

---

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

中国科学院地球化学研究所  
(在职) 博士后研究报告

若干地球化学过程金属同位素分馏的理论计算

博士后姓名: \_\_\_\_\_ 刘玉洁 (在职) \_\_\_\_\_

工作完成日期: \_\_\_\_\_ 2016年5月—2019年6月 \_\_\_\_\_

报告提交日期: \_\_\_\_\_ 2019年6月 \_\_\_\_\_

---

## 声 明

本人声明所呈交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化学研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

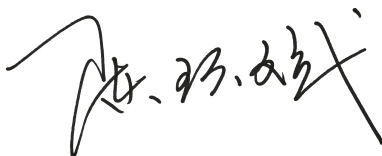
签名：\_\_\_\_\_日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日

## 关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密（\_\_\_\_年）（保密的论文在解密后应遵守此规定）

博士后签名：\_\_\_\_\_



合作导师签名：\_\_\_\_\_

日期：\_\_\_\_\_ 2019 年 6 月 25 日

---

---

中文题目：

若干地球化学过程金属同位素分馏的理论计算

英文题目：

Theoretical calculation of metal isotope fractionation in some geochemical  
processes

博士后研究人员姓名：刘玉洁（在职）

流动站（一级学科）名称：环境科学与工程

专业（二级学科）名称：地球化学

研究工作起始时间：2016年5月

研究工作期满时间：2019年6月

单位名称：中国科学院地球化学研究所

报告提交日期：2019年6月

---

## 摘要

随着质谱分析技术的不断发展，特别是多接收等离子体质谱仪 (MC\_ICP\_MS) 和热电离固体同位素质谱仪 (TIMS) 的出现，使非传统稳定同位素 (包括 Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn 等金属元素) 的研究得到了飞速发展，它们作为一种新的、潜在的地球化学示踪剂，被广泛应用于天体化学、岩石学、环境地球化学、海洋地球化学、矿床学等众多领域，并显示出巨大的应用潜力。传统的同位素分馏是利用实验测定的，多自然过程很难用实验模拟，利用热力学定律等基本理论开展的同位素分馏的动力学理论计算大大丰富了同位素示踪理论体系，是国际上一个研究热点。非传统稳定同位素的理论与传统稳定同位素有很多共同之处，但也有一些区别。尤其是非传统稳定同位素在一些新兴方向不断扩展，原有的同位素理论体系已不能涵盖这些新方向，比如核体积效应、一些非质量分馏效应和非平衡分馏效应等，需要专门为它们建立新的分馏理论。

中科院地球化学研究所陈玖斌研究员课题组长期致力于非传统稳定同位素 (Hg, Zn, Cu, Fe 等) 在环境地球化学方面的研究，并率先开展了 Ga 同位素在矿物表面吸附过程中的同位素分馏等研究，取得国际领先的研究成果。依托这些最新的研究成果，本研究开展了矿物表面吸附过程中镓 (Ga) 同位素和大气降水中汞 (Hg) 同位素相关的计算研究工作：

1) 建立基于热力学计算基础上的镓吸附模型，实现 Ga 在方解石和针铁矿表面的吸附作用数值模拟，预测值与实测值之间有良好的吻合；

2) 结合气团轨迹运移模型及氢氧同位素数据，深入研究降水事件连续性样品中 Hg 浓度及同位素组成，说明了特定源 (当地人为源及长距离传输源) 对降雨 Hg 同位素的持续性影响。

**关键词：**地球化学过程，矿物表面吸附过程，镓同位素分馏，大气降水，汞同位素分馏



---

## Abstract

With the development of mass spectrometry technology, research in non-traditional stable isotopes (including Li, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn) has made great development. As new and potential geochemical tracers, they have been widely used in astrochemistry, petrology, environmental geochemistry, marine geochemistry, mineral deposit science and many other fields, and show a great potential for applications. The traditional isotopic fractionation is measured by experiments, while the multi-natural process is difficult to be simulated by experiments. Hence, theoretical calculation of isotopic fractionation using the basic theories such as thermodynamic law has greatly enriched the isotopic tracing theory system, which is now an international research hot spot. The theory of non-traditional stable isotopes has a lot in common with the traditional stable isotopes, but there are also some differences. In particular, non-traditional stable isotopes expand in some new directions, and the original isotopic theoretical system can no longer cover these new directions, such as the nuclear volume effect, some non-mass fractionation effects and non-equilibrium fractionation effects. New theories need to be developed specifically for them.

The research team of Professor Chen Jiubin, at Institute of Geochemistry of the Chinese Academy of Science, has long been devoted to the study of non-traditional stable isotopes (Hg, Zn, Cu, Fe et al.) in environmental geochemistry processes. They are among the first in the world who start the research on isotope fractionation of Ga and Hg isotope in the process of mineral surface adsorption and many other natural processes, and obtained international leading research results. Based on these latest research results, this study has carried out calculation research on Ga and Hg metal isotopic fractionation in different processes :

1) A theoretical Ga adsorption model based on the thermodynamic theory has been established. The numerical simulation of Ga adsorption on the calcite and goethite surface has been realized, and the predicted value is in good agreement with the measured value;

2) The concentration and isotopic composition of Hg in the continuous samples of independent precipitation events have been studied combining with the gas mass trajectory migration model. The persistent effects of specific sources (local sources and long-distance transport sources) on Hg isotopes of rainfall have thus been explained.

**Key Words: Geochemical processes; Mineral surface adsorption process; Gallium isotopes; Precipitation; Mercury isotopes;**





---

## 目录

摘要.....	5
ABSTRACT .....	7
目录.....	9
第一章 绪论.....	10
1.1 研究概述 .....	10
1.2 非传统稳定同位素分馏理论及计算 .....	11
第二章 镓(Ga)在矿物表面吸附过程的同位素分馏计算.....	14
2.1 研究概述 .....	14
2.2 镓(Ga)同位素分馏研究现状 .....	15
2.3 基于热力学基础上的镓吸附模型计算.....	16
2.3.1 Visual MINTEQ 简介.....	16
2.3.2 活度系数计算.....	17
2.3.3 镓吸附模型计算.....	17
2.4 镓吸附模型数字结果分析.....	20
第三章 大气降水汞同位素分馏与气团轨迹模型分析.....	25
3.1 研究概述 .....	25
3.2 气团轨迹模型分析.....	25
3.3 大气降水汞来源的同位素示踪.....	26
3.3.1 拉萨降水 Hg 同位素组成与气团运移轨迹模拟.....	27
3.3.2 贵阳市三次降雨过程 Hg 同位素变化与气团运移轨迹模拟.....	29
3.3.3 纳木错降水 Hg 来源同位素示踪.....	30
3.4 小结.....	33
第四章 主要结论和展望.....	34
4.1 主要结论 .....	34
4.2 展望.....	34
参考文献.....	36
作者简介.....	45
致谢.....	46

---

## 第一章 绪论

### 1.1 研究概述

随着质谱仪技术的突破，同位素地球化学取得了超过 20 年的高速发展，同位素方法超越其他众多的分析方法成为整个地球科学的主研工具之一。同位素地球化学中的稳定同位素方法也扩展到被称为“非传统稳定同位素”的体系，并被广泛应用于天体化学、岩石学、环境地球化学、海洋地球化学、矿床学等众多领域。随着日益增加的重金属同位素体系(如第五、六周期的重金属)研究的逐渐开展，可以预见同位素地球化学至少将获得另外二三十年的活跃期，也将会更加深刻地影响到地学众多分支学科的发展和突破。

稳定同位素分馏的理论计算，既是同位素理论研究的重要方面，也是矿物物理研究的重要课题，它涉及矿物的宏观性质和微观性质两个方面。自从 Urey (Urey, 1947) 以来，人们提出了许多计算模式，但绝大多数模式都是以还原配分函数比作为出发点，以自由能变化为基础。目前，同位素分馏理论计算从方法上表现出两种趋势，一是简化的趋势，以尽可能少的参数得到尽可能合理的结果；二是大型化和精确化趋势，以复杂的晶格动力学模式和计算机的大量应用为特征。随着这方面研究的深入，理论计算将成为人们了解矿物同位素分馏性质的重要途径。近年来，非传统稳定同位素越来越受到人们的重视。然而，建立这些非传统同位素理论示踪体系是一个精细而又复杂的过程，需要大量的数据和时间上的积累，在很多方面尚有许多值得注意或者悬而未决的难题。特别是非传统稳定同位素在一些新兴方向不断扩展，原有的同位素理论体系已不能涵盖这些新方向，比如核体积效应、一些非质量分馏效应和非平衡分馏效应等，需要专门为它们建立新的分馏理论。

中科院地球化学研究所陈玖斌研究员课题组长期致力于非传统稳定同位素 (Hg, Zn, Cu, Fe 等) 在环境地球化学方面的研究，曾从事珠江流域水体重金属污染的多同位素体系示踪等研究，并率先开展了 Ga 同位素在矿物表面吸附过程中的同位素分馏研究、表生碳酸盐岩沉积过程汞同位素分馏研究等，取得了一系列国际领先的研究成果。国内外关于 Hg、Ga 等非传统同位素方面的理论研究还非常薄弱，尤其是基本分馏参数和相关模型的缺乏，影响了对各种地质体系中该同位素分馏机制的详细解释，也限制了我们对这些同位素的应用的能力。本研究基于陈老师课题组的一些实验结果，开展了若干同位素（主要为 Ga 和 Hg）理论计算方面的研究：

- 1) 基于热力学计算基础，建立了镓吸附过程的理论模型，预测了镓元素在方解石和针铁矿表面的吸附作用；

---

2) 开展大气降水中的汞同位素分馏计算研究：结合气团轨迹运移模型计算和氢氧同位素数据，深入研究了青藏高原和贵阳市降水连续性样品中 Hg 浓度及同位素组成，说明了特定源（当地人为因素及长距离传输）对降雨 Hg 同位素的持续性影响。

## 1.2 非传统稳定同位素分馏理论及计算

早在 20 世纪初，就有一些学者提出利用热力学和统计力学方法计算稳定同位素分馏参数。但是这些计算大都比较繁琐，计算结果也差强人意，直到 Bigeleisen (Bigeleisen et al., 1947) 等和 Urey (Urey, 1947) 应用统计热力学方法计算气体分子间的稳定同位素分馏系数，大大简化了前人计算稳定同位素分馏的方法，并得到与实验数据基本吻合的结果。此外，Urey 还首次指出同位素平衡分馏大小与温度之间的依赖关系，并提出了以水-岩之间氧同位素分馏大小作为地质温度计的想法，开创了“稳定同位素地球化学”这一门学科。自此，稳定同位素核心分馏理论逐渐建立，并在之后的几十年中，得到巨大的发展和进一步完善。

Urey 模型(或 Bigeleisen-Mayer 公式)是稳定同位素地球化学的理论基石，该模型在简谐振动和刚性转动的近似条件下，利用配分函数的形式，计算同位素交换反应平衡分馏系数  $K$ 。在许多地球化学教科书和文献中都有 Urey 模型的详细介绍 (Liu, 2015)，在这里就不另做介绍。建立在简谐、刚性转动近似下的 Urey 模型在处理一些非谐效应较大的体系时并不能给出满意的结果。Richet 等 (Richet et al, 1977) 提出了基于高阶分子能量项分析的非谐校正、量子力学转动等多个校正公式，并成功地预测了若干体系的分馏系数。Liu 等 (Liu, 2010) 进一步修正了这些公式，并率先研究了内转子、离心形变等因素对同位素分馏的影响。上面论述的非谐效应校正和其他高级校正，只是针对一个分子内部而言，有很多体系(比如水溶液)还需要考虑分子之间的量子效应，经典分子动力学和经典蒙特卡洛方法由于忽略了粒子的量子效应，无法得到最准确的结果。路径积分分子动力学方法(PIMD) (Chandler, 1981) 将路径积分理论引入经典分子动力学，从而获得可以模拟粒子量子性质的方法，在同位素平衡分馏的理论计算中有着很大的发展潜力。路径积分与 Monte Carlo 方法相结合则被称为路径积分蒙特卡洛方法(PIMC)，也是获得体系量子性质的另一种重要分子模拟方法。此外，同位素平衡分馏的压力效应、核体积效应对分馏系数也有重要影响，相关理论亟待发展。

特别的，核体积效应是非传统稳定同位素体系特有的现象，是未来涉及第五、六周期的非传统重金属同位素分馏研究不可或缺的部分。核体积的大小随同位素质量的变化而改变，并且是非线性的关系，这就引发了更有趣的现象。一些重金属元素含有三个以

上同位素，如 Hg，因为核体积效应导致了独特的非质量分馏现象。例如，最近的研究表明核体积效应不仅能引起 Hg 同位素体系大的质量依赖分馏，还能引起奇数 Hg 非质量分馏和偶数 Hg 非质量分馏等。Hg 同位素核体积效应引起的非质量分馏公式如下：

$$\Delta_{\text{NV}}^{\text{Hg}} = (\lambda_{\text{NV}} - \lambda_{\text{MD}}) \delta'^{202} \text{Hg}$$

其中

$$\delta'^{202} \text{Hg} = 1000 \ln \left( 1 + \frac{\delta^{202} \text{Hg}}{1000} \right)$$

是根据 Miller 和 Young 等人的建议给出的 (Miller 2002, Young et al. 2002)。

当前的同位素理论研究可分为平衡（稳态 steady state）和非平衡（动力学）分馏两个方面：

稳态是一种介于平衡和非平衡之间的状态，这里我们专指那些在某些“场”或“梯度”下，在足够长的时间后，体系的化学和同位素成分达到动态平衡的状态。例如，在压力场、温度场、电场等作用下，体系达到动态平衡后，尽管化学成分和同位素有明显分异和分馏，但它们不再变化，保持着一种“稳定状态”。目前仅温度梯度场对同位素分馏影响的研究较多，主要有 3 种理论模型来处理温度梯度下的同位素分馏，包括：基于过渡态理论的热扩散模型，基于 Chapman-Enskog 理论的模型，基于局域热力学平衡理论的理论模型等，其他场对同位素分馏的影响研究很少。

非平衡（动力学）过程的同位素分馏则主要包括：化学反应导致的同位素动力学分馏，低温下矿物生长过程中同位素的动力学效应，气化过程同位素动力学分馏效应，固体矿物中扩散引起的同位素动力学分馏，高温硅酸盐熔体中的同位素动力学效应等。本研究主要关注低温下矿物生长过程中同位素的动力学效应，以下给出简要介绍：

矿物生长的同位素动力学效应其实可以看做是“化学反应” (reaction) + “传输限制” (transportation limitation) 两个动力学因素的综合结果。众多学者发现低温矿物从溶液中结晶时存在较大的同位素分馏，例如方解石或文石结晶时主量元素 Ca<sup>[135-136]</sup> 和微量元素 Sr<sup>[137]</sup> 的同位素分馏。如此大的同位素分馏程度远非已知的平衡分馏或瑞利分馏可以解释。因此，人们先后提出了生长速率控制模型 (Lemarchand et al, 2004)，表面捕获模型 (surface entrapment model) (Watson, 1995) 以及表面动力学模型 (DePaolo, 2011) 等 3 类模型来解释这种实验现象。

表面动力学模型 (DePaolo, 2011) 是 DePaolo 于 2011 年提出的，该模型主要针对稳态的体系，即在整个晶体生长过程中晶体表面层的同位素组成保持不变，从而导致矿物

---

晶体内部同位素成分均匀分布。同时，这一模型还要求向晶体生长面的溶液离子运输不受扩散速率的限制，只受晶体生长表面反应过程控制。这一模型作为研究矿物生长过程同位素动力学分馏的主流理论，目前已被大多数研究者所接受。最近，人们提出一些针对 DePaolo 模型的改进工作，例如加入传输方面的动力学效应等。新模型将传输限制产生的同位素动力学分馏信号累加到由于表面反应限制所产生的信号上，即矿物生长不仅受表面反应所限制，还要受生长所需的物质供应量所限制，从而得到完整的矿物生长过程的同位素动力学分馏效应。

吸附和共沉降过程的动力学分馏：吸附过程就是一个化学反应过程，也有“过渡态”和“产物”，它的理论处理方法也是使用基于过渡态的化学反应理论。如果吸附过程的势垒较低，发生吸附的反过程(解吸)也很容易的话，吸附过程就是一个平衡过程，只发生同位素的平衡分馏；如果势垒很高，即不容易吸附，一旦吸附成功，就产生一个非常稳定的吸附物，使得反向的解吸附反应几乎不发生，那么这种吸附反应就有较大的同位素动力学效应；另外一种情况是，如果吸附物能够被快速移出反应的体系，使它来不及进行反向反应，从而保留了吸附物的单向反应的动力学信号。最后这种情况经常出现于吸附导致快速沉降的过程，例如，一些分子之间发生快速吸附反应，由于形成大的聚合物，发生快速沉淀，从而被“移除”，但保留了吸附过程的动力学信号。目前缺乏所有这些动力学过程(吸附、共沉降、脱水聚合等)精确的同位素动力学分馏系数，因而无法在分子级机理层次展开更加深入的同位素研究。

总的来说，当前非传统稳定同位素分馏理论及计算尚未完善，尤其是对一些新兴的金属同位素分馏方面的理论研究还非常薄弱，缺乏基本分馏参数和相关模型。本研究针对一些自然过程当中 Hg 和 Ga 同位素分馏的理论计算展开研究，为这些同位素分馏机制的详细解释提供了重要依据。

---

## 第二章 镓 (Ga) 在矿物表面吸附过程的同位素分馏计算

### 2.1 研究概述

Ga 位于元素周期表第四周期, 第 IIIA 族, 与铝 (Al) 化学性质相似, 但相对于仅有单一稳定同位素的主量元素 Al, Ga 是具有两个稳定同位素的微量元素, 因此 Ga 同位素不但能为进一步认知 Ga 地球化学循环提供新工具, 还有助于深入探索 Al 的地球化学性质。然而, 迄今很多地质储库中的 Ga 同位素组成尚不清楚, 一些基本地球化学过程中 Ga 的同位素分馏程度和机制也还是未知, 亟待进行深入研究。

众所周知, 吸附过程对于充分了解金属离子在水岩作用、生物吸收以及大陆风化作用中的迁移转化及机理起着至关重要的作用。多种金属 (如, Mo、Ge 和 Zn) 在矿物吸附过程中已证明会产生显著的同位素分馏。目前, 世界上关于吸附过程中的 Ga 同位素分馏研究还是空白的, 一些重要、基本的 Ga 同位素平衡分馏参数缺乏, 这不仅影响了对各种地质体系 Ga 同位素分馏机制的详细解释, 也限制了我们的探索 Ga 同位素应用的能力。

中科院地球化学研究所陈玖斌研究员课题组于 2016 年建立了高精度的 Ga 同位素分析方法 (Yuan et al., 2016), 在此基础上, 我们结合热力学计算模型率先开展了 Ga 同位素在矿物表面吸附过程中的同位素分馏研究:

方解石和针铁矿是地球表层微量元素迁移转化的重要载体。这两种矿物不但广泛分布于地表, 还具有特殊的物理化学性质。本研究用基于热力学计算模型的镓吸附模型, 理论预测了 Ga 在方解石和针铁矿表面的吸附作用, 计算结果很好地解释了 Yuan 等人 (Yuan et al., 2018) 的实验数据, 主要工作包括:

- 1) 使用 Visual MINTEQ v 3.1、戴维斯方程等分别计算了溶液中的 Ga 形态和方解石、针铁矿表面的 Ga 形态和相应的活度系数等;
- 2) 使用表面络合模型 (Pokrovsky & Schott, 2002) 建立的模拟了 Ga 在方解石表面的吸附作用, 得到的方解石表面 Ga 吸附百分比预测值与实测值基本吻合。其中 Ga 在方解石表面的吸附反应平衡稳定常数是通过模型拟合程序拟合获得的  $K_{13}$  ( $\log K_{13} = 6.70 \pm 0.1$ ), 该值与热力学数据库中的数值 ( $7.0 \pm 0.3$ ) 高度一致;
- 3) 使用 2-pK 恒电容模型模拟 Ga 在针铁矿表面的吸附作用, 预测值与实测值之间较好的吻合。同时, 我们还运用表面络合模型计算了 3 种总 Ga 浓度 ( $0.01 \sim 1.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ;  $1.00 \sim 6.70 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ;  $6.70 \sim 23.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) 实验条件下的 Ga 吸附百分比, 实测值与计算值高度吻合。

---

我们的研究表明 Ga 作为新开发的同位素体系，在地学各领域研究中有着重要应用前景。特别是在有机物吸附过程也会产生类似的 Ga 同位素分馏，预示着 Ga 同位素可以用于示踪生物地球化学过程。该成果发表在《*Geochimica et Cosmochimica Acta*》。

## 2.2 镓(Ga)同位素分馏研究现状

化学风化作用在陆地侵蚀、土壤形成、大气 CO<sub>2</sub> 浓度和全球气候等方面都扮演着至关重要的角色(Berner, 1997; Gaillardet et al., 1999; Galy and France-Lanord, 1999; Hilton et al., 2011; Tipper et al., 2006; Vance et al., 2009)。Al 作为长石、云母和粘土矿物的重要组成元素，对于了解全球风化过程有重要的意义。由于 Al 在自然界中仅有一个稳定同位素(<sup>27</sup>Al)，因此不能像 Ca 和 Mg 等其它稳定同位素体系(Gussone et al., 2016; Hindshaw et al., 2011; Opfergelt et al., 2012; Teng et al., 2010)一样用来量化风化强度、二次相沉淀的程度以及估算溶解态和颗粒态向海洋输送的通量等。因此，寻找能替代 Al 同位素的新同位素体系可以了解 Al 在风化作用过程中化学行为开辟新的视野。

Ga 原子序数为 31, 位于周期表中第四周期、第三主族，在元素周期表中位于 Al 的正下方，与其同族元素铝(Al)具有非常相似的化学和物理性质。而且，Ga 有两种稳定同位素，<sup>69</sup>Ga 和 <sup>71</sup>Ga，其丰度分别为 60.1%和 39.9% (Laeter, 1972)。Ga 的这两种稳定同位素丰度都比较大，容易分析，之前已有大量研究学者将 Ga 作为 Al 的替代物来研究 Al 的地球化学性质 (Goldschmidt, 1954; Burton et al., 1959; Orians and Bruland, 1988a, b; Shiller, 1988; Shiller and Frilot, 1996)。研究还表明 Ga 的水解程度比 Al 强，导致其在海水中的活动性比 Al 弱、具有更长的滞留时间，所以 Ga 还被用来估算 Al 在流域中的移动性 (Shiller and Frilot, 1996; Orians and Bruland, 1988a; Martell and Hancock, 2013)。

在过去的二十年里，随着新一代多接收电感耦合等离子体的应用及分析提纯技术的提高，众多金属同位素比值都可以得到精确测试 (Chen et al., 2009, 2010; Hintelmann et al., 2003; Kang et al., 2016; Li et al., 2016; Liu et al., 2014a; Maréchal et al., 1999; Qin et al., 2010; Wu et al., 2016; Zhu et al., 2000)。陈老师课题组在 2016 年成功建立了高精度测试 Ga 稳定同位素的方法 (Yuan et al., 2016)，为了解 Al 的风化化学行为和风化作用机制提供了新的工具。

吸附过程可能导致 Ga 同位素分馏：之前的研究表明吸附作用会改变 Ga 在水体和矿物表面之间不同形态的共价键（键长、键能）(Pokrovsky et al., 2004, 2006)，这

---

也正是引起吸附过程中金属同位素分馏的主要原因 (Barling and Anbar, 2004; Galy et al., 2002; Pokrovsky et al., 2006; Tossell, 2005)。然而, 目前世界上关于吸附过程中的 Ga 同位素分馏研究还是空白的, 不同的物理化学条件 (pH、T 浓度) 对 Ga 在矿物上吸附量的影响, 以及 Ga 在溶液中的形态变化都还需要进一步确认, 而这些工作也恰恰是开展 Ga 同位素研究的基础。方解石和针铁矿是地球表层微量元素迁移转化的重要载体。这两种矿物不但广泛分布于地表, 还具有特殊的物理化学性质:

1) 方解石可由多种地质过程形成, 例如沉淀作用、岩浆作用以及变质作用等, 并且还常常是一些特殊地质体的主要组分, 例如钟乳石、石笋、钙华以及化石填充物, 故方解石引起大量学者的广泛关注和研究 (Gunasekaran and Anbalagan, 2007)。

2) 针铁矿通常是富铁矿物经风化作用后形成的单矿物, 是土壤常见的组分, 特别是在红壤中含量较高 (Sibley and Gregg, 1987; Herman and Lorah, 1988)。此外,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ga}^{3+}$  的物理化学性质极为相似, 因此选定针铁矿作为本次研究的吸附剂, 不但可以了解针铁矿这种重要矿物对 Ga 的吸附作用, 还有助于了解  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ga}^{3+}$  这两个化学性质相似元素在同一体系中的相容性研究。

鉴于此, 本工作选定方解石和针铁矿这两种在地表环境中普遍存在且具有代表性的矿物, 系统开展不同物理、化学条件下 Ga 的同位素分馏理论计算研究, 为进一步了解 Ga 在表层地球化学过程中的变化规律提供科学依据, 同时为认知主量元素 Al 在表层地球化学过程, 特别是关键带风化过程中的地球化学行为奠定基础。

## 2.3 基于热力学基础上的镓吸附模型计算

我们使用 Visual MINTEQ v3.1 (Gustafsson, 2012) 模拟了溶液中的 Ga 形态和方解石、针铁矿表面的 Ga 的吸附作用, 使用戴维斯方程计算获得溶液中的 Ga 形态活度系数, 并假设矿物表面 Ga 形态的活度系数为 1。Ga 水解常数取自 Visual MINTEQ v3.1 热力学数据库 (Benézéth et al, 1997)。以下给出 Visual MINTEQ 等计算工具的简单介绍:

### 2.3.1 Visual MINTEQ 简介

Visual MINTEQ 是一款计算水化学平衡的计算机软件, 发展自 WL Lindsay 教授创立的土壤化学平衡理论, 可以用来模拟环境水平衡溶液中或水体中的离子和矿物平衡情况。模型中使用预定义的基本组分来编写反应方程, 其化合反应的平衡常数亦包含在 Visual MINTEQ 的数据库中, 使用者也可以自定义平衡常数值, 替换模型中的默认值或添加到模型中。Visual MINTEQ 已经被广泛用在模拟土壤溶液中或水体中的离子和矿物的平衡情况, 并用于模拟人工配制的溶液和天然水体中的金属化学形态, 预测沉淀的形成, 以及预测金属的吸附和金属有机络合物的形成等。目前, MINTEQ 可模拟 500 多种水溶液形态、70



---

种组分、400 多种矿物质、16 种气体形态和 21 种氧化还原反应；同时有 7 种吸附模型可以应用于吸附过程的模拟。最近，软件中还加入了最新的表面络合反应模型，如 CD-MUSIC、三向平面模型等。

### 2.3.2 活度系数计算

活度的概念是 1908 年 Lewis 提出的，因为实际计算中的体系绝大部分是非理想的，因此在热力学性质的计算中必须考虑以活度代替浓度，以便对体系的热力学行为进行准确的分析。早期的活度是通过实验测定的，但仅依靠实验远不能满足各种应用需求，热力学模型的方法，即在实验数据基础上进行理论的估算成为更有效的解决办法。目前电解质溶液活度的计算方法有德拜-休格尔理论，戴维斯方程，以 Pitzer 电解质溶液理论为基础的改进方程以及 clegg-pitzer 方程等。在前人的基础上，最近还提出一些新的方法如高阶亚正规模型，以 Ornstein-Zemike 积分方程为基础的积分方程理论等。

对于矿化度 >100mg/L 的天然水，离子强度 <0.1mol/L，通常采用德拜-休格尔公式计算，对于高矿化度的地下水，即离子强度 >0.1mol/L，德拜-休格尔公式就不适用了，为此应用戴维斯方程，在这里我们通过戴维斯方程计算获得溶液中的 Ga 形态的活度系数：

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.50 |Z_+ Z_-| \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

### 2.3.3 镓吸附模型计算

#### 2.3.3.1 吸附模型

吸附模型是当今用于描述吸附现象、估计吸附作用的重要工具。传统的吸附模型将吸附过程简单地划分为单层吸附、多层吸附等几种简单的类型，吸附剂表面性质及吸附质在吸附剂表面吸附形态的差异没有得到很好的表达，因而无法揭示固液吸附的内在机制。相对于这些以描述吸附现象为主的经验模式 (empirical model)，建立在热力学基础上的模型 (mechanistic model) 近年来得到了长足的发展。使用热力学模型描述吸附反应时，发生在固液表面吸附剂与吸附质相互作用的自由能被分为两部分，化学作用能和库仑静电能。相对于以往经验模式只考虑化学自由能，并对吸附位进行均一化的描述，热力学模型考虑了表面电荷作用 (charge action)，同时考虑了吸附剂表面位和吸附质分子的特异性、吸附后表面络合物分子的形态、相互之间的质量作用规律 (mass action)、物质平衡规律 (material balance) 等多种微观和宏观的作用机制与过程，有助于对发生在吸附剂表面化学反应本质的理解。

20 世纪 70 年代初，Stumm 首先提出用于描述水合氧化物表面专属吸附作用的表面络合理论，采用类似溶液中配位常数的计算方法，应用质量作用规律进行界面吸附平衡反

应的计算。相对于经验模式只能得到依赖于实验条件的条件常数，表面络合模式可以求得用于描述吸附剂与吸附质相互作用的固有结合常数，具有更普遍的适用性。同时，X射线光电子能谱(XPS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)等现代表面研究手段以及量子化学计算技术的快速发展与应用可以提供构建表面反应所必需的表面位类型、位密度、活性位点、吸附后分子形态等信息，为深入研究吸附机制、开展准确的理论模拟提供了有力的科学支持。

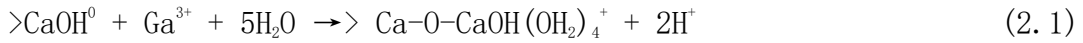
### 2.3.3.2 方解石表面镓吸附模型计算

我们使用 Pokrovsky 和 Schott (2002) 建立的一种表面络合模型模拟了 Ga 在方解石表面的吸附作用，这是一种基于新的电泳测量方法和修正水和表面反应的稳定常数开发的二价金属在恒定电容双层模型框架内的表面络合模型。它可以用来描述表面控制二价金属碳酸盐的溶解动力学并允许描述所有碳酸盐的溶解/沉淀动力学，包括各种配体的作用。在方解石表面的 Ga 吸附实验中，溶解无机碳 (DIC) 和相应的 CO<sub>2</sub> 分压是在假设溶液和方解石之间达到热力学平衡的前提下，根据测得的 pH 和 Ca 浓度计算得到。通过表面络合模型 (Cappellen et al., 1993; Pokrovsky et al., 2000; Pokrovsky et al., 1999)，我们可以知道方解石表面最主要的水合位点有两种，>CaOH<sup>0</sup> 和 >CO<sub>3</sub>H<sup>0</sup>，二者的化学计量数为 1:1。这些水合位点一方面会连续的质子化/去质子化，另一方面会与方解石化学组分离子 (Ca<sup>2+</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 发生反应，最终导致方解石表面存在：>CaOH<sub>2</sub><sup>+</sup>、>CaO<sup>-</sup>、>CaHCO<sub>3</sub><sup>0</sup>、>CaCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以及 >CO<sub>3</sub>Ca<sup>+</sup> 六种形态。本论文工作中使用的这些形态的形成常数、双电层 (EDL) 电容以及方解石表面位点密度都在下表 (2.1) 中被详细列出。

Surface reaction	log K <sub>int</sub> <sup>0</sup> (25 °C, I=0)
1. >CO <sub>3</sub> H <sup>0</sup> = >CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-5.1
2. >CO <sub>3</sub> H <sup>0</sup> + Ca <sup>2+</sup> = >CO <sub>3</sub> Ca <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-1.7
3. >CaOH <sup>0</sup> = >CaO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-12.0
4. >CaOH <sup>0</sup> + H <sup>+</sup> = CaOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.85
5. >CaOH <sup>0</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> = >CaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> + H <sub>2</sub> O	23.50
6. >CaOH <sup>0</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> = >CaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	17.1
7. >CaOH <sup>0</sup> + Ga <sup>3+</sup> + 5H <sub>2</sub> O = Ca-H <sub>9</sub> GaO <sub>6</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	6.70 ± 0.1
8. >CaOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Ga(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Ca-H <sub>9</sub> GaO <sub>6</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	-3.49

表 2.1 Ga 在方解石表面吸附实验中的表面络合模型参数。EDL 电容 = 17 F/m<sup>2</sup>; 表面位点密度 = 8.22 μmol/m<sup>2</sup>。

同时,我们假设被吸附到方解石表面单个质子化的 Ca 位点的 Ga 是以 6 配位体阴离子形式存在,而这个假设与 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 直接表征的方解石表面的 Ga 形态一致 (Pokrovsky et al., 2004)。因此, Ga 在方解石表面的吸附可以被表示为:



反应 (2.1) 的平衡稳定常数是通过模型拟合程序拟合,在该程序中平衡稳定常数是唯一可以调节的参数,而表面反应所需的其他的参数,如所有常数、双电层 (EDL) 电容和表面位点密度都是固定不变的 (见表)。通过依次的模拟,我们获得了 Ga 吸附实验中最优化的常数 (Doherty, 2010),  $K_{13}$  ( $\log K_{13} = 6.70 \pm 0.1$ )。

### 2.3.3.3 针铁矿表面镓吸附模型计算

对于 Ga 在针铁矿表面的吸附作用,需要考录正两性固体颗粒的界面电化性,因此我们使用的一种 2-pK 恒电容模型进行模拟,这个模型已被成功地用于许多不同溶液形态在针铁矿表面的吸附模拟 (如, Lövgren et al., 1990; Lumsdon and Evans, 1994; Nilsson et al., 1992; Pokrovsky et al., 2006)。针铁矿表面的酸度常数 (Lövgren et al, 1990) 以及本论文工作中所用于定义表面吸附模型的其他参数在表中给出。同样地,我们假设

Goethite Surface reactions	$\log K_{\text{int}}^0(25^\circ\text{C}, I=0)$
1. $\text{>FeOH}^0 + \text{H}^+ = \text{>FeOH}_2^+$	7.47
2. $\text{>FeOH}^0 = \text{>FeO}^- + \text{H}^+$	-9.51
3. $\text{>FeOH}^0 + \text{Ga}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{>FeOGa(OH)}_2^0 + 3\text{H}^+$	-1.05 ± 0.2
4. $\text{>FeOH}_2^+ + \text{Ga}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{>FeOGa(OH)}_2^0 + 4\text{H}^+$	-8.52
5. $\text{>FeOH}_2^+ + \text{Ga(OH)}_4^- \rightarrow \text{>FeOGa(OH)}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	7.14

表 2.2 Ga 针铁矿表面吸附实验中的表面络合模型参数。EDL 电容 = 0.75 F/m<sup>2</sup>; 表面位点密度 = 1.68 nm<sup>-2</sup> (2.79 μmol/m<sup>2</sup>)。

被吸附到方解石表面单个质子化的 Ca 位点的 Ga 是以 6 配位体阴离子形式存在,而这个假设与 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 直接表征的方解石表面的 Ga 形态一致 (Persson et al., 2006)。因此, Ga 在针铁矿表面的吸附可以被表示为:



反应 (2.2) 的平衡常数值是在实验数据的基础上通过 Visual MINTEQ 联合 PEST 模拟得到。这里 PEST 是一个自动参数估计软件。针铁矿表面功能团密度被固定为 1.68 nm<sup>-2</sup> (Lövgren et al, 1990) 实验测得的羟基密度相对应, 双电层 (EDL) 电容固定为 0.75 F/m<sup>2</sup>。Ga 在针铁矿表面的吸附模型中, 所运用的参数都和晶体学中矿物表面的位点密度

一致 (Barrón and Torrent, 1996; Pivovarov, 1997)，并且常用的电容值变化范围也用于本论文的针铁矿表面络合研究中 (Cornell and Schwertmann, 2004; Lumsdon and Evans, 1994)。

### 2.3.4 镓吸附模型数字结果分析

#### 2.3.4.1 方解石表面镓吸附模型计算结果分析

Ga 吸附现象数值模拟结果在表 2.3 中列出，看出实测的方解石表面吸附 Ga 的百分比 (% Ga adsorbed, measured) 随着 pH 的增加而降低。表 2.3 中列出了每个样品的实验条件 (pH、方解石在溶液中的浓度等) 和方解石表面吸附 Ga 的百分比，以及每个样品对应的溶解无机碳 (DIC) 浓度、通过实验所测 pH 和 Ca 浓度而计算得到的 CO<sub>2</sub> 分压，以及模拟计算得到的 Ga 被吸附到方解石表面的百分比 (% Ga adsorbed, model)。其中，模拟计算 Ga 被吸附到方解石表面的百分比所用的稳定常数是最优化的常数， $\log K_{13} = 6.7 \pm 0.1$ ，这个值与热力学数据库中的数值 ( $7.0 \pm 0.3$ ) 高度一致。

Sample No.	pH	Cc/Vol g/l	[Ca] mM	DIC mM	log pCO <sub>2</sub>	[Ga] <sub>in</sub> ppb	[Ga] <sub>fn</sub> ppb	[Ga] <sub>tot</sub> nmol/m <sup>2</sup>	[Ga] <sub>ads</sub> nmol/m <sup>2</sup>	% Ga adsorbed	
										measured	model
C-1	7.4	3.6	3.13	1.84	-2.41	107.5	80.1	22.8	5.8	25.5	25.8
C-2	7.4	3.6	3.03	1.90	-2.40	107.5	79.9	22.7	5.8	25.7	25.8
C-3	7.5	3.6	3.58	1.29	-2.67	106.7	74.4	22.9	6.9	30.3	22.0
C-4	7.5	3.7	2.79	1.60	-2.57	103.3	68.2	21.8	7.4	34.0	22.1
C-5	7.5	8.1	3.28	1.39	-2.63	106.6	62.8	10.2	4.2	41.1	38.6
C-6	8.0	6.7	1.24	1.01	-3.24	105.3	88.3	12.1	1.9	16.1	13.3
C-7	8.1	25.1	0.98	1.01	-3.34	105.7	81.6	3.2	0.7	22.8	31.0
C-8	8.2	40.2	0.83	0.93	-3.47	106.5	78.6	2.0	0.5	26.2	36.0
C-9	8.5	10.1	0.68	0.57	-3.99	105.6	95.6	8.1	0.8	9.5	6.5
C-10	8.6	40.1	0.48	0.63	-4.04	106.4	90.0	2.0	0.3	15.4	17.5
C-11	8.6	40.3	0.51	0.61	-4.06	53.4	44.8	1.0	0.2	16.1	17.6

表 2.3 方解石表面吸附 Ga 实验的相关数据。实验数据包括 pH、方解石浓度 (质量/体积)、Ca 浓度、溶解无机碳和计算的 CO<sub>2</sub> 分压。吸附实验前后的溶液 Ga 浓度，以及方解石表面吸附的 Ga 的密度、和 Ga 吸附百分比的实测值及模拟计算值。

在本论文工作中，Ga 在方解石表面的吸附实验所涉及的 pH 变化范围为 7.4-8.6，而在这个 pH 范围内 Ca 表面形态主要为  $>CaOH_2^+$  (Pokrovsky et al., 2000)，溶液中 Ga 形态主要为  $Ga(OH)_4^-$  (Benézéth et al., 1997)，因此 Ga 在方解石-溶液界面的吸附可以表达为：



反应 (2.3) 的平衡稳定常数由  $K_{13}$ 、Ga 的水解常数和  $>CaOH_2^+$  在方解石表面的形成常数推导获得，这些常数见表 2.1，计算所得的  $\log K_{15}$  为 -3.49。

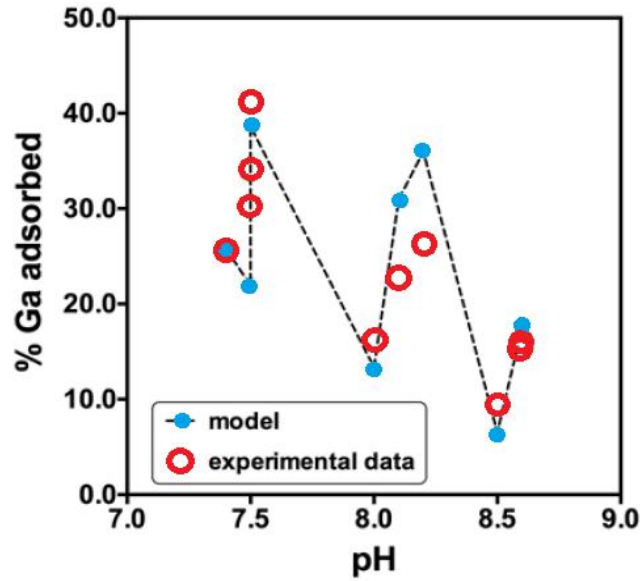


图 2.1 方解石吸附 Ga 的百分含量的实测值(空心圆点)和表面络合模型预测值(虚线连的实心圆点)

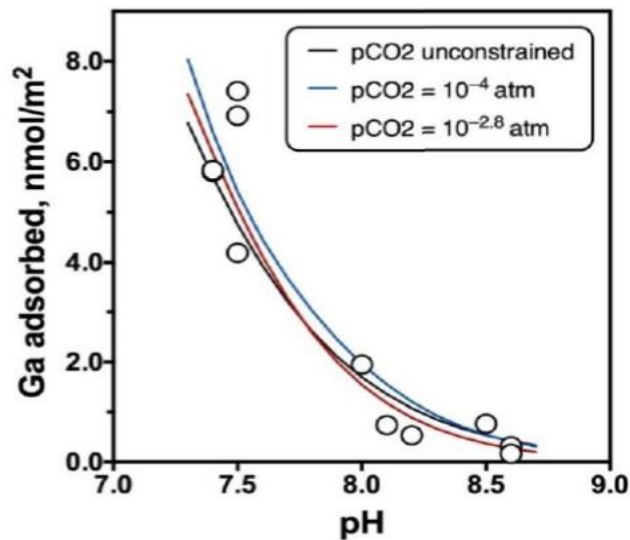


图 2.2 方解石表面吸附 Ga 含量的实测值(圆圈)，以及不同  $p\text{CO}_2$  下 SCM 对方解石表面吸附 Ga 含量的预测值(实线)与 pH 的关系。

此外，我们还对比了方解石表面吸附 Ga 的百分比的实测值和通过  $K_{13}$  计算得到的预测值，具体对比情况见图 2.1。从图 2.1 可以看出，其中仅有 4 个样品实测值偏离预测值达 8 -12%，而其他样品实测值偏离预测值均在 3% 范围以内变化，说明实测值与预测值基本吻合。图 2.2 为矿物表面吸附的 Ga 浓度（单位为  $\text{nmol}/\text{m}^2$ ）随 pH 的变化趋势，图中实线为固定方解石在溶液中的浓度为  $3.6\text{g}/\text{L}$  时，不同  $\text{CO}_2$  分压条件下的表面络合预测模型线。图 2.2 中黑色实线是在保持溶液平衡的条件下，改变  $\text{CO}_2$  分压生成的，蓝色和红色实线是将  $\text{CO}_2$  分压分别固定为  $1.0 \times 10^{-4}$  和  $1.5 \times 10^{-3}$  大气压的情况下获得的。可以看出这三条曲线所代表的预测值与实测值之间的差异较小，说明了我们的实验数据和本论文所运用的 Ga 吸附模型之间的高度一致性。



### 2.3.4.2 针铁矿

Ga 在针铁矿表面吸附实验中条件参数 (pH、针铁矿在溶液中的浓度等) 和对应的实验结果在表 2.4 中列出。G-1、G-6、G-7、G-14 和 G-20 这 5 个样品, 分别在吸附实验针铁矿和溶液平衡后的 3 天和 7 天都分别进行了取样。但是, 对于其他吸附实验, 均是在针铁矿和溶液平衡 7 天后取样。从表 4.4 可以看出, 针铁矿和溶液平衡 3 天和 7 天所获得样品的矿物表面对 Ga 的吸附量并无明显差异 (0-2%), 表明溶液中的 Ga 与针铁矿达到吸附平衡的时间小于 3 天。Ga 被针铁矿吸附的百分含量与针铁矿在溶液中的浓度之间的关系见图 2.3A。图 2.3A 显示在 pH = 2.5 时, 针铁矿对 Ga 的吸附程度远远弱于 pH  $\geq$  3.1 条件下的吸附程度, 并且 Ga 的吸附百分比与针铁矿在溶液中的浓度无明显关系。在 pH = 2.5 时, 即使溶液中针铁矿含量高达 10 g/L, Ga 的吸附百分比才仅仅达到 46%。然而, 当 pH  $\geq$  3.1 时, 在某一 pH 条件下 Ga 的吸附百分比随溶液中针铁矿的含量 (1-7 g/L) 增加而非线性增加, 并最终可高达 100%。我们的实验结果与 Persson 等报道的结果相一致。

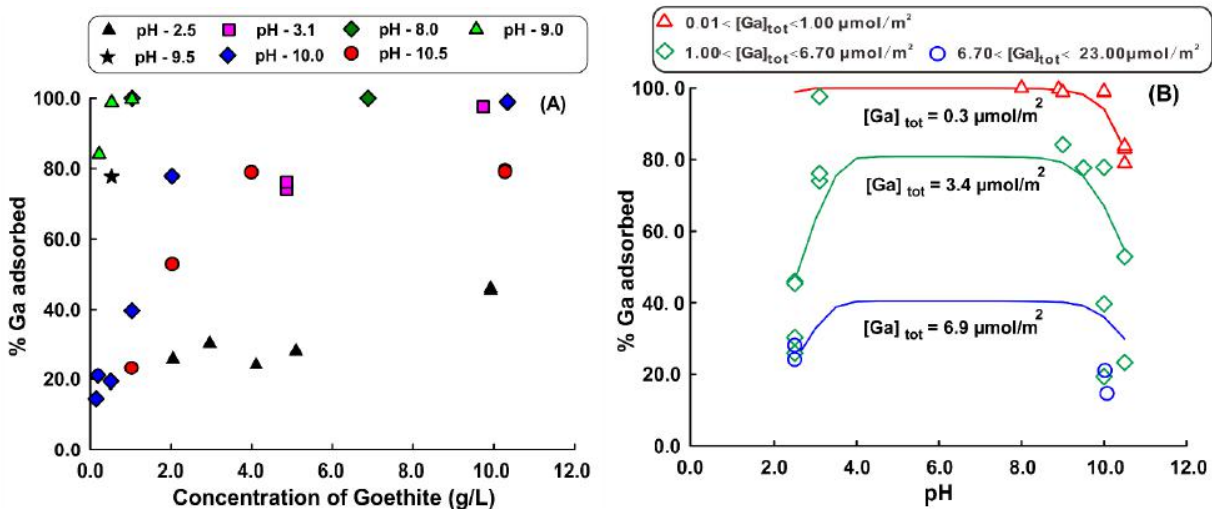


图 2.3 Ga 在针铁矿表面的吸附百分比与溶液中针铁矿浓度的关系 (A), 实测与计算的 Ga 吸附百分比与 pH 的关系之间的对比 (B)。三条实线分别代表用表面络合模型 (反应 (2.2)) 计算的 3 种不同总 Ga 浓度 ( $[\text{Ga}]_{\text{tot}} = 0.3$ 、 $3.4$  和  $6.9 \mu\text{mol/m}^2$ ) 下方解石对 Ga 的吸附百分比。

表面络合模型所用的参数被列在表 2.2 中, 其中实验数据的最优化反应常数为  $\log K_{14} = -1.05 \pm 0.2$ 。大部分实测的 Ga 吸附百分比和通过表面络合模型计算 ( $\log K_{14} = -1.05 \pm 0.2$ ) 的 Ga 吸附百分比之间的对比见表 2.4, 二者之间的差异在 0.1-10% 以内, 仅有少数的样品二者的差异较大, 为 11-31%, 说明实测值与预测值之间较好的吻合。实测的 Ga 在针铁矿表面的吸附百分比与溶液 pH 的关系如图 4.3B。同时, 我们还运用表面络合模型 (反应 (2.2)) 计算了 3 种总 Ga 浓度 ( $0.01-1.00 \mu\text{mol/m}^2$ ;  $1.00-6.70 \mu\text{mol/m}^2$ ;  $6.70-23.00 \mu\text{mol/m}^2$ ) 实验条件下的 Ga 吸附百分比, 以与实测值进行对比,

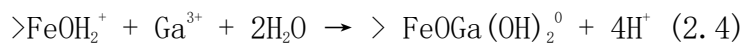
Sample No.	pH	Gth/Vol g/l	[Ga] <sub>in</sub> ppm	[Ga] <sub>fin</sub> ppm	[Ga] <sub>tot</sub> μmol/m <sup>2</sup>	[Ga] <sub>ads</sub> μmol/m <sup>2</sup>	% Ga adsorbed	
							measured	Model
G-1*	2.5	9.9	55.383	30.253	3.45	1.57	45.4	45.7
G-1b	2.5	9.9	55.383	29.905	3.45	1.59	46.0	46.0
G-2	2.5	5.1	58.644	42.154	7.12	2.00	28.1	24.2
G-3	2.5	4.1	58.517	44.394	8.81	2.13	24.1	19.7
G-4	2.5	3.0	5.414	3.772	1.13	0.34	30.3	61.4
G-5	2.5	2.0	5.054	3.745	1.53	0.40	25.9	52.5
G-6*	3.1	9.7	53.571	1.264	3.40	3.32	97.6	92.7
G-6b	3.1	9.7	53.571	1.266	3.40	3.32	97.6	92.7
G-7*	3.1	4.9	52.071	13.515	6.62	4.90	74.0	56.6
G-7b	3.1	4.9	52.071	12.417	6.62	5.04	76.2	58.5
G-8	8.0	1.0	0.101	0.000	0.06	0.06	100.0	99.5
G-9	8.0	6.9	0.103	0.000	0.01	0.01	100.0	99.9
G-10	8.9	1.0	0.605	0.001	0.36	0.36	99.8	96.3
G-11	9.0	0.5	0.604	0.007	0.70	0.69	98.9	91.3
G-12	9.0	0.2	0.609	0.096	1.72	1.45	84.2	80.1
G-13	9.5	0.5	1.247	0.278	1.45	1.12	77.7	74.6
G-14*	10.0	10.3	4.790	0.057	0.29	0.28	98.8	95.3
G-14b	10.0	10.3	4.790	0.044	0.29	0.28	99.1	95.3
G-15	10.0	2.0	4.959	1.098	1.52	1.18	77.9	76.9
G-16	10.0	1.0	4.985	3.005	2.99	1.19	39.7	53.7
G-17	10.0	0.5	4.921	3.969	5.94	1.15	19.3	29.3
G-18	10.0	0.2	5.176	4.086	17.05	3.59	21.1	11.5
G-19	10.1	0.1	5.262	4.492	22.94	3.36	14.6	7.8
G-20*	10.5	10.3	4.960	0.842	0.30	0.25	83.0	84.6
G-20b	10.5	10.3	4.960	0.803	0.30	0.25	83.8	84.7
G-21	10.5	1.0	4.962	3.805	3.00	0.70	23.3	28.6
G-22	10.5	2.0	4.970	2.340	1.51	0.80	52.9	48.6
G-23	10.5	4.0	4.971	1.046	0.77	0.61	79.0	67.5

\* This symbol identifies data relative to 3 days of adsorption reaction.

表 2.4 针铁矿表面吸附实验的相关数据和数值模拟结果。其中，包括 pH、针铁矿浓度（固液比，g/L）和溶液中初始及最后的 Ga 浓度。总的 Ga 浓度和针铁矿吸附的 Ga 浓度用对应试样中针铁矿表面积（μmol/m<sup>2</sup>）表示。表中最后两列分别为实测的 Ga 吸附百分比和通过表面络合模型计算的 Ga 吸附百分比。

---

从图 2.3B 中能明显看出实测值与计算值高度吻合。另外，八面体 Ga 表面络合物形式 ( $\text{>FeOGa(OH)}_2^0$ ) 可以由针铁矿表面位点 ( $\text{>FeOH}_2^+$ ) 与溶液中 Ga 形态 ( $\text{pH} < 4$ :  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{pH} > 4.5$ :  $\text{Ga(OH)}_4^-$ )



反应 (2.4) 和 (2.5) 中的平衡常数是通过反应 (2.2) 的反应常数、针铁矿表面的官能团质子化常数和 Ga 水解常数计算得到 (Benézéth et al., 1997)。通过计算,  $\text{Log} K_{15}$  和  $\text{Log} K_{16}$  分别等于 -8.52 和 7.14。



---

## 第三章 大气降水汞同位素分馏与气团轨迹模型分析

### 3.1 研究概述

汞 (Hg) 是一种全球分布的、人体非必需的有毒重金属元素，且是唯一以气态单质形式存在，并能够在大气中进行长距离传输的重金属。工业革命以来，人类活动的急剧增加加速了 Hg 的开采、使用和排放，向大气中排放 Hg 已是工业革命前的 3-5 倍。Hg 通过人为活动或自然过程释放进入大气中，将发生一系列的物理、化学反应并相互转化及全球范围的长距离迁移，最后沉降于地表生态系统，特别是转化为极强神经毒性、易被生物富集及累积的有机 Hg 形式，继而对地表及水体生态系统造成严重危害。

近些年来，Hg 同位素研究进展的兴起为更深入的解析 Hg 的迁移转化和生物地球学循环提供了新研究手段。大气及降水 Hg 含量极低，针对其同位素研究尚处在起步阶段，还需要大量的基础性研究予以完善大气和降水 Hg 的迁移转化及生物地球化学循环程。中科院地球化学研究所陈玖斌研究员课题组收集青藏高原拉萨市和纳木错地区、云贵高原贵阳市大气降水样品，解析我国城市和背景区大气降水（形态）Hg 同位素组成特征。本研究基于上述研究工作中实验数据，结合气象和气候数据和气团轨迹运移模型，深入研究降水连续性样品中 Hg 浓度及同位素组成，说明了特定源（当地人为源及长距离传输源）对降雨 Hg 同位素的持续性影响，判定高原大气降水 Hg 的来源及归趋，填补全球背景区大气降水中 Hg 同位素研究的空白。

### 3.2 气团轨迹模型分析

本研究通过使用 HYSPLIT 模型计算不同高度的气团轨迹（在线计算：<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>）(Chen et al. 2012, Jaffe et al. 2005)，分析纳木错地区气团逆向运移轨迹。其中，地表上 500 m 和 1000 m 高度的气团主要是模拟大气边界层内气团的垂直及水平运动。而 1500 m 或 3000 m 高度气团主要用于模拟长距离传输气团的传输路径，以下给出 HYSPLIT 模型简要介绍：

HYSPLIT 模式可以用来计算简单的气团轨迹以及模拟复杂的扩散和沉积。最初是由 NOAA 和澳大利亚气象局合作开发的，主要开发者是 Roland Draxler。HSYPLIT 中假定质点的轨迹是随着风场而运动的，轨迹是质点在空间和时间上的积分。质点所在位置的矢量速度在时间和空间上都是线性插值得出的。HYSPLIT 主要包含两种模型：烟团模型和粒子模型来模拟气团轨迹。烟团模型是在污染源每隔一段时间释放一个烟团，每个烟团包括一定质量的污染物烟团，沿着其中心点轨迹移动，当烟团大小超过格点分辨率时，发生分裂。粒子模型则是在污染源以特征速率释放多个粒子，粒子的速度是所在格点的平

均风场加上一个随机变量跟踪每一个粒子的轨迹，格点上污染物浓度即为该格点内所有粒子的总和。

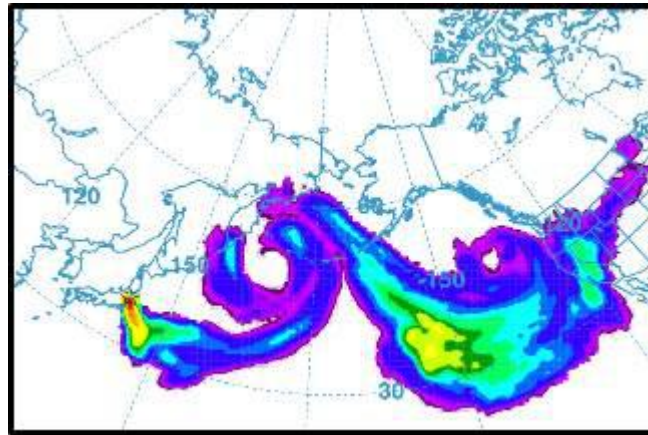


图 3.1 HYSPLIT 模式计算结果示例

相对于三维粒子模型，分裂烟团扩散模型(如图 3.1)的模拟水平分布更加光滑，在初期扩散范围要大一些。对于三维粒子扩散模型，其水平扩散的范围增加很快。边缘的“噪音”表明粒子的个数大于 5000，一般而言在对大气扩散的模拟过程中，粒子的个数应足够大，以保证用粒子来模拟污染物的水平分布具有足够代表性。

HYSPLIT 模式的运行需要特定格式 (ARL) 的气象数据：一个气象数据文件包含一个或多个时次的的数据，每个时次的的数据开始部分包含一个或多个 ASCII index records，包含了时间、格点设置、变量和层的信息。后面跟了一系列数据记录，每个数据记录有一个 50 个字节的头记录，包含了时间、变量、层等信息，后面跟的是  $X * Y$  字节的数据 ( $X, Y$  是水平和垂直方向的格点数)。HYSPLIT 模式至少需要气象数据里有三维的  $U, V, W, T, P_{sfc}$  (RH 或 Q) 变量。

### 3.3 大气降水汞来源的同位素示踪

由于降水 Hg 的浓度极低 (ng/L 级别)，目前仅有几篇关于非工业区 (Chen et al. 2012, Demers et al. 2013, Donovan et al. 2013, Gratz et al. 2010) 和工业区 (Gratz et al. 2010, Sherman et al. 2012, Sherman et al. 2015, Yuan et al. 2015, Wang et al. 2015b, Yuan et al. 2018) 降水中 Hg 同位素的报道，研究表明这些降水样品不同程度的受到人为排放 Hg 的直接影响。先前的研究已经报道过青藏高原降水 Hg 及其各形态 Hg 浓度 (如溶解态和颗粒态)，其中降水中颗粒态 Hg 的百分含量非常高 (Huang et al. 2013b, Huang et al. 2015a, Huang et al. 2012c, Yuan et al. 2015, Zhang et al. 2010)，但是还缺乏相应的 Hg 同位素组成研究，陈老师课题组选定我国高原地区 (云贵高原和青藏高原) 典型城市/背景地区开展大气降水 Hg 同位素监测工作，填补了青藏高原背景地区大气降水 Hg 同位素研究的空白。

### 3.3.1 拉萨降水 Hg 同位素组成与气团运移轨迹模拟

拉萨市（图 3.2）是西藏自治区首府，位于青藏高原中南部东西向狭长的拉萨河谷中，中心城区面积 51.4 km<sup>2</sup>，总人口约 30 万，人口密度约 5837 人/km<sup>2</sup>，远高于青藏高原的平均人口密度（3.5 人/km<sup>2</sup>）。拉萨市年降雨量约 400 mm，主要集中于印度季风期（6 月至 9 月）(Huang et al. 2013b)，此时，整个高原处于低气压控制，印度洋季风将湿热气团运输至高原；而全年的其他时期，在青藏高原上空的大尺度大气环流模式主要是以西风为主(Huang et al. 2013b)。



图 3.2 拉萨地理位置示意图

课题组收集了拉萨单次降水事件 4 个雨水样品，发现较大的 $\delta^{202}\text{Hg}$  和 $\Delta^{199}\text{Hg}$  (0.38‰) 变化，以及负的 MDF 和明显偏正的 odd-MIF，与世界范围降雨 Hg 同位素基本特征一致。基于已报到的印度煤的 Hg 同位素组成数据 ( $\delta^{202}\text{Hg}$ : -1.87‰;  $\Delta^{199}\text{Hg}$ : 0.04‰) (Sun et al. 2014)，通过使用瑞利模型进行简单计算(Zheng et al. 2010a)，发现当 23%的起始 Hg(II)被光还原，剩余溶液中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$  将达到 0.76‰，接近于课题组所测样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$  值。因此，印度可能是青藏高原降水 Hg 的显著贡献源(Huang et al. 2015a, Wang et al. 2015b)。事实上，我们使用气团轨迹运移模型计算了 500 m、1000 m 及 3000 m 高度 (AGL) 的气团轨迹运移，模型表明来自北印度洋的气团到达拉萨仅需要十几个小时（图 3.3）。

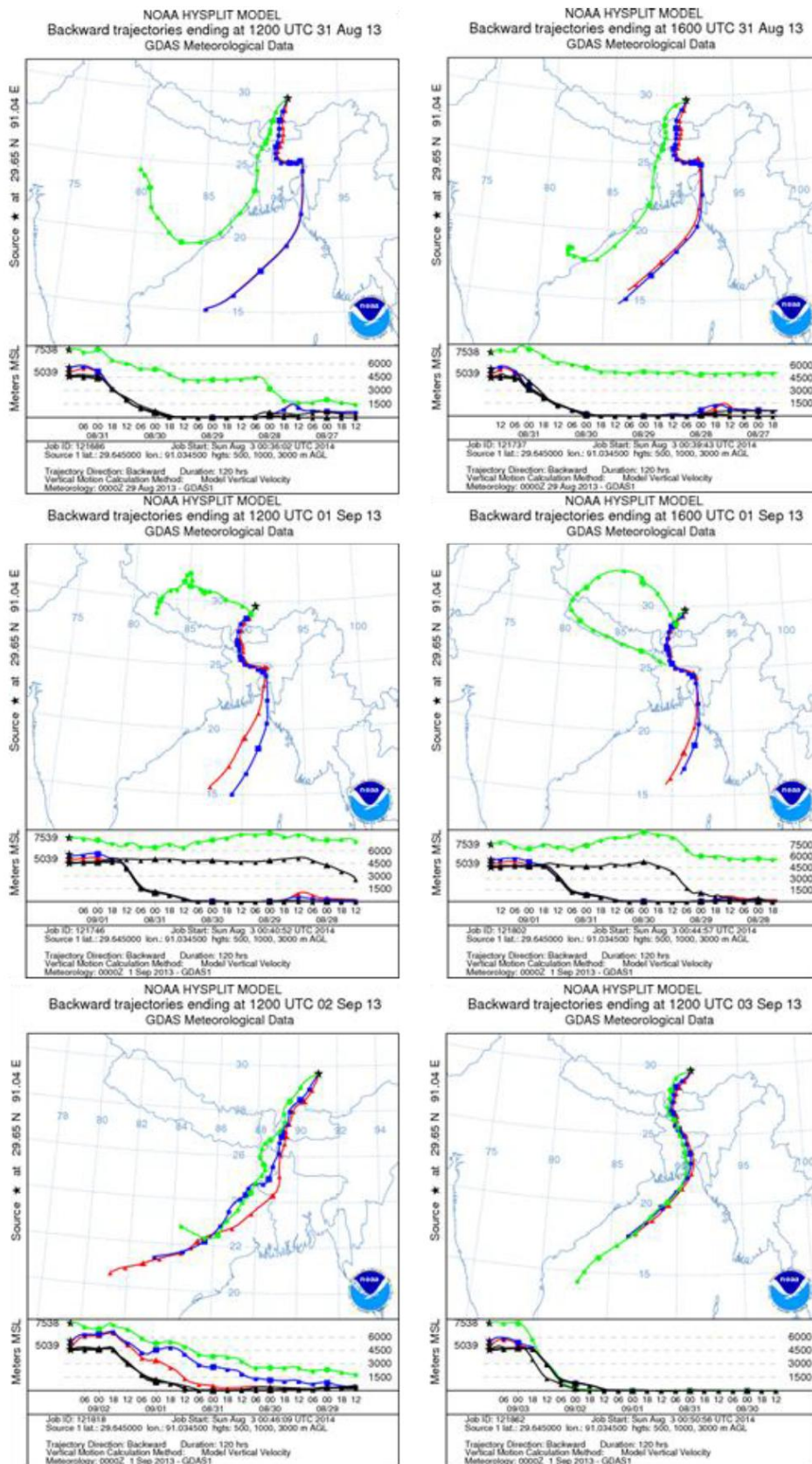


图 3.3 单次降雨事件中 500 m、1000 m 及 3000 m 高度 (AGL) 气团运移示意图



### 3.3.2 贵阳市三次降雨过程 Hg 同位素变化与气团运移轨迹模拟

贵阳市位于贵州省中部 (E106°07'~107°17', N26°11'~26°55')，平均海拔 1100 m；属亚热带湿润温和型气候，主要受冷暖气团相互交替的季风型系统控制；冬无严寒，夏无酷暑，年平均气温在 15.3℃左右，其中，七月最热（平均温度 24℃），一月最冷（平均温度 4.6℃）；雨水充沛，平均年降水 1090 mm，约一半的降水发生在夏季（平均 529 mm），其次为春季。贵阳市气候的季节特点明显，全年和冬半年的静止锋频率都较高，阴雨日多；夏秋季常受副热带高压控制(孙海燕 2008)。大气边界层范围内（地面 1000 m 以下），贵州冬半年大多是北-东北-西北风，经常受北方南下的冷高压系统控制；夏半年则受从印度洋-太平洋北进和从西藏高原西进的副热带暖高压系统控制，大多是东南-南-西南风。贵州省大部分地区边界层以上的高空风全年都以西南-西为主。贵阳市年均风速 2.2 m/s，年平均气压 8935 mbar (孙海燕 2008)。据人口计生报表统计，2014 年底，全市总人口 462.18 万人；全市人口密度 564.63 人/平方公里，市区中心人口密度超过 2 万人/平方公里，数据来自（《2015 年贵阳市国民经济和社会发展统计公报》）。

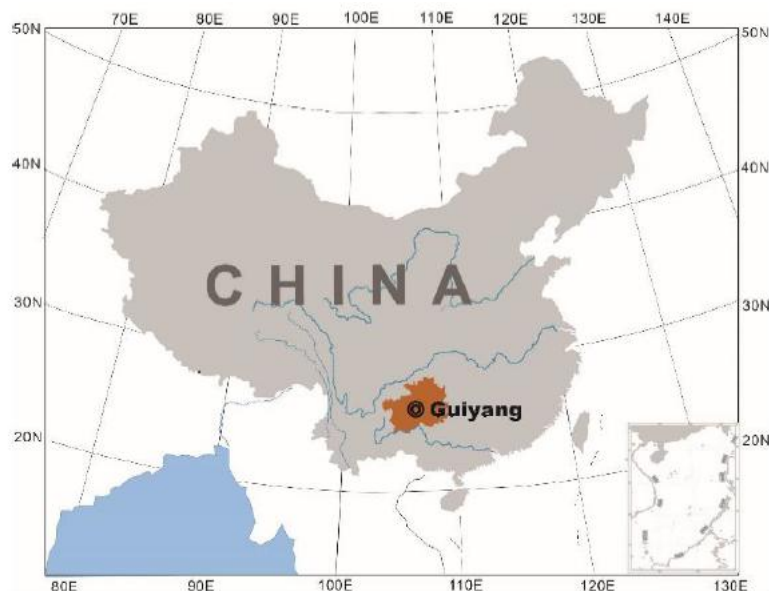


图 3.4 贵阳地理位置示意图

课题组采集了贵阳 3 次较大的降雨事件（以下简称为 E1、E2 和 E3）中的不同阶段收集连续性的降雨样品：其中，E1 和 E2 采集时间是 3 月底和 4 月初，E3 的采集时间是 6 月底。我们结合贵州省气象中心提供的地表气象数据，包括锋系、地表风向风速、温度、辐射强度和相对湿度等研究单次降雨事件中 Hg 浓度及同位素变化。其中云顶高度的测定是在每天早上 7 点和下午 5 点释放装配有传感器的气象气球，根据相对湿度测算，相对湿度低于 85% 处的高度即为云顶高度。我们通过计算气团轨迹运移模型（HYSPLIT）计算每隔 6 h 不同高

度的气团轨迹(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php> 在线计算) (Chen et al. 2012, Jaffe et al. 2005)。其中,地表上 500 m 和 1000 m 高度的气团主要模拟大气边界层(atmosphere boundary layer, ABL, 一般< 1000m)内气团的垂直运动,这是人为活动排放污染物主要残存和积累的区域;同时用云层高度模拟长距离传输气团的传输路径。

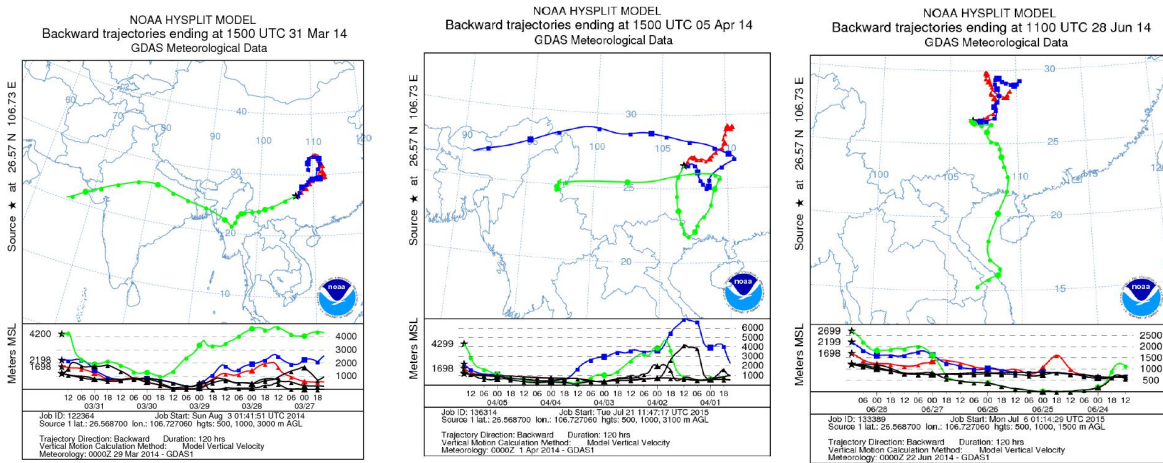


图 3.5 E1, E2 和 E3(由左至右)降雨事件的气团轨迹运移曲线

E1: E1 雨水样品收集时间是贵阳的旱季(三月底至四月初)。先前研究表明长距离传输 Hg 与当地排放 Hg 不同,一般具有较高的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (Chen et al. 2012, Demers et al. 2015, Wang et al. 2015b, Yuan et al. 2015)。NOAA-HYSPLIT 模型(大气边界层上)计算(图 3.5 左)也说明 Hg 可能受到源自长距离传输(如北印度)气团的影响。

E2:第二次降雨事件开始于 2014 年 4 月 5 日 22:15, 恰逢中国的传统节日——清明节,每年的这时候中国人为了祭奠去世的亲人和祖先,都要焚烧大量的香烛和黑纸(Fang et al. 2002),可能是 E2 样品可能的 Hg 贡献源。模拟计算也显示气团轨迹在贵阳地区停留了几天(图 3.5 中)。

E3: 降雨事件 3 (E3) 从 2014 年 6 月 28 日的 18:25 持续至 19:38, 此时贵阳处在东南亚季风期,受来自南方的暖湿气团影响。偏负的  $^{18}\text{O}$  和低的 *d-excess* (平均值分别为 9.56‰ 和 9.78‰) 说明了水汽的海洋起源,如南海(Munksgaard et al. 2012)。这样,南风主导的长距离传输 Hg (具有相对较高的  $\Delta^{199}\text{Hg}$ ) 可能一个主要贡献端元。这也得到了 NOAA-HYSPLIT 模型的验证(图 3.5 右)。

### 3.3.3 纳木错降水 Hg 来源同位素示踪

青藏高原位于北半球中低纬度,是全球海拔最高面积最大的高原。印度季风期间(6 月至 9 月),青藏高原处于大气低压的控制,来自印度洋暖湿气团影响着高原;而全年的其他月份,受西风带影响的大气环流主导高原气候(Huang et al. 2013b, Yanai et al. 2006)。纳木错地

区平均海拔 4718 m，年平均气温 0°C，在印度季风控制期间平均温度比非季风期高，通常高于 0°C；平均年降水量超过 400 mm，较多的降水发生在印度季风期间（主要是降雨）；而在西风带影响期间，降水通常是雪或雨雪混合物(Cong et al. 2007, Huang et al. 2012c)。纳木错湖(30°30'- 56°N, 90°16'- 91°03'E; 4730 m a.s.l.)是青藏高原第二大咸水湖，亦是世界海拔最高的咸水湖，位于西藏的中南部，在念青唐拉山脉山脚（主峰海拔 7102 m），水面面积 1960 km<sup>2</sup>。



图 3.6 纳木错地理位置示意图

我们对青藏高原纳木错全年大气降水 Hg 同位素进行了系统研究，调研纳木错全年大气降水中 Hg 同位素组成的季节性变化，探索使用 Hg 同位素非质量分馏示踪大气环流及气候变化的可能性。

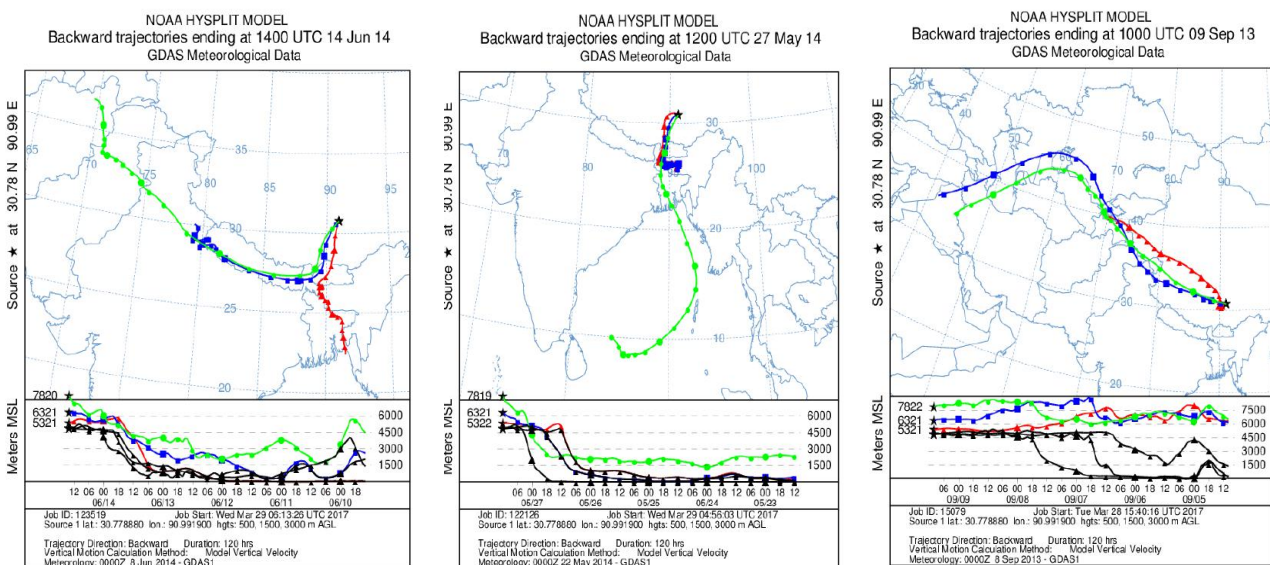


图 3.7 NOAA-HYSPLIT model 计算获得的源自中西亚和南亚的混合气团（左），源自印度洋（中）和源自中西亚的典型气团（右）

先前研究指出，印度次大陆是青藏高原大气污染的重要来源（如 DDTs、PCBs、黑炭和生物质燃烧排放有机污染物等的研究），尤其是在印度季风期(Li et al. 2016, You et al.

---

2016)。局地的气象条件和大气环流过程均有利于来自南亚的气溶胶经过喜马拉雅山脉进入青藏高原(Cong et al. 2015)。所有的样品中, S2 和 S3 的颗粒态 Hg 的 $\delta^{202}\text{Hg}$  为较低的负值, 与其他样品的同位素组成明显不同, 也远低于中国地区人为排放 Hg 和气溶胶 Hg 的同位素组成, 却与印度大气气溶胶 Hg 同位素组成相似(Das et al. 2016); 这两个样品的 $\delta^{18}\text{O}$  为较低负值(分别为-14.95‰和-16.12‰)和相对高的 *d-excess* (分别为 19.20‰和 26.78‰) 说明大气水汽源自南亚, 这也被气团轨迹运移模型所证实(图 3.7 左)。由此可见南亚气溶胶可能是降水颗粒态 Hg 的潜在贡献源。南亚地区在这两个样品采样的前两天正在经历非常严重的大气污染, 尤其是喜马拉雅山脉南麓地区被大气棕云覆盖 (atmospheric brown clouds, <https://earthobservatory.nasa.gov>) (Lüthi et al. 2015, Ramanathan et al. 2005)。以上所有证据均说明了南亚气溶胶对纳木错大气降水 Hg 的影响。

另外, 现有研究通过区域尺度气象条件和氢氧同位素数据评估确定, 影响纳木错地区的两种气团, 印度季风和西风带, 可能将大气 Hg 长距离传输至本地区, 进而影响其湿沉降的 Hg 同位素组成(Cong et al. 2010, Yanai et al. 2006)。

### 3.3.3.1 印度季风影响

先前, 单次降雨过程中随着时间逐渐降低的 Hg 的浓度和升高的奇数 Hg 同位素非质量分馏, 指出来自南亚的长距离传输 Hg 能够影响/贡献拉萨市的降雨 (Yuan et al. 2015); 并且, 拉萨降水具有非常低的 $\delta^{18}\text{O}$ , 却接近于 10‰氡盈余值也说明了南亚海洋水汽的贡献。因此, 我们推测, 在夏季季风期 (每年的 6 月至 9 月) 源自孟加拉国或北印度洋的快速移动的水汽/气团能够长距离运输 Hg 进入青藏高原 (Cong et al. 2010, Yanai et al. 2006), 甚至影响青藏高原北部 (Huang et al. 2012c)。

先前的研究表明, 受海洋影响的降水样品具有负的 Hg 同位素质量分馏和正的但不高的奇数 Hg 同位素非质量分馏 (Wang et al. 2015b, Yuan et al. 2018, Yuan et al. 2015)。本研究中, 在夏季季风期收集的样品的溶解态和颗粒态 Hg 呈现了相近的、低的 Hg 浓度、负的 $\delta^{202}\text{Hg}$  和正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 。典型的氢氧同位素组成 (非常低 $\delta^{18}\text{O}$  但却具有接近于 10‰*d-excess*) 和气团轨迹运移模型 (图 3.7 中) 均指出北向长距离传输 Hg 对这些样品的影响。

### 3.3.3.2 西风带影响

在西风带影响下, 上节讨论的青藏高原内陆地区大气边界层的活性汞 (经过或未经过光致还原过程) 能够影响/贡献降水汞及其同位素组成。另外, 来自南亚或中亚的气态活性 Hg 也可能是其潜在贡献源。在之前的讨论中, 受海洋



---

影响的降雨样品 Hg 的浓度非常低且样品呈现负的  $\delta^{202}\text{Hg}$ 。先前研究表明受人为源影响小的样品具有接近于 0 甚至正的  $\delta^{202}\text{Hg}$ (Donovan et al. 2013, Enrico et al. 2016, Sherman et al. 2012)，这与本研究中样品 Hg 呈现高的甚至正的  $\delta^{202}\text{Hg}$  情况一致。在传输过程中，水汽形成液滴以及沉降过程都能清除大气中的活性 Hg，液滴中不断积累活性 Hg，进而液滴 Hg 浓度越来越高，导致降水中高的 Hg 浓度(Nair et al. 2013)。这样，很大程度上源自上大气层中活性 Hg 的降水 Hg 具有高的  $\delta^{202}\text{Hg}$ 。尤其是对气团轨迹运移模型（图 3.7 右）均表明气团源自西亚/中亚，在运移过程中裹挟南亚的气团迅速抬升侵入青藏高原，于此同时，来自南亚的人为源排放进入大气的活性 Hg 在局地或传输过程中经过充分的光还原过程进入青藏高原，这样，受西风带和印度季风共同影响的水汽将活性 Hg 冲刷清除进入降水继而沉降到纳木错地区，而偏正的  $\delta^{18}\text{O}(-1.79\text{‰})$  和适当的正的  $d\text{-excess}(18.62\text{‰})$ 也说明了相同的水汽来源。

### 3.4 小结

本研究结合气团轨迹运移模型系统调研了青藏高原、云贵高原大气降水 Hg 同位素组成。

- 1) 使用气团轨迹运移模型计算了 500 m、1000 m 及 3000 m 高度 (AGL) 的气团轨迹运移，模型表明来自北印度洋的气团到达拉萨仅需要十几个小时，因此印度可能是青藏高原降水 Hg 的主要贡献源；
- 2) 贵阳 3 次较大的降雨事件中，不同阶段收集连续性的降雨样品，通过计算气团轨迹运移模型明 Hg 可能受到源自长距离传输（如北印度、南海）气团的影响；
- 3) 纳木错降水中溶解态和颗粒态 Hg 均具有明显偏正的  $\Delta^{199}\text{Hg}$ （或  $\Delta^{201}\text{Hg}$ ），远远高于其他中国城市和世界其他地区，最可能的解释是大气活性 Hg 经过长距离传输对青藏高原 Hg 湿沉降的贡献，进而能够影响高原上的冰川、湖泊及地表径流和土壤 Hg 的地球化学循环。气团轨迹运移模型计算显示影响纳木错地区的两种气团，印度季风和西风带，可将 Hg 经大气长距离传输至本地区，进而影响其湿沉降的 Hg 同位素组成(Cong et al. 2010, Yanai et al. 2006)

---

## 第四章 结论与展望

### 4.1 主要结论

1) 由 Visual MINTEQ v 3.1 模型模拟得到溶液中的 Ga 形态和方解石、针铁矿表面的 Ga 形态。通过戴维斯方程计算获得溶液中的 Ga 形态的活度系数是，通过表面络合模型模拟获得 Ga 的吸附作用，此外，我们获得了 Ga 吸附实验中最优化的常数， $K_1$  ( $3 \log K_{13} = 6.70 \pm 0.1$ )，这个值与热力学数据库中的数值 ( $7.0 \pm 0.3$ ) 高度一致。使用的是一种 2-pK 恒电容模型模拟了 Ga 在针铁矿表面的吸附作用，其中模拟使用的反应平衡常数值是用我们的实验数据通过 VisualMINTEQ 联合 PEST 模拟得到。大部分实测的 Ga 吸附百分比和通过表面络合模型计算的 Ga 吸附百分比之间的差异在 0.1-10 % 以内，仅有少数的样品二者的差异较大，为 11-31%，说明实测值与预测值之间较好的吻合。

2) 针对拉萨单次降水事件，将降水 Hg 同位素与氢氧同位素和气团轨迹运移模型相结合，发现了夏季印度季风对拉萨市降雨 Hg 同位素的直接影响，印度季风驱动的水汽持续带来降水的同时，也在长距离传输过程中将活性 Hg 清除/清洗，导致了单次降水过程中不断升高的奇数 Hg 同位素非质量分馏值 (Yuan et al. 2015)；3) 在青藏高原内陆的纳木错地区，其大气降水明显受到印度季风和西风带的影响，在两者的分别或共同作用下，长距离传输 Hg 不仅能够影响降水中溶解态 Hg，还能够影响颗粒态 Hg，两者均呈现显著的偏正的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (Yuan et al. submitted)。由此可见，全球季风不仅影响了大气降水循环，还影响了大气及降水 Hg 的迁移转化及沉降过程，更影响了大气及降水 Hg 同位素的组成及其迁移转化过程。

### 4.2 展望

目前，对于 Ga 在自然界特殊地质过程中的同位素分馏研究才刚刚起步，我们还需要进一步的实验工作和理论研究。例如，量化 Ga 与二次矿物 (Fe/Mn 氧化物、除方解石以外的其他碳酸盐矿物、粘土矿物等) 共沉淀时的同位素分馏和进一步限制溶液组成和 pH 条件对 Ga 同位素分馏的影响等都是亟待开展的研究工作。

应用 Hg 同位素认识大气降水的 Hg 的源及迁移转化过程还处于起步阶段，还需要结合大气 Hg 的模型等，进一步开展背景区大气 Hg (形态及同位素) 的现场观测，对大气 Hg 及降水 Hg 进行深入的研究，进而查找大气 Hg 的其他潜在贡献源，获得大气活性 Hg 同位素组成的直接数据，判定大气 Hg 地球化学转化过程中同位素分馏特征，解析大气 Hg 相态转化过程中的同位素非质量分馏 (尤其是偶数非质量分馏) 及其产生机理，将能够更好地理解大气 Hg 的地球化学循环过程及其环境效应。

---

总之，运用微观及宏观数学模型研究非传统同位素分馏机理及现象的应用还十分有限，数学模拟在同位素地球化学中的应用前景十分广阔，可以为深入研究同位素地球化学行为提供有力支撑。

## 参考文献

- Balistrieri L. S., Borrok D. M., Wanty R. B. and Ridley W. I. (2008) Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 311 – 328.
- Barling J. and Anbar A. (2004) Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth Planet. Sci. Lett.* 217, 315 – 329.
- Barron V. and Torrent J. (1996) Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *J. Colloid Interf. Sci.* 177, 407 – 410.
- Bergquist, B.A., Blum, J.D., 2007. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* 318 (5849):417–420.
- Biswas, A., Blum, J.D., Bergquist, B.A., Keeler, G.J., Xie, Z., 2008. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. *Environ. Sci. Technol.* 42 (22):8303–8309.
- Blum, J.D., Bergquist, B.A., 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2):353–359. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1236-9>.
- Blum, J.D., Sherman, L.S., Johnson, M.W., 2014. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42 (1):249–269. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124107>.
- Brunke, E.-G., Walters, C., Mkololo, T., Martin, L., Labuschagne, C., Silwana, B., Slemr, F., Weigelt, A., Ebinghaus, R., Somerset, V., 2016. Mercury in the atmosphere and in rainwater at Cape Point, South Africa. *Atmos. Environ.* 125:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.059>.
- Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1947, 13: 261—267.
- Benezeth P., Diakonov I. I., Pokrovski G. S., Dandurand J.-L., Schott J. and Khodakovskiy I. L. (1997) Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 2. Solubility of  $\alpha$ -GaOOH in acidic solutions from 150 to 250 C and hydrolysis constants of gallium (III) to 300 C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1345 – 1357.
- Berner R. A. (1997) The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO<sub>2</sub>. *Science* 276, 544 – 546.
- Burton J., Culkin F. and Riley J. (1959) The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 16, 151 – 180.
- Cai, H., Chen, J., 2016. Mass-independent fractionation of even mercury isotopes. *Sci. Bull.* 61 (2):116–124. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0968-8>.
- Celle-jeanton, H., Gonfiantini, R., Travi, Y., Sol, B., 2004. Oxygen-18 variations of rainwater during precipitation: application of the Rayleigh model to selected rainfalls in Southern France. *J. Hydrol.* 289 (1–4):165–177. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.11.017>.
- Chen, J., Hintelmann, H., Dimock, B., 2010. Chromatographic pre-concentration of Hg from dilute aqueous solutions for isotopic measurement by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (9):1402–1409.
- Chen, J., Hintelmann, H., Feng, X., Dimock, B., 2012. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 90 (0):33–46.
- Chen, J., Hintelmann, H., Zheng, W., Feng, X., Cai, H., Wang, Z., Yuan, S., Wang, Z., 2016. Isotopic evidence for distinct sources of mercury in lake waters and sediments. *Chem. Geol.* 426:33–44.
- Chandler D, Wolynes G P. Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, 74: 4078—4095.
- Clarke, A.D., Freitag, S., Simpson, R.M.C., Hudson, J.G., Howell, S.G., Brekhovskikh, V.L., Campos, T., Kapustin, V.N., Zhou, J., 2013. Free troposphere as a major source of CCN for the equatorial Pacific boundary layer: long-range transport and teleconnections. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (15):7511–7529. <https://doi.org/10.5194/acp-13-7511-2013>.
- Cornell R. M. and Schwertmann U. (2004) *The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. Wiley-VCH, p. 670.

- 
- Coplen, T.B., Neiman, P.J., White, A.B., Landwehr, J.M., Ralph, F.M., Dettinger, M.D., 2008. Extreme changes in stable hydrogen isotopes and precipitation characteristics in a landfalling Pacific storm. *Geophys. Res. Lett.* 35 (21):1–5. <https://doi.org/10.1029/2008GL035481>.
- Criss R. E. (1999) *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University Press, p. 264.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133 (3465):1702–1703.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16 (4):436–468.
- Das, R., Landing, W., Bizimis, M., Odom, L., Caffrey, J., 2015. Mass independent fractionation of mercury isotopes as source tracers in sediments. *Proc. Earth Planet. Sci.* 13:151–157.
- Demers, J.D., Blum, J.D., Zak, D.R., 2013. Mercury isotopes in a forested ecosystem: implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury cycle. *Glob. Biogeochem. Cycles* 27 (1):222–238. <https://doi.org/10.1002/gbc.20021>.
- Demers, J.D., Sherman, L.S., Blum, J.D., Marsik, F.J., Dvonch, J.T., 2015. Coupling atmospheric mercury isotope ratios and meteorology to identify sources of mercury impacting a coastal urban-industrial region near Pensacola, Florida, USA. *Glob. Biogeochem. Cycles* 29 (10):1689–1705.
- De Laeter J. R. (1972) The isotopic composition and elemental abundance of gallium in meteorites and in terrestrial samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 735 – 743.
- Delstanche S., Opfergelt S., Cardinal D., Elsass F., Andre´ L. and Delvaux B. (2009) Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 923 – 934.
- DePaolo D J. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 1039-1056.
- Donovan, P.M., Blum, J.D., Yee, D., Gehrke, G.E., Singer, M.B., 2013. An isotopic record of mercury in San Francisco Bay sediment. *Chem. Geol.* 349:87–98. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.017>.
- Doherty (2010) PEST. Model-independent parameter estimation. User Manual, 5th ed. Watermark Numerical Computing, Web: <http://www.pesthomepage.org>.
- Enrico, M., Le Roux, G., Maruszczak, N., Heimbürger, L.-E., Claustres, A., Fu, X., Sun, R., Sonke, J.E., 2016. Atmospheric mercury transfer to peat bogs dominated by gaseous elemental mercury dry deposition. *Environ. Sci. Technol.* 50 (5):2405–2412. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06058>.
- Enrico, M., Le Roux, G., Heimbürger, L.-E., Van Beek, P., Souhaut, M., Chmeleff, J., Sonke, J.E., 2017. Holocene atmospheric mercury levels reconstructed from peat bog mercury stable isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 51 (11):5899–5906. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05804>.
- EPA, U., 2002. Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. US Environmental Protection Agency Washington, DC.
- Fang, G.-C., Chang, C.-N., Wu, Y.-S., Yang, C.-J., Chang, S.-C., Yang, I.L., 2002. Suspended particulate variations and mass size distributions of incense burning at Tzu Yun Yen temple in Taiwan, Taichung. *Sci. Total Environ.* 299 (1–3):79–87. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00227-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00227-9).
- Felix, J.D., Elliott, E.M., Avery, G.B., Kieber, R.J., Mead, R.N., Willey, J.D., Mullaugh, K.M., 2015. Isotopic composition of nitrate in sequential hurricane Irene precipitation samples: implications for changing NO<sub>x</sub> sources. *Atmos. Environ.* 106 (0):191–195. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.075>.
- Feng, X., Foucher, D., Hintelmann, H., Yan, H., He, T., Qiu, G., 2010. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions. *Environ. Sci. Technol.* 44 (9):3363–3368.
- Feng, X., Bai, W., Shang, L., He, T., Qiu, G., Yan, H., 2011. Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China. *Appl. Geochem.* 26 (2):213–221. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.021>.
- Feng, X., Yin, R., Yu, B., Du, B., 2013. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China. *Chin. Sci. Bull.* 58 (2):249–255.
- Fu, X., Feng, X., Qiu, G., Shang, L., Zhang, H., 2011. Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China. *Atmos. Environ.* 45 (25):4205–4212.
- Fujii T., Moynier F., Blichert-Toft J. and Albare`de F. (2014) Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 140, 553 – 576.

- Gaillardet J., Dupre B., Louvat P. and Allegre C. (1999) Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159, 3 – 30.
- Gaillardet J., Viers J. and Dupre B. (2003) Trace elements in river waters. *Treatise Geochem.* 5, 225 – 272.
- Galy A. and France-Lanord C. (1999) Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chem. Geol.* 159, 31 – 60.
- Giang, A., Selin, N.E., 2015. Benefits of mercury controls for the United States. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 201514395. <https://doi.org/10.1073/pnas.1514395113>.
- Goldberg S. and Forster E. H. (1991) Boron sorption on calcareous soils and reference calcites. *Soil Sci.* 152, 304 – 310.
- Goldberg S., Lesch S. M. and Suarez D. L. (2000) Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1356 – 1363.
- Goldschmidt V. M. (1954) *Geochemistry*. LWW. Gottardi G., Burton J. and Culkin F. (1978) *Gallium. Handbook Geochemistry* 2, 3.
- Gratz, L.E., Keeler, G.J., Miller, E.K., 2009. Long-term relationships between mercury wet deposition and meteorology. *Atmos. Environ.* 43 (39):6218–6229. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.040>.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 44 (20):7764–7770.
- Gratz, L.E., Ambrose, J.L., Jaffe, D.A., Shah, V., Jaeglé, L., Stutz, J., Festa, J., Spolaor, M., Tsai, C., Selin, N.E., Song, S., Zhou, X., Weinheimer, A.J., Knapp, D.J., Montzka, D.D., Flocke, F.M., Campos, T.L., Apel, E., Hornbrook, R., Blake, N.J., Hall, S., Tyndall, G.S., Reeves, M., Stechman, D., Stell, M., 2015. Oxidation of mercury by bromine in the subtropical Pacific free troposphere. *Geophys. Res. Lett.* 42 (23):10,494–10,502. <https://doi.org/10.1002/2015GL066645>.
- Gray, J.E., Pribil, M.J., VanMetre, P.C., Borrok, D.M., Thapalia, A., 2013. Identification of contamination in a lake sediment core using Hg and Pb isotopic compositions, Lake Ballinger, Washington, USA. *Appl. Geochem.* 29:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.001>.
- Gray, J.E., VanMetre, P.C., Pribil, M.J., Horowitz, A.J., 2015. Tracing historical trends of Hg in the Mississippi River using Hg concentrations and Hg isotopic compositions in a lake sediment core, Lake Whittington, Mississippi, USA. *Chem. Geol.* 395:80–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.005>.
- Gupta A. K., Coelo D. and Adler P. M. (2007) Influence of the Stern layer on electrokinetic phenomena in porous media. *J. Colloid Interf. Sci.* 316, 140 – 159.
- Gussone N., Schmitt A. D., Heuser A., Wombacher F., Dietzel M., Tipper E. and Schiller M. (2016) *Calcium Stable Isotope Geochemistry*. Springer Ed., p. 260.
- Gustafsson J. P. (2012). Visual MINTEQ (v3.1). A Windows version of MINTEQA2. <http://vminteq.lwr.kth.se/>.
- Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (2006) On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of interface of metal hydroxides. *J. Colloid Interf. Sci.* 301, 1 – 18.
- Hilton R. G., Galy A., Hovius N., Horng M.-J. and Chen H. (2011) Efficient transport of fossil organic carbon to the ocean by steep mountain rivers: an orogenic carbon sequestration mechanism. *Geology* 39, 71 – 74.
- Hindshaw R. S., Reynolds B. C., Wiederhold J. G., Kretzschmar R. and Bourdon B. (2011) Calcium isotopes in a proglacial weathering environment: Damma glacier, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 106 – 118.
- Huang, J., Kang, S., Zhang, Q., Yan, H., Guo, J., Jenkins, M.G., Zhang, G., Wang, K., 2012. Wet deposition of mercury at a remote site in the Tibetan Plateau: concentrations, speciation, and fluxes. *Atmos. Environ.* 62 (0):540–550. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.003>.
- Huang, J., Kang, S., Wang, S., Wang, L., Zhang, Q., Guo, J., Wang, K., Zhang, G., Tripathi, L., 2013. Wet deposition of mercury at Lhasa, the capital city of Tibet. *Sci. Total Environ.* 447 (0):123–132.
- Huang, Q., Liu, Y., Chen, J., Feng, X., Huang, W., Yuan, S., Cai, H., Fu, X., 2015. An improved dual-stage protocol to pre-concentrate mercury from airborne particles for precise isotopic measurement. *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (4):957–966. <https://doi.org/10.1039/c4ja00438h>.
- Hydes D. (1979) Aluminum in seawater: control by inorganic processes. *Science* 205, 1260 – 1262.

- 
- Hydes D. (1983) Distribution of aluminium in waters of the North East Atlantic 25 N to 35 N. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 967 – 973.
- Hydes D. and Liss P. (1977) The behaviour of dissolved aluminium in estuarine and coastal waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 5, 755 – 769.
- Jaffe, D., Prestbo, E., Swartzendruber, P., Weiss-Penzias, P., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S., Kajii, Y., 2005. Export of atmospheric mercury from Asia. *Atmos. Environ.* 39 (17). <http://doi.org/3029-3038>.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.030>.
- Jetter, J.J., Guo, Z., McBrien, J.A., Flynn, M.R., 2002. Characterization of emissions from burning incense. *Sci. Total Environ.* 295 (1–3):51–67. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00043-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00043-8).
- Kato C., Moynier F., Foriel J., Teng F.-Z. and Puchtel I. S. (2017) The gallium isotopic composition of the bulk silicate Earth. *Chem. Geol.* 448, 164 – 172.
- Keil, A., Berking, J., Mügler, I., Schütt, B., Schwalb, A., Steeb, P., 2010. Hydrological and geomorphological basin and catchment characteristics of Lake Nam Co, South-Central Tibet. *Quat. Int.* 218 (1–2):118–130. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2009.02.022>.
- Koster van Groos, P.G., Esser, B.K., Williams, R.W., Hunt, J.R., 2013. Isotope effect of mercury diffusion in air. *Environ. Sci. Technol.* 48 (1):227–233. <https://doi.org/10.1021/es4033666>.
- Landing, W.M., Caffrey, J.M., Nolek, S.D., Gosnell, K.J., Parker, W.C., 2010. Atmospheric wet deposition of mercury and other trace elements in Pensacola, Florida. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (10):4867–4877. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4867-2010>.
- Landis, M.S., Ryan, J.V., ter Schure, A.F.H., Laudal, D., 2014. Behavior of mercury emissions from a commercial coal-fired power plant: the relationship between stack speciation and near-field plume measurements. *Environ. Sci. Technol.* 48 (22):13540–13548. <https://doi.org/10.1021/es500783t>.
- Lemarchand E., Schott J. and Gaillardet J. (2005) Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3519 – 3533.
- Lemarchand E., Schott J. and Gaillardet J. (2007) How surface complexes impact boron isotope fractionation: evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 260, 277 – 296.
- Lemarchand D., Wasserburg G T, Papanastassiou D A. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 4665—4678.
- Lovgren L., Sjöberg S. and Schindler P. W. (1990) Acid/base reactions and Al (III) complexation at the surface of goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1301 – 1306.
- Lumsdon D. O. and Evans L. J. (1994) Surface complexation model parameters for goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *J. Colloid Interf. Sci.* 164, 119 – 125.
- Li, J., Tao, T., Pang, Z., Tan, M., Kong, Y., Duan, W., Zhang, Y., 2015. Identification of different moisture sources through isotopic monitoring during a storm event. *J. Hydrometeorol.* 16 (4):1918–1927. <https://doi.org/10.1175/JHM-D-15-0005.1>.
- Lin, H., Yuan, D., Lu, B., Huang, S., Sun, L., Zhang, F., Gao, Y., 2015. Isotopic composition analysis of dissolved mercury in seawater with purge and trap preconcentration and a modified Hg introduction device for MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2):353–359. <https://doi.org/10.1039/c4ja00242c>.
- Liu, J., Feng, X., Yin, R., Zhu, W., Li, Z., 2011. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China. *Chem. Geol.* 287 (1–2):81–89.
- Liu, N., Qiu, G., Landis, M.S., Feng, X., Fu, X., Shang, L., 2011. Atmospheric mercury species measured in Guiyang, Guizhou province, southwest China. *Atmos. Res.* 100 (1): 93–102.
- Liu Y. Theory and computational methods of non-traditional stable isotope fractionation. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 001-028.
- Liu Q, Tossell J A, Liu Y. On the proper use of the Bigeleisen-Mayer equation and corrections to it in the calculation of isotopic fractionation equilibrium constants[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 6965—6983.
- Lynam, M.M., Dvonch, J.T., Hall, N.L., Morishita, M., Barres, J.A., 2014. Spatial patterns in wet and dry deposition of atmospheric mercury and trace elements in central Illinois, USA. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (6):4032–4043. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2011-4>.



- 
- Martell A. E. and Hancock R. D. (2013) Metal complexes in aqueous solutions. Springer Science & Business Media.
- Martin F., Ildefonse P., Hazemann J., Mathe P., Noack Y., Grauby O., Beziat D. and De Parseval P. (1997) Gallium crystal chemistry in synthetic goethites. *Le Journal de Physique IV* 7,C2-821-C822-822.
- Mason T. F., Weiss D. J., Horstwood M., Parrish R. R., Russell S. S., Mullane E. and Coles B. J. (2004) High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. Correcting for mass discrimination effects. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 19, 218 – 226.
- Marumoto, K., Matsuyama, A., 2014. Mercury speciation in wet deposition samples collected from a coastal area of Minamata Bay. *Atmos. Environ.* 86:220–227.
- Measures C. and Edmond J. (1988) Aluminium as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean. *J. Geophys. Res. Oceans* 93, 591 – 595.
- Miller M. F. Isotopic fractionation and the quantification of O-17 anomalies in the oxygen three-isotope system: An appraisal and geochemical significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 1881—1889.
- Munksgaard, N.C., Wurster, C.M., Bass, A., Bird, M.I., 2012. Extreme short-term stable isotope variability revealed by continuous rainwater analysis. *Hydrol. Process.* 26 (23):3630–3634.
- Nair, U.S., Wu, Y., Holmes, C.D., Ter Schure, A., Kallos, G., Walters, J.T., 2013. Cloud-resolving simulations of mercury scavenging and deposition in thunderstorms. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (19):10143–10157. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10143-2013>.
- Nilsson N., Lovgren L. and Sjöberg S. (1992) Phosphate complexation at the surface of goethite. *Chem. Spec. Bioavailab.* 4, 121 – 130.
- Nzihou, A., Stanmore, B., 2013. The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—a brief review. *J. Hazard. Mater.* 256–257:56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.050>.
- Obrist, D., Moosmüller, H., Schürmann, R., Chen, L.W.A., Kreidenweis, S.M., 2008. Particulate-phase and gaseous elemental mercury emissions during biomass combustion: controlling factors and correlation with particulate matter emissions. *Environ. Sci. Technol.* 42 (3):721–727. <https://doi.org/10.1021/es071279n>.
- Obrist, D., Agnan, Y., Jiskra, M., Olson, C.L., Colegrove, D.P., Hueber, J., Moore, C.W., Sonke, J.E., Helmig, D., 2017. Tundra uptake of atmospheric elemental mercury drives Arctic mercury pollution. *Nature* 547 (7662):201–204. <https://doi.org/10.1038/nature22997>.
- Oelze M., von Blanckenburg F., Hoellen D., Dietzel M. and Bouchez J. (2014) Si stable isotope fractionation during adsorption and the competition between kinetic and equilibrium isotope fractionation: implications for weathering systems. *Chem. Geol.* 380, 161 – 171.
- Ogawa Y., Ishiyama D., Shikazono N., Iwane K., Kajiwara M. and Tsuchiya N. (2012) The role of hydrous ferric oxide precipitation in the fractionation of arsenic, gallium, and indium during the neutralization of acidic hot spring water by river water in the Tama River watershed, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta* 86, 367 – 383.
- Opfergelt S., Georg R. B., Delvaux B., Cabidoche Y. M., Burton K. W. and Halliday A. N. (2012) Mechanisms of magnesium isotope fractionation in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe. *Earth Planet. Sci. Lett.* 341, 176 – 185.
- Orians K. J. and Bruland K. W. (1988) The marine geochemistry of dissolved gallium: a comparison with dissolved aluminum. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2955 – 2962.
- Pearson R. (1963) Soft and hard acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* 12, 3538 – 3546.
- Persson P., Zivkovic K. and Sjöberg S. (2006) Quantitative adsorption and local structures of Gallium (III) at the water/alpha-FeOOH interface. *Langmuir* 22, 2096 – 2104.
- Pivovarov S. (1997) Surface structure and site density of the oxidesolution interface. *J. Colloid Interf. Sci.* 196, 321 – 323.
- Pokrovski G. S., Schott J., Hazemann J.-L., Farges F. and Pokrovsky O. S. (2002) An X-ray absorption fine structure and nuclear magnetic resonance spectroscopy study of gallium
- Pokrovsky O. S. and Schott J. (2002) Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environ. Sci. Technol.* 36, 426 – 432.



- 
- Pokrovsky O. S., Schott J. and Thomas F. (1999) Processes at the magnesium-bearing carbonate/solution interface. 1. A surface speciation model of magnesite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63,863 – 880.
- Pokrovsky O. S., Pokrovski G. and Schott J. (2004) Gallium (III) adsorption on carbonates and oxides: X-ray absorption fine structure spectroscopy study and surface complexation modeling. *J. Colloid Interf. Sci.* 279, 314 – 325.
- Pokrovsky O. S., Pokrovski G., Schott J. and Galy A. (2006) Experimental study of germanium adsorption on goethite and germanium coprecipitation with iron hydroxide: X-ray absorption fine structure and macroscopic characterization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3325 – 3341.
- Pokrovsky O. S., Mielczarski J. A., Barres O. and Schott J. (2000) Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir* 16, 2677 – 2688.
- Pokrovsky O. S., Viers J., Shirokova L., Shevchenko V., Filipov A. and Dupre´ B. (2010) Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chem. Geol.* 273, 136 – 149.
- Pokrovsky O. S., Galy A., Schott J., Pokrovski G. S. and Mantoura S. (2014) Germanium isotope fractionation during Ge adsorption on goethite and its coprecipitation with Fe oxy(hydr) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 138 – 149.
- Poissant, L., Pilote, M., 1998. Mercury concentrations in single event precipitation in southern Québec. *Sci. Total Environ.* 213 (1–3):65–72. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00076-X).
- Rayleigh L. (1902) On the distillation of binary mixtures. *Phil. Mag. Sci.* 6(4), 521 – 537.
- Rolison, J.M., Landing, W.M., Luke, W., Cohen, M., Salters, V.J.M., 2013. Isotopic composition of species-specific atmospheric Hg in a coastal environment. *Chem. Geol.* 336 (0):37–49.
- Rouxel O., Sholkovitz E., Charette M. and Edwards K. J. (2008) Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3413 – 3430.
- Sanei, H., Outridge, P.M., Goodarzi, F., Wang, F., Armstrong, D., Warren, K., Fishback, L., 2010. Wet deposition mercury fluxes in the Canadian sub-Arctic and southern Alberta, measured using an automated precipitation collector adapted to cold regions. *Atmos. Environ.* 44 (13):1672–1681.
- Schauble E. A. (2004) Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. Geochem.* 55, 65 – 111.
- Schott J., Mavromatis V., Fujii T., Pearce C. R. and Oelkers E. H. (2016) The control of carbonate mineral Mg isotope composition by aqueous speciation: theoretical and experimental modeling. *Chem. Geol.* 445, 120 – 134.
- Shiller A. M. (1988) Enrichment of dissolved gallium relative to aluminum in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1879 – 1882.
- Shiller A. M. and Frilot D. M. (1996) The geochemistry of gallium relative to aluminum in Californian streams. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1323 – 1328.
- Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury—an overview. *Atmos. Environ.* 32(5):809–822. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8).
- Seo, Y.S., Han, Y.J., Choi, H.D., Holsen, T.M., Yi, S.M., 2012. Characteristics of total mercury(TM) wet deposition: scavenging of atmospheric mercury species. *Atmos. Environ.* 49:69–76.
- Shen, H., Tsai, C.-M., Yuan, C.-S., Jen, Y.-H., Ie, I.-R., 2017. How incense and joss paper burning during the worship activities influences ambient mercury concentrations in indoor and outdoor environments of an Asian temple? *Chemosphere* 167:530–540. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.159>.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Keeler, G.J., Demers, J.D., Dvonch, J.T., 2012. Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 46 (1):382–390.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Dvonch, J.T., Gratz, L.E., Landis, M.S., 2015. The use of Pb, Sr, and Hg isotopes in Great Lakes precipitation as a tool for pollution source attribution. *Sci. Total Environ.* 502 (0):362–374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.034>.
- Sun, R., Sonke, J.E., Heimbürger, L.-E., Belkin, H.E., Liu, G., Shome, D., Cukrowska, E., Lioussé, C., Pokrovsky, O.S., Streets, D.G., 2014. Mercury stable isotope signatures of world coal deposits and historical coal combustion emissions. *Environ. Sci. Technol.* 48 (13):7660–7668. <https://doi.org/10.1021/es501208a>.

- 
- Sun, R., Streets, D.G., Horowitz, H.M., Amos, H.M., Liu, G., Perrot, V., Toutain, J.-P., Hintelmann, H., Sunderland, E.M., Sonke, J.E., 2016. Historical (1850–2010) mercury stable isotope inventory from anthropogenic sources to the atmosphere. *Elem. Sci. Anthropocene* 4 (1), 000091.
- Tagirov B. and Schott J. (2001) Aluminum speciation in crustal fluids revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3965 – 3992.
- Tamura H., Mita K., Tanaka A. and Makoto I. (2001) Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 243, 202 – 207.
- Teng F. Z., Li W. Y., Rudnick R. L. and Gardner L. R. (2010) Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 300, 63 – 71.
- Tipper E. T., Bickle M. J., Galy A., West A. J., Pomie's C. and Chapman H. J. (2006) The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2737 – 2754.
- Tong, Y., Eichhorst, T., Olson, M.R., Rutter, A.P., Shafer, M.M., Wang, X., Schauer, J.J., 2014. Comparison of heterogeneous photolytic reduction of Hg(II) in the coal fly ashes and synthetic aerosols. *Atmos. Res.* 138:324–329. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.11.015>.
- Tsui, M.T.K., Blum, J.D., Kwon, S.Y., Finlay, J.C., Balogh, S.J., Nollet, Y.H., 2012. Sources and transfers of methylmercury in adjacent river and forest food webs. *Environ. Sci. Technol.* 46 (20): 10957 – 10964. <https://doi.org/10.1021/es3019836>.
- Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *Journal of Chemical Society(London)*, 1947: 562—581.
- Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W. and Wersin P. (1993) A surface speciation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3505 – 3518.
- Vance D., Teagle D. A. and Foster G. L. (2009) Variable Quaternary chemical weathering fluxes and imbalances in marine geochemical budgets. *Nature* 458, 493 – 496.
- Walters, D.M., Raikow, D.F., Hammerschmidt, C.R., Mehling, M.G., Kovach, A., Oris, J.T., 2015. Methylmercury bioaccumulation in stream food webs declines with increasing primary production. *Environ. Sci. Technol.* 49 (13):7762–7769. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00911>.
- Wang, B., Lee, S.C., Ho, K.F., Kang, Y.M., 2007. Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in temples, Hong Kong. *Sci. Total Environ.* 377 (1):52–60.
- Wang, F., Wang, S., Zhang, L., Yang, H., Wu, Q., Hao, J., 2014. Mercury enrichment and its effects on atmospheric emissions in cement plants of China. *Atmos. Environ.* 92 (0):421–428.
- Wang, X., Zhang, H., Lin, C.-J., Fu, X., Zhang, Y., Feng, X., 2015. Transboundary transport and deposition of Hg emission from springtime biomass burning in the Indo-China Peninsula. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120 (18):9758–9771. <https://doi.org/10.1002/2015JD023525>.
- Wang, Z., Chen, J., Feng, X., Hintelmann, H., Yuan, S., Cai, H., Huang, Q., Wang, S., Wang, F., 2015. Mass-dependent and mass-independent fractionation of mercury isotopes in precipitation from Guiyang, SW China. *Compt. Rendus Geosci.* 347 (7–8):358–367. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.02.006>.
- Watson E. B., Liang Y. A simple model for sector zoning in slowly grown crystals: Implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80: 1179—1187.
- Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217 – 1232.
- Weiss-Penzias, P., Gustin, M.S., Lyman, S.N., 2009. Observations of speciated atmospheric mercury at three sites in Nevada: evidence for a free tropospheric source of reactive gaseous mercury. *J. Geophys. Res. Atmos.* 114 (D14), D14302. <https://doi.org/10.1029/2008JD011607>.
- White, E.M., Keeler, G.J., Landis, M.S., 2009. Spatial variability of mercury wet deposition in Eastern Ohio: summertime meteorological case study analysis of local source influences. *Environ. Sci. Technol.* 43 (13):4946–4953. <https://doi.org/10.1021/es803214h>.
- White, E.M., Landis, M.S., Keeler, G.J., Barres, J.A., 2013. Investigation of mercury wet deposition physicochemistry in the Ohio River Valley through automated sequential sampling. *Sci. Total Environ.* 448:107–119. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.046>.

- 
- Wiederhold, J.G., Cramer, C.J., Daniel, K., Infante, I., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2010. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg(II) species and thiolbound Hg. *Environ. Sci. Technol.* 44 (11):4191–4197. <https://doi.org/10.1021/es100205t>.
- Wood S. A. and Samson I. M. (2006) The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol. Rev.* 28,57 – 102.
- Yin, R., Feng, X., Meng, B., 2013. Stablemercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan Mercury Mining District, SW China. *Environ. Sci. Technol.* 47(5):2238–2245.
- Yin, R., Feng, X., Chen, J., 2014. Mercury stable isotopic compositions in coals from major coal producing fields in china and their geochemical and environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* 48 (10):5565–5574. <https://doi.org/10.1021/es500322n>.
- 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: 1095–1104
- Yu, B., Fu, X., Yin, R., Zhang, H., Wang, X., Lin, C.-J., Wu, C., Zhang, Y., He, N., Fu, P., Wang, Z., Shang, L., Sommar, J., Sonke, J.E., Maurice, L., Guinot, B., Feng, X., 2016. Isotopic composition of atmospheric mercury in China: new evidence for source and transformation processes in air and in vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 50 (17):9262–9269. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01782>.
- Yang L. and Meija J. (2010) Resolving the germanium atomic weight disparity using multicollector ICPMS. *Anal. Chem.* 82,4188 – 4193.
- Yuan, S., Zhang, Y., Chen, J., Kang, S., Zhang, J., Feng, X., Cai, H., Wang, Z., Wang, Z., Huang, Q., 2015. Large variation of mercury isotope composition during a single precipitation event at Lhasa City, Tibetan Plateau, China. *Proc. Earth Planet. Sci.* 13:282–286. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.066>.
- Yuan W., Chen J. B., Birck J.-L., Yin Z. Y., Yuan S. L., Cai H. M., Wang Z. W., Huang Q. and Wang Z. H. (2016) Precise analysis of gallium isotopic composition by MC-ICP-MS. *Anal. Chem.* 88, 9606 – 9613.
- Zhang, G., Zhou, L., Zheng, X., Huang, W., Wang, Y., Qian, P., 2010. Spatio-temporal distribution law of mercury in wet deposition and its influencing factors in summer of Shanghai. *Environ. Sci. Technol.* 33 (7):7–11,60. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-6504.2010.07.002>.
- Zhang T., Zhou L., Yang L., Wang Q., Feng L.-P. and Liu Y.-S. (2016) High precision measurements of gallium isotopic compositions in geological materials by MC-ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 31, 1673 – 1679.
- Zhang, H., Fu, X.W., Lin, C.J., Wang, X., Feng, X.B., 2015. Observation and analysis of speciated atmospheric mercury in Shangri-La, Tibetan Plateau, China. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (2):653–665.
- Zheng, W., Hintelmann, H., 2009. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (22):6704–6715.
- Zheng, W., Hintelmann, H., 2010. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds. *J. Phys. Chem. A* 114 (12):4246–4253.
- Zhou, J., Feng, X., Liu, H., Zhang, H., Fu, X., Bao, Z., Wang, X., Zhang, Y., 2013. Examination of total mercury inputs by precipitation and litterfall in a remote upland forest of Southwestern China. *Atmos. Environ.* 81:364–372. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.010>.



---

## 作者简介及博士后期间发表学术论文与科研成果

### 作者简介:

1. 刘玉洁, 女, 汉族, 1988年1月6日出生于山东省临沂市。
2. 2006/09 - 2008/07, 法国西布列塔尼大学, 应用数学, 本科
3. 2008/09 - 2010/07, 法国巴黎第六大学, 应用数学, 硕士, 导师: Edwige Godlewski
4. 2010/10 - 2014/01, 法国马赛大学, 应用数学, 博士, 导师: Jean-Marc Hérard
5. 2013/10 - 2015/03, 法国圣埃蒂安国立矿业学院, 博士后,
6. 2016/05 - 2019年5月, 中国科学院地球化学研究所, 博士后(在职)

### 学术论文发表情况:

1. Wei Yuan, Giuseppe D. Saldi, JiuBin Chen, Marino Vetuschi Zuccolini, Jean-Louis Birck, **Yujie Liu**, Jacques Schott, Gallium isotope fractionation during Ga adsorption on calcite and goethite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223 (2018): 350 - 363.
2. S.-L. Yuan, J.-B. Chen\*, H.-M. Cai, W. Yuan, Z.-W. Wang, Q. Huang, **Y.-J. Liu**, X.-Y. Wu, (2018) Sequential samples reveal significant variation of mercury isotope ratios during single rainfall events, *Science of the Total Environment*, 624, 133-144.
3. Julien Bruchon, **Liu Yujie\***, Moulin Nicolas, Finite element setting for fluid flow simulations with natural enforcement of the triple junction equilibrium, *Computers & Fluids*, 2018, (171): 103-121.
4. **Liu Yujie**, Moulin Nicolas\*, Bruchon Julien, Liotier Pierre-Jacques, Drapier Sylvain, Towards void formation and permeability predictions in LCM processes: A computational bifluid-solid mechanics framework dealing with capillarity and wetting issues, *Comptes Rendus Mecanique*, 2016, 344(4-5): 236-250.
5. Crouzet Fabien, Daude Frédéric, Galon Pascal, Hérard Jean-Marc\*, Hurisse Olivier, **Liu Yujie**, Validation of a two-fluid model on unsteady liquid-vapor water flows, *Computers & Fluids*, 2015, 119:131-142.
6. Crouzet Fabien, Daude Frédéric, Galon Pascal, Helluy Philippe, Hérard Jean-Marc\*, Hurisse Olivier, **LIU Yujie**, Approximate solutions of the Baer-Nunziato model, *ESAIM:ProcS*, 2013, 40: 63-82.

---

## 致谢

首先要感谢的是我的合作导师陈玖斌研究员，在博士后期间，陈老师在学术研究上给予细致的指导和耐心的教诲，并提供了优越的研究条件和资源。陈老师对学科领域高瞻远瞩的见解使我受益匪浅，踏实的求学精神、务实创新的钻研精神将永远激励我在以后的工作中不断追求、进取。在此致以最诚挚的敬意和衷心的感谢！

衷心感谢王一娜老师一直以来的关心与帮助。

感谢课题组成员刘玉龙、袁玮、袁胜柳、蔡虹明在工作和生活中给予的无私帮助和充分理解。

感谢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的领导和老师们给予的帮助和支持。

深深感谢多年以来一直默默关心和支持我的家人。

作者：刘玉洁  
2019年5月