MIF 低, 但 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的斜率也接近于 1, 与拉萨和纳木错降水中溶解态 Hg 的情况一致, 可能也反映了大气的光还原的作用(Yuan et al., 2015)。

注: 本文为国家 973 项目(2013CB430001), 国家自然科学基金(41273023, U1301231), 中科院“先导战略”研究项目(No. XDB05030302)和“百人计划”资助的成果。

收稿日期: 2015-08-02; 改回日期: 2015-09-12; 责任编辑: 费红彩。

作者简介: 陈玖斌, 男, 1971 年生。博士, 研究员。Email: chenjiubin@vip.gyig.ac.cn。

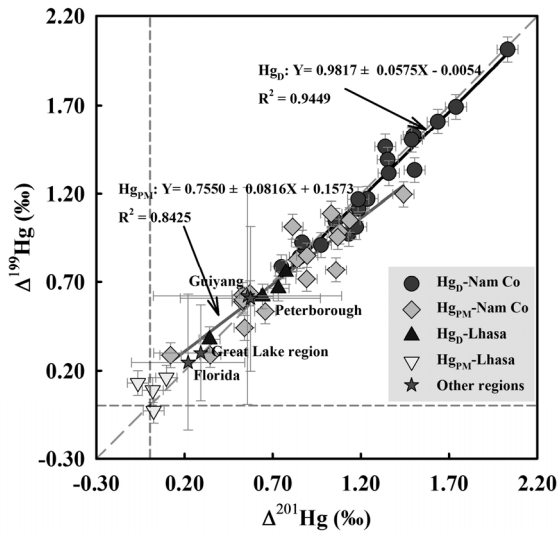


图 1 拉萨及纳木错降水 Hg 的 odd-MIF 关系

另外，收集的拉萨降水恰好是单一的降水过程（图 2）。随着降水过程的发生，样品中 Hg 的浓度逐渐降低；而 Odd-MIF 及 Even-MIF 均呈现逐渐升高的趋势， $\Delta^{199}\text{Hg}$ 前后相差达到 0.38‰，这也是关于单一降雨过程具有明显汞同位素分馏的首次报道。这一现象无法用原位光还原解释。研究结果表明，样品中 Hg 更可能是由当地排放 Hg 和长距离传输 Hg 的混合，且两者的 Hg 同位素组成不同，然后分别经由云下洗脱和云内清除过程进入地表生态系统。本研究进一步证明 Hg 同位素尤其是 MIF 是研究大气降水动力学、气团来源及运移的强有力工具（Yuan et al., 2015）。

参 考 文 献 / References

Bergquist B A, Blum J D. 2007. Mass-Dependent and -Independent Fractionation of Hg Isotopes by Photoreduction in Aquatic Systems. *Science*, 318: 417-420.

Blum J D, Bergquist B A. 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388: 353-359.

Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. 2014. Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42: 249-269.

Chen J B, Hintelmann H, Feng X B, Dimock B. 2012. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90: 33-46.

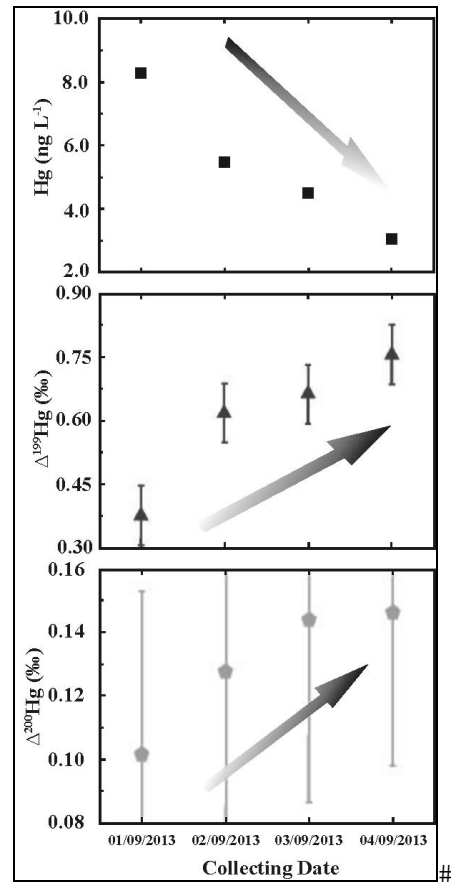


图 2 拉萨降水中 Hg 同位素变化

Gratz L E, Keeler G J, Blum J D, Sherman L S. 2010. Isotopic Composition and Fractionation of Mercury in Great Lakes Precipitation and Ambient Air. *Environmental Science & Technology*, 44: 7764-7770.

Wang Z H, Chen J B, Feng X B, Hintelmann H, Yuan S L, Cai H M, Huang Q. 2015. Mass-dependent and mass-independent fractionation of mercury isotopes in precipitation from Guiyang, SW China. *Geoscience Frontiers*, in press.

Yuan S L, Zhang Y Y, Chen J B, Kang S C, Zhang J, Feng X B, Cai H M, Wang Z H, Wang Z W, Huang Q. 2015. Large Variation of Mercury Isotope Composition During a Single Precipitation Event at Lhasa City, Tibetan Plateau, China. *Procedia Earth and Planetary Science*, 13: 282-286.