

## Hg 稳定同位素地球化学研究进展

王柱红<sup>1,2</sup>, 陈玖斌<sup>1\*</sup>, 冯新斌<sup>1</sup>, 蔡虹明<sup>1,2</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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:**近年来汞(Hg)稳定同位素研究进展显著。Hg具有七种稳定同位素。以往研究不但报道了Hg同位素质量分馏,也报道了Hg同位素非质量分馏,使Hg成为目前唯一在自然界中具有同位素非质量分馏的重金属元素。本文阐述了Hg同位素的研究背景,总结了Hg同位素分析方法和引起Hg同位素分馏的生物化学过程,介绍了地球各圈层样品中Hg同位素组成的国内外最新研究现状。而最新发现的大气降雨中异常的、呈季节性变化的偶数Hg同位素非质量分馏( $\Delta^{200}\text{Hg}$ ),更开辟了Hg同位素研究的新领域。不同于奇数Hg同位素非质量分馏,偶数Hg同位素非质量分馏还未经任何实验验证,其分馏机理也完全不清楚,亟待深入研究。Hg可能的“三维”同位素体系(质量分馏、奇数以及偶数Hg同位素非质量分馏)的研究和应用将有希望为进一步认识Hg环境过程、生物累积、大尺度迁移以及全球性的生物地球化学循环提供更加丰富的信息,具有重要的科学意义。

**关键词:**Hg 稳定同位素;质量分馏;奇数同位素非质量分馏;偶数同位素非质量分馏;环境地球化学

**中图分类号:**P597+.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9250(2012)04-0599-12

Hg是唯一能以气态单质在大气中长距离传输的重金属元素,Hg污染给人类健康和环境都带来很大风险<sup>[1]</sup>。大气中的Hg主要有三种形态:气态零价Hg( $\text{Hg}^0$ ),二价活性气态Hg(RGM)以及吸附在颗粒物上的Hg( $\text{Hg}_p$ )<sup>[2]</sup>,其中以气态零价Hg( $\text{Hg}^0$ )为主,含量高达90%以上<sup>[3]</sup>。Hg通过人为或自然释放进入大气之后<sup>[1,2,4]</sup>,将发生一系列的物理、化学、光化学反应并相互转化。全球地表大气Hg的平均浓度约为1.6 ng/m<sup>3</sup>。 $\text{Hg}^0$ 可在大气中滞留约0.5~1 a并在全球大气中均匀混合<sup>[1]</sup>。全球海洋总Hg浓度近似为1.5 pmol/L<sup>[5]</sup>。据估算,总陆地释放源为1700 Mg/a,来自有机质的附加释放源为600 Mg/a。Lindberg等<sup>[6]</sup>估算全球植物释放的汞在1400~3200 Mg/a之间,Selin等<sup>[1]</sup>以分析偏远湖泊沉积物岩芯现在和工业化前的Hg沉降比例为基础,估算现在的汞沉积比工业化前的汞沉积量大3~5倍。Pacyna等<sup>[7]</sup>报道了2000年全球人为Hg排放总量是2200 Mg/a。煤燃烧是主要的人为Hg排放源,其对总人为源的贡献高达三分之

二<sup>[8]</sup>。汞的全球循环通量见图1,由于以往的Hg地球化学研究主要局限于浓度检测,对许多生物化学过程中的Hg迁移转化的认识还不够清楚,其所估算的通量也有很大的不确定性,因此需要建立新方法进行深入的研究。

汞同位素研究为进一步认知Hg全球生物化学循环提供了新的手段。Hg有7种稳定同位素,<sup>196</sup>Hg(0.15%)、<sup>198</sup>Hg(9.97%)、<sup>199</sup>Hg(16.87%)、<sup>200</sup>Hg(23.10%)、<sup>201</sup>Hg(13.18%)、<sup>202</sup>Hg(29.86%)、<sup>204</sup>Hg(6.87%)<sup>[9]</sup>。目前,自然样品及室内实验研究报道了Hg同位素质量分馏,也有研究报道了Hg同位素的非质量分馏,主要是奇数汞同位素非质量分馏(<sup>199</sup>Hg和<sup>201</sup>Hg)<sup>[8,10-18]</sup>。这些研究表明Hg“二维”同位素体系在示踪Hg污染源及其生物地球化学过程方面具有重要意义<sup>[8,16,17,19-21]</sup>。Sherman等<sup>[8]</sup>首次运用Hg稳定同位素比值来研究燃煤排放源附近的Hg沉降。Blum等<sup>[17]</sup>提出两种奇数Hg同位素非质量分馏之间的相关关系可用于区分不同光化学反应过程,并指出该方法可用于示踪自然界中特

收稿日期:2012-06-21;改回日期:2012-08-26

基金项目:中国科学院百人计划,加拿大安全省博士后奖学金

第一作者简介:王柱红(1983-),女,博士研究生,从事非传统稳定同位素(Hg,Zn,Cu,Fe等)的环境地球化学研究。E-mail: cindywzh@163.com.

\* 通讯作者:陈玖斌,男,研究员,从事非传统稳定同位素(Hg,Zn,Cu,Fe等)的环境地球化学研究。E-mail: chenjiubin@vip.gyig.ac.cn.

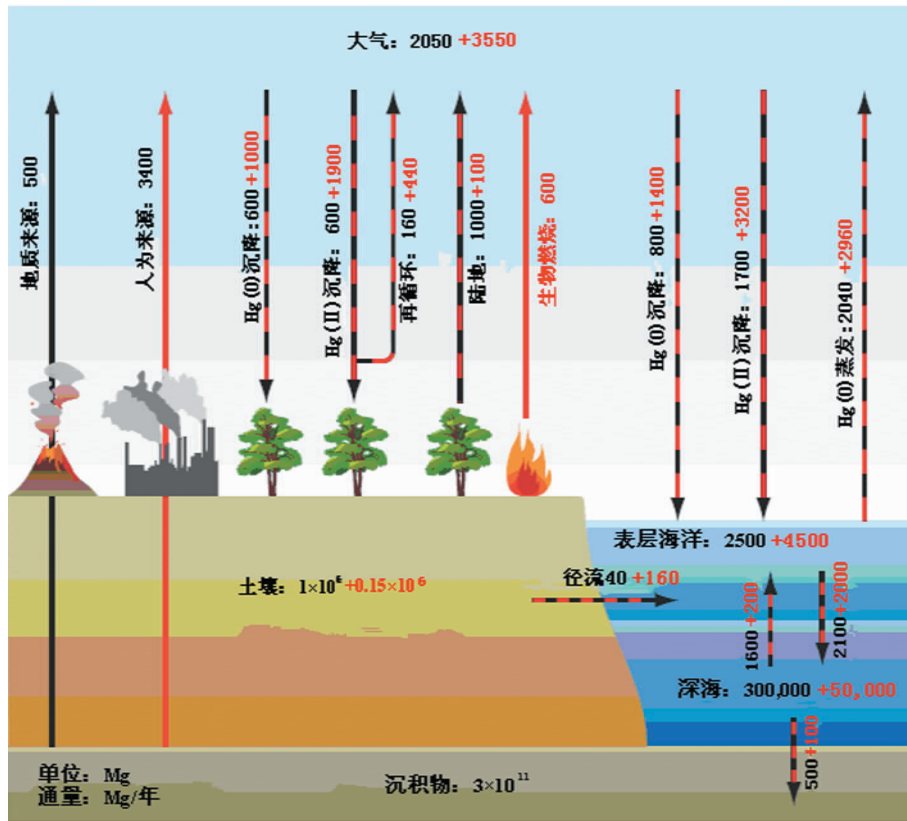


图1 全球 Hg 循环通量<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Global biogeochemical cycle of mercury<sup>[1]</sup>

殊的化学反应过程。Sonke<sup>[22]</sup> 提出气溶胶 Hg 和陆地 Hg 非质量分馏具有潜在的重要性,其各自蕴含着特有的影响因素。虽然 Hg 同位素已经在地球化学研究中显示出重要的应用前景和意义,但 Hg 同位素研究仍处于起步阶段,不同端元的同位素组成、不同反应过程的同位素分馏还不清楚,仍需深入研究。如苔藓、泥炭和湖泊沉积物作为大气 Hg 沉降的受体,可能直接反映沉降 Hg 的非质量分馏特征,提供的信息可用来量化陆地再释放 Hg 的通量<sup>[22]</sup>。然而,目前对这部分 Hg 通量还缺乏了解。苔藓本应代表大气组成,但许多大气实际检测结果却与苔藓中检测结果相反<sup>[3, 8, 18, 23, 24]</sup>。另外,大气、海洋、深层地幔及天体陨石的 Hg 同位素组成几乎还是未知数。

质量分馏即质量依赖分馏,是指同位素的分馏与同位素之间的质量差异成正比,这种分馏现象存在于大部分的平衡分馏和动力学分馏过程中。非质量分馏是指同位素的分馏与同位素之间的质量差异不成正比关系,这种分馏现象一般发生于特殊的光化学过程中,如光致氧化作用、光致还原作用等。

Hg 同位素质量分馏通常用  $\delta^{xxx}Hg$  来表示。为

了进行数据间相互比较,采用 NIST SRM 3133 Hg 作为参照标准<sup>[17]</sup>。 $\delta^{xxx}Hg$  具体计算公式为:

$$\delta^{xxx}Hg(\text{‰}) = \left[ \left( \frac{({}^{xxx}Hg/{}^{198}Hg)_{\text{sample}}}{({}^{xxx}Hg/{}^{198}Hg)_{\text{NISTSRM3133}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

‘xxx’代表除<sup>198</sup>Hg 以外的 Hg 同位素。 $\delta > 0$  表明样品相对标准富集重同位素; $\delta < 0$  表明样品相对标准亏损重同位素; $\delta = 0$  表明样品与标准同位素比值相同。

Hg 既有奇数又有偶数同位素非质量分馏,指的是实际测得的同位素值与基于理论质量分馏定律计算出的值的偏差,计算公式如下<sup>[16]</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta^{199}Hg &= \delta^{199}Hg - (\delta^{202}Hg \times 0.2520) \\ \Delta^{200}Hg &= \delta^{200}Hg - (\delta^{202}Hg \times 0.5024) \\ \Delta^{201}Hg &= \delta^{201}Hg - (\delta^{202}Hg \times 0.7520) \end{aligned}$$

## 1 Hg 同位素分析方法

### 1.1 样品前处理

#### 1.1.1 低浓度样品预富集

由于一些天然样品的 Hg 浓度往往较低,需要大量的样品才能满足汞同位素比值测量要求(40

ng), 研究较为困难<sup>[25]</sup>, 因此需要对这些样品进行预浓缩, 然后分析 Hg 同位素比值。Malinovsky 等<sup>[26]</sup>采用强碱性 Dowex1-X8 阴离子交换树脂来进行离子交换分离, 并成功应用此方法分析了高汞含量的固体样品的同位素比值。但是, 采用这种离子交换分离方法, 需添加大量的酸对样品进行预处理, 难以应用于低汞浓度的天然水样品。Chen 等<sup>[25]</sup>采用一种新的汞浓缩提纯方法以满足低汞浓度水溶液样品中汞同位素比值测量, 这是 Hg 预浓缩方法的一大突破。为了降低 pH 值从而尽量减少酸对 Hg 回收率的影响, 该方法采用 AG 1×4 离子交换树脂, 将平衡树脂和去除杂质所用盐酸的浓度降至 0.1 mol/L。由于硝酸溶液的分配系数小于盐酸, 因此选择含半胱氨酸的硝酸作为 Hg 的洗脱液。该方法通过分析不同浓度的合成样品和天然样品, 并通过评估汞回收率和溶解有机络合物对汞同位素值重现性的影响进行验证。研究显示, 该方法回收率高, 具有较好的重现性和测量精度, 完全适用于天然淡水 Hg 的浓缩提纯, 有利于促进天然水环境中 Hg 的迁移转化过程研究及其毒理学研究。

### 1.1.2 固体和有机样品前处理

除少量天然水样品和液态试剂外, 绝大部分样品为岩石、沉积物、气溶胶、动植物等固体样品。然而, 只有少数固体样品可应用 XRD 和 SEM 进行矿物组成及形态分析, 而绝大部分 ICP-MS、HPLC、MC-ICP-MS、CVAFS 等仪器都为液体进样。因此, 固体样品必须消解成液态进行检测。

固体样品消解主要有干法消解和湿法消解两种。固体样品干法消解, 主要是固体样品和固体化学粉末在高温下的热碱熔融, 原理是粉末样品(主要为硅酸盐)与盐或碱高温熔融后产生可溶性硅酸盐(硅酸钠、硅酸钾等)和金属化合物, 残留物经稀酸处理后金属可溶于溶液。固体样品湿法消解是将固体样品在液态溶液(酸、氧化剂、有机溶剂等)中消解。因为 Hg 具有易挥发的特性, 在消解过程中要尽量避免 Hg 丢失, 同时也要注意避免生成新的难溶沉淀物, 如  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  等, 因此主要对样品进行湿法酸消解。使用该方法要尽量准确控制所添加的酸量, 不能使酸明显过量, 否则易形成难容或微溶物, 干扰化学前处理和检测。有机固体样品也主要进行液态(强酸+强氧化剂)消解, 所用酸为  $\text{HNO}_3$  (100~120℃)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HClO}_4$  (200℃)、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4 +$

$\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HBrO}_3$  等。

### 1.2 Hg 同位素分析方法

Aston<sup>[27]</sup>于1919年发现了 Hg 同位素。自20世纪初, Brönsted 等<sup>[28]</sup>研究人员先后采用比重法、中子活化(NAA)、气体质谱仪、Q-ICP-MS、ICP-TOF-MS 及 Single-collector ICP-MS 等技术测定汞的同位素组成。然而, 由于自然样品汞同位素组成变化小, 上述分析精度无法满足测量要求。近几年来, 随着新一代质谱仪 MC-ICP-MS 和连续流冷蒸汽发生器(CFCVG)进样系统的开发应用, 可以精确的检测 Hg 同位素。Lauretta 等<sup>[11]</sup>最初将这两项技术相结合并获得了高精度同位素比值, Klaue 等<sup>[29]</sup>使用连续流发生器直接连接 VG P-54 ICP-MS, 也获得了高精度的数据。尽管一些研究应用过渡态信号来测量 Hg 同位素, 但是检测精度并未达到连续流冷蒸汽发生器所具有的水平<sup>[10, 30-35]</sup>。Jackson 等<sup>[13]</sup>将连续流冷蒸汽发生器与 Neptune MC-ICP-MS 结合但是没有对仪器质量歧视进行合理校正。随后, 研究人员通过在 Nu-Plasma MC-ICP-MS<sup>[17, 36]</sup>和 Thermo Neptune MC-ICP-MS<sup>[37-40]</sup>上采用连续流法, 并结合最优化质量歧视效应校正达到现有的高精度检测水平。Chen 等<sup>[25]</sup>对比了校正质量歧视效应的样品标准间差法(SSB)、Tl 标准化样品标准间差法(NSSB)以及改进的经验外标法(MEEN), 最终采用了 MEEN 来校正质量歧视效应, 用该方法可获得最高  $\delta^{202}\text{Hg}$  精确度(可达 0.10‰)。Malinovsky 等<sup>[41]</sup>提出尽管 Hg 蒸汽生成法具有高精度、高分离度等优势, 但是对于某些络合剂样品, 蒸汽生成法表现出一些缺陷。例如无机阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 等)、有机复合物和溶液中的氧化物, 会干扰 Hg 还原, 使一部分 Hg 以  $\text{Hg}^{2+}$  形态残留在溶液中, 从而导致进样不完全<sup>[26]</sup>。据报道, 在  $\text{Hg}^{2+}$  转化为  $\text{Hg}^0$  的还原过程中会发生 Hg 同位素分馏。因此, 如果不能将 Hg 从溶液中完全释放提取, 就有可能造成测得的 Hg 同位素偏差。

Tl 外标法有以下缺点: (1) 不能预防样品准备过程中可能存在由于回收率未达到 100% 而产生的同位素分馏; (2) Hg 通过冷蒸汽发生器进入质谱仪, 而 Tl 因不易于生成蒸汽只能使用喷雾器将其喷入, 致使 Tl 和 Hg 质量歧视效应可能受到不同机制的影响。因此, Mead 和 Johnson<sup>[42]</sup>提出了双稀释剂法, 该方法是将含有已知  $^{204}\text{Hg}/^{196}\text{Hg}$  比值的标准溶液与样品混合, 经预处理后检测 Hg 同位素。由

于对样品产生影响的同位素分馏效应或者仪器质量歧视效应也同样会影响稀释剂的 $^{204}\text{Hg}/^{196}\text{Hg}$ 比值,因此,通过对比已测得的 $^{204}\text{Hg}/^{196}\text{Hg}$ 比值和已知的未发生分馏的稀释剂溶液的 $^{204}\text{Hg}/^{196}\text{Hg}$ 比值,可校正样品 Hg 同位素比值。使用该方法不但可以提高 $\delta^{202}\text{Hg}$ 测量精度(如 $\leq 0.06\%$ ),还可以避免因样品与标样(或基质)浓度不同(或变化)而产生的干扰。其劣势在于(1)实验操作可能人为造成稀释剂产生相对样品偏大或偏小的分馏。(2)较重元素同位素 $^{204}\text{Hg}$ 可能与较轻 $^{196}\text{Hg}$ 在实际分馏过程存在一定程度上的偏差,从而产生双稀释剂法测得结果的误差。(3)高纯度的稀释剂难以获取,因此难免对精度产生一定的影响。

## 2 Hg 同位素分馏过程的实验模拟研究

### 2.1 质量分馏(MDF)实验研究

一些实验对部分重要微生物的 Hg 转化过程的分馏系数进行了量化分析<sup>[15, 43, 44]</sup>。Kritee 等<sup>[43, 44]</sup>分别测定了生物在 mer-A 和 mer-B 酶的作用下 Hg(II)还原和 MeHg 去甲基过程的 Hg 分馏系数,在这两种情况中,产物  $\text{Hg}^0$  的  $\delta^{202}\text{Hg}$  都低于初始 Hg(II) 或 MeHg 的  $\delta^{202}\text{Hg}$ ,而分馏系数变化受生物种类、温度、生长速率以及其它实验条件影响。Bergquist 等<sup>[17]</sup>的 Hg 同位素分馏实验采用了天然光线并添加了高浓度的 DOC(Suwannee River 腐植酸),实验中的 Hg/DOC 比值要远远高于自然水体的比值。实验结果显示产物  $\text{Hg}^0$  的  $\delta^{202}\text{Hg}$  低于反应物,这点与微生物还原条件的情况相似。Yang 等<sup>[45]</sup>使用甲酸和 UV 光源研究了 Hg(II)光致还原反应,观察到负的质量分馏。Zheng 和 Hintelmann<sup>[46, 47]</sup>通过一系列的实验探讨了 Hg(II)的光还原作用的细节,分析了 Hg/DOC 比值的重要性和不同配体在 Hg 同位素分馏方面的作用。Zheng 和 Hintelmann<sup>[46]</sup>的实验和 Bergquist 等<sup>[17]</sup>的实验的差别在于使用的光源和 DOC 不同,他们使用了过滤氙(Xe)灯而非天然阳光,并采用了天然湖水作为 DOC 源(Hg/DOC 比值与天然水体更接近),其实验结果表明存在负的质量分馏。

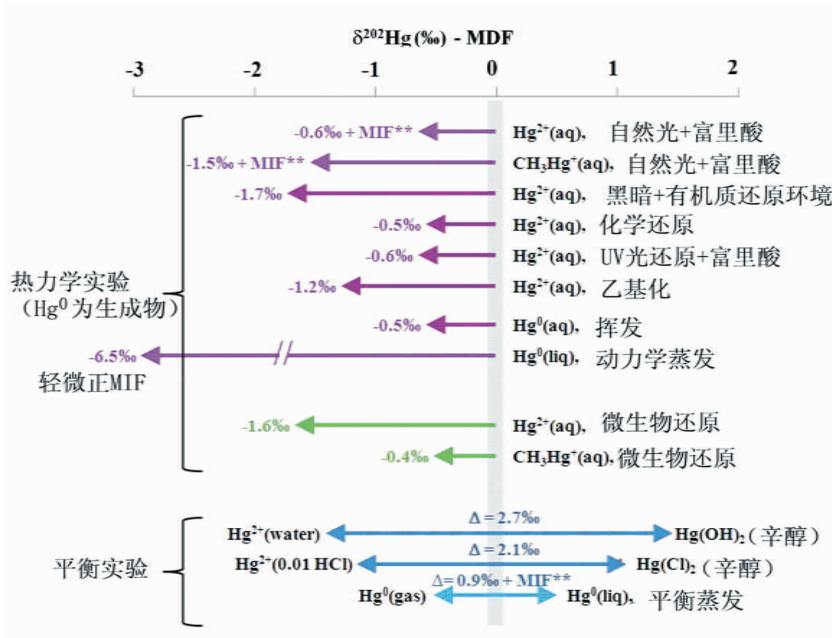
天然热液系统中的 Hg 同位素研究。Smith 等<sup>[36]</sup>与 Sherman 等<sup>[48]</sup>提出热液溶液所释放的液态  $\text{Hg}^0$  可能含有低于溶液 Hg 的  $\delta^{202}\text{Hg}$  值(-MDF)。Zheng 等<sup>[38]</sup>对此进行了实验验证和量化,结果表明

从液相蒸发出的气相  $\text{Hg}^0$  会导致负的质量分馏而并未产生非质量分馏。Yang 等<sup>[45]</sup>的研究同样显示  $\text{SnCl}_2$  和四乙基硼酸钠( $\text{NaBH}_4$ )还原 Hg(II)导致负的质量分馏而没有导致非质量分馏。此外,他们使用  $\text{NaBH}_4$  还原乙基 Hg(II),发现相同结果。Zheng 和 Hintelmann<sup>[49]</sup>研究了非生物黑暗条件下,DOC 和  $\text{SnCl}_2$  还原 Hg(II)的过程,发现存在负的质量分馏。图 2 为实验研究中的  $\delta^{202}\text{Hg}$  质量分馏图。

### 2.2 非质量分馏(MIF)实验研究

非质量分馏仅发生于特殊的生物化学过程中,完全不受样品前处理和检测过程(仪器质量歧视效应遵循质量分馏规律)的影响,因此能够提供更加可靠的同位素示踪信息,这对 Hg 生物地球化学循环研究具有深远的意义。目前,几乎没有任何微生物实验发现可检测到的 MIF 现象。最近还原细菌的发酵性甲基化实验虽然发现反应产物 MeHg 比初始反应物 Hg(II)的  $\delta^{202}\text{Hg}$  更低(-MDF),但是没有证据表明生物的甲基化过程会产生 Hg 非质量分馏<sup>[50]</sup>。

Blum 和 Bergquist<sup>[16]</sup>通过光照实验和黑暗实验研究了水环境中奇数 Hg 同位素质量分馏和非质量分馏机理,确定了光还原反应可导致奇数 Hg 同位素( $^{199}\text{Hg}$ 、 $^{201}\text{Hg}$ )非质量分馏,其非质量分馏程度与系统内 DOC 含量有正相关关系。与微生物还原反应不同的是,Bergquist 等<sup>[17]</sup>发现  $\text{Hg}^0$  亏损奇数 Hg 同位素(-MIF)。随着还原产物的增加,Hg(II)和 MeHg 还原过程的同位素变化趋势也不一致,Hg(II)还原反应的 MDF/MIF ( $\Delta^{201}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}$ )比值约为 1.5,MeHg 还原反应该比值约为 3.0。此外,Hg(II)还原反应的  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  比值是 1.00 而 MeHg 还原反应的为 1.36。Zheng 和 Hintelmann<sup>[46]</sup>也发现了奇数同位素非质量分馏,同时还显示从高 Hg/DOC 到自然水体 Hg/DOC,  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  也从 1.31 降至 1.19。研究者认为这种变化主要是因为低 Hg/DOC 比值下 Hg 主要与还原硫基团结合而在高 Hg/DOC 比值下与含氧基团结合。Zheng 和 Hintelmann<sup>[49]</sup>研究了非生物黑暗条件下,DOC 和  $\text{SnCl}_2$  还原 Hg(II)的过程,发现存在轻微( $< -0.4\%$ )的负的非质量分馏, $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  比值为 1.5~1.6,他们认为这与核体积效应有关。Zheng 和 Hintelmann<sup>[47]</sup>拓展了早期的研究工作,分析了一些单独的低分子有机酸对 Hg(II)的光化学还原反应的同位素分馏(这些有机酸部分含半胱氨

图 2 实验研究中的  $\delta^{202}\text{Hg}$  质量分馏<sup>[19]</sup>Fig. 2  $\delta^{202}\text{Hg}$  isotope mass fractionation observed in experimental research

酸,部分不含)。实验发现,含有半胱氨酸的低分子有机酸和天然 DOC 产生的分馏很相似,而不含半胱氨酸的有机酸(比如,含丝氨酸)的还原产物富集奇数同位素(+MIF),结果表明相反的核磁同位素效应在发挥作用。正的非质量分馏现象与跟北极雪卤素相关的 Hg(II)光化学还原中所观察到的现象相似<sup>[23]</sup>。

### 3 Hg 同位素 MIF 分馏机制

由于 Hg 同位素分馏存在质量分馏和非质量分馏,其地球化学过程备受关注。目前认为 Hg 同位素的非质量分馏主要存在两种机制,一种是核体积效应(NVE),另一种是核磁同位素效应(MIE)。核体积效应是一种因为核体积与核电荷半径及质量不成正比而引发的同位素分馏,这种分馏效应在量子力学计算中已经被预测到<sup>[51]</sup>,并且在实验室实验中也观察到了这种现象<sup>[49, 52]</sup>。已观察到由 NVE 引发的非质量分馏数量级通常非常小( $\Delta^{199}\text{Hg}$  和  $\Delta^{201}\text{Hg} < 0.2\text{‰}$ ),  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  比值为  $1.5 \sim 2$ <sup>[49, 52]</sup>。MIE 主要发生于光化学自由基对反应的热力学分馏<sup>[53]</sup>。奇数同位素的磁旋转加剧了三重态到单重态以及单重态到三重态之间的系统交叉。结果,反应产物可能使奇数 Hg 同位素富集或亏损,这取决于单重态或三重态自由基对是否是光化学产生的。在天然光照实验室实验中,添加了天然 DOC 的水

溶液中的 Hg(II) 和 MeHg 光化学还原/降解反应显示反应物中被还原的 Hg 产物中亏损奇数 Hg 同位素(-MIF)<sup>[17]</sup>而雪中的 Hg-卤素化合物光化学还原反应显示还原 Hg 产物富集奇数 Hg 同位素(+MIF)<sup>[23]</sup>。

## 4 地球各圈层样品 Hg 同位素组成

### 4.1 大气圈

RGM 湿沉降和 Hg<sub>gp</sub> 干沉降是 Hg 从大气向地面迁移的单向过程。迄今为止,大气 Hg 同位素研究以大气降水为主,这是由于大气中 Hg<sub>gp</sub> 含量极低,其研究技术尚不成熟。而大部分的大气 Hg 会随着大气降水到达地面,因而大气降水样品是目前研究大气 Hg 同位素的主要手段。

第二部分已经介绍了天然水样品的预处理和 Hg 同位素测量技术。尽管 Hg 的“二维”同位素体系(质量分馏和奇数 Hg 同位素非质量分馏)已显示出在全球 Hg 生物地球化学循环演化研究中的广阔的应用前景,但是有关大气及大气降水中 Hg 同位素的研究报道还非常有限<sup>[19, 22]</sup>。这主要是因为大气和降水中汞含量很低(几个 ng/L),采集足够用于汞同位素分析的样品是一项艰巨的挑战。最新研究<sup>[3, 18]</sup>报道了偶数 Hg 同位素也存在非质量分馏,使 Hg 有可能成为同位素质量分馏、奇数同位素非质量分馏以及偶数同位素非质量分馏的“三维”同位素体系。这一发现意义重大,将为 Hg 研究提供更加丰富的信息,从而有助于进一步探索其迁移转化规律。

目前关于直接大气降水样品中 Hg 同位素研究的文献仅有四篇,即 Chen 等<sup>[18]</sup>关于加拿大安大略省彼得伯勒市(北纬 44.17°)大气降水研究、Graze<sup>[3]</sup>关于五大湖(北纬 40°~52°)的大气降水研究以及 Sherman 等对北极雪<sup>[23]</sup>以及美国佛罗里达州(北纬 24°30' 至 31°)的大气降水研究<sup>[8]</sup>。Chen 等<sup>[18]</sup>对流层入侵对流层的可能性进行了研究,提到北极圈是彼得伯勒地区大气降水 Hg 三大贡献端元之一。在冬季,北美低层对流层循环主要受北极圈的高压和北美大陆的低压的控制。高压迫使北极气团(距

地面 6 km, 为对流层顶部) 随气流向南运移, 在途经加拿大北部后到达采样点。HYSPLIT 模型也清晰地显示了北极气团对最低层 500 m 气团的影响。而在夏季, 由于向南高压气流的消失, 来自北极 Hg 的贡献可能会减弱。关于北极、北美大湖和佛罗里达地区大气降水中的 Hg 同位素组成<sup>[3, 8, 23]</sup>的最新研究结果表明, 大气降水的确表现为负的  $\Delta^{202}\text{Hg}$  值, 与实验结果和表征大气同位素组成的苔藓中的检测结果相符; 然而, 在降雨中检测到的正的奇数同位素的非质量分馏 ( $\Delta^{201}\text{Hg}$  在  $-0.20\%$  到  $1.10\%$  之间) 却与实验推测结果完全相反。此外, 北极降雪样品又显示负的奇数 Hg 同位素非质量分馏<sup>[23]</sup>。尽管降雨和降雪中表现出完全相反的奇数 Hg 同位素非质量分馏的具体原因还不完全清楚, 但这些初步检测结果已表明系统地研究大气降水 Hg 同位素 (尤其是非质量分馏) 具有重要科学意义。尤为重要的是, 这些研究中还首次报道了北美降雨中正的偶数 Hg 同位素的非质量分馏: 大湖地区和佛罗里达降雨中平均  $\Delta^{200}\text{Hg}$  值分别为  $0.15\%$  和  $0.11\%$ <sup>[3, 8]</sup>, 但论文作者未对观测到的偶数汞同位素的非质量分馏做任何解释。Chen 等<sup>[18]</sup> 不仅发现了更为明显的偶数 Hg 同位素的非质量分馏现象 ( $\Delta^{200}\text{Hg}$  变化范围为  $0.21\%$  到  $1.24\%$ ), 而且发现其降水样品中  $\Delta^{200}\text{Hg}$  呈现明显的季节性变化,  $\Delta^{200}\text{Hg}$  与温度之间存在负相关关系。此外, 还发现  $\Delta^{200}\text{Hg}$  和  $\Delta^{199}\text{Hg}$  表现出完全不同的季节性变化, 这意味着造成偶数 Hg 同位素非质量分馏的生物地球化学反应异于奇数 Hg 同位素。Chen 等<sup>[18]</sup> 认为大气降水中

$\Delta^{200}\text{Hg}$  异常可能首先产生于平流层底部颗粒物表面上发生的单质汞的光致氧化过程, 然后伴随平流层向对流层的入侵向下迁移, 并最终被捕获而导致大气降水中偶数 Hg 同位素非质量分馏。Chen 等<sup>[18]</sup> 认为雪晶等气溶胶或者颗粒物的存在可能会促进  $\text{Hg}^0$  的光氧化反应进而导致偶数 Hg 同位素的非质量分馏。以往的研究也表明在缺乏  $\text{O}_3$  和  $\text{Hg}^0$  的北极地区, 光氧化反应需要阳光和冰冻气溶胶或者雪晶表面的存在<sup>[54]</sup>。然而, 迄今为止, 偶数 Hg 同位素非质量分馏尚未得到实验验证, 其形成机理还完全不清楚, 亟待深入研究。偶数 Hg 同位素非质量分馏源自平流层入侵的推论更有待进一步系统研究加以验证。

#### 4.2 水圈

人们对汞的关注主要起因于甲基汞污染。食用被污染鱼类是人类甲基汞暴露的主要途径。因此, 了解水生系统汞循环对环境危险评估非常重要。Hg 在淡水和海洋系统的循环有所不同, 这两个系统都备受人们的关注。水生系统中 Hg 同位素研究能为其 Hg 污染迁移转化研究提供新的示踪技术。目前大部分关于水环境中 Hg 同位素研究都集中在淡水生态系统, 海洋中的 Hg 同位素研究尚处于空白状态。

图 3 为湖泊及其流域 Hg 循环转化图。全球各海洋的总 Hg 浓度各异, 平均海洋总汞浓度近似为  $1.5\text{ pmol/L}$ <sup>[5]</sup>。在 Hg 全球生物地球化学循环中, 海洋起着至关重要的作用。它一方面是重要的 Hg 汇, 同时还是海水与大气、海水与海底沉积物及洋壳之间 Hg 交换的重要载体。水生系统的天然样品显示了 Hg 同位素的质量分馏和非质量分馏特征<sup>[17]</sup>。河水、湖泊等天然水体中  $\delta^{202}\text{Hg}$  变化范围为  $-1.68\%$  ~  $0.71\%$ <sup>[25]</sup>。应用 Hg 同位素可以有效示踪河湖沉积物、大气、水生食物链中 Hg 的来源<sup>[20, 40, 55-57]</sup>, 同样, 研究海水中 Hg 同位素体系, 可根据不同的 Hg 同位素组成来辨别不同的 Hg 源, 并对相应大气、陆源或自然过程、人类活动的贡献进行定性、定量研究, 补充完善海洋即全球 Hg 循环模型。另外, 测定海水 Hg 同位素组成还可以明确海洋食物链中 Hg 同位素组成是否直接来源于海水, 并有助于了解海洋中 Hg 的甲基化和甲基汞的生物积累作用机理。有关模型研究认为, 海洋中 Hg 的光化学还原作用是导致全球 Hg 非质量分馏的主要过程<sup>[22]</sup>。然而, 目前海洋 Hg 循环模型主要建立在

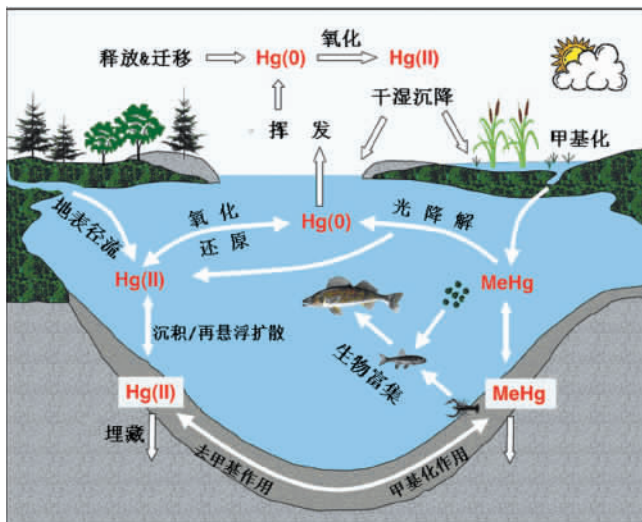


图 3 湖泊及其流域 Hg 循环转化图<sup>[1]</sup>

Fig. 3 Mercury cycling in a lake and its watershed<sup>[1]</sup>

有限的 Hg 浓度分析和局部区域研究的基础上,存在许多不确定性,需要通过研究 Hg 同位素来进一步补充完善。若能对海水 Hg 同位素进行详细的研究,将有望深入了解海洋 Hg 生物地球化学循环中的重要过程,如水-气交换、水-沉积物交换、不同相态 Hg 相互转化、Hg 在海水内循环以及甲基汞生物积累等过程的机理,以及海水 Hg 汇、Hg 的沉降以及不同相态间的转化通量。

#### 4.3 生物圈

Yin 等<sup>[58]</sup>测得的稻米叶片的  $\delta^{202}\text{Hg}$  偏负,平均约为  $-3.36\%$ 。不同地区的地衣苔藓等样品显示  $\delta^{202}\text{Hg}$  为  $-2.18\%$ ~ $1.5\%$ <sup>[24]</sup>,并显示负的奇数同位素非质量分馏<sup>[12]</sup>( $\Delta^{201}\text{Hg}$  为  $-0.98\%$ ~ $-0.12\%$ ),其可能代表大气圈 Hg 同位素组成。水生生物、鱼类显示明显偏正的奇数同位素非质量分馏( $\Delta^{201}\text{Hg}$  可高达  $5.00\%$ )<sup>[6, 17, 26, 56, 59, 60]</sup>,而不同地区的燃煤样品却显示偏负的  $\delta^{202}\text{Hg}$  ( $-2.98\%$ ~ $0.11\%$ ),并具有负的奇数同位素非质量分馏( $\Delta^{201}\text{Hg}$  为  $-0.56\%$ ~ $0.33\%$ )<sup>[61]</sup>。研究显示,人类头发中  $\delta^{202}\text{Hg}$  的变化范围为  $-0.92\%$ ~ $1.42\%$ ,  $\Delta^{201}\text{Hg}$  变化范围为  $-0.14\%$ ~ $0.66\%$ <sup>[17, 56]</sup>。海鸟鸟蛋  $\delta^{202}\text{Hg}$  为  $-0.84\%$ ~ $1.45\%$ ,  $\Delta^{201}\text{Hg}$  为  $0.4\%$ ~ $1.12\%$ <sup>[62]</sup>。

Bergquist 和 Blum<sup>[17]</sup>对湖泊鱼类样品进行了研究,观察到奇数汞同位素的非质量分馏与鱼个体大小及其体内 Hg 浓度成正比,不同湖泊的鱼均表现为正的非质量分馏,变化范围达到  $4\%$ ,而且相同地区的大部分鱼类非质量分馏程度相近,不同地区的鱼类其非质量分馏程度各异。为了明确鱼体内产生非质量分馏的可能性, Das 等<sup>[59]</sup>分析了同一个湖泊中食物链的不同营养级生物的 Hg 同位素组成。在食物链中,各营养级生物(一级、二级、三级消费者)与  $\Delta^{199}\text{Hg}$  和  $\Delta^{201}\text{Hg}$  值之间存在显著的相关关系,表明代谢过程中可能发生非质量分馏。因此,与其他用于研究食物链动力学和结构的同位素系统相似(即, C 和 N), Hg 同位素的质量分馏和非质量分馏具有量化分析 Hg 迁移和了解环境中的生物积累的应用前景<sup>[6, 13, 56, 59, 60, 63]</sup>。燃煤中的 Hg 同位素组成可能代表不同环境生物、植物 Hg 同位素组成,并有可能受到后期成岩等过程影响。Biswas<sup>[61]</sup> 研究显示美国煤矿  $\delta^{202}\text{Hg}$  值变化范围是  $-2.98\%$ ~

$-0.88\%$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg}$  范围为  $-0.35\%$ ~ $-0.08\%$ ; 中国的相应值为  $-2.62\%$ ~ $-0.27\%$ 、 $-0.36\%$ ~ $0.33\%$ ; 俄罗斯-哈萨克斯坦地区的为  $-1.81\%$ ~ $-0.11\%$ 、 $-0.56\%$ ~ $-0.01\%$ 。

#### 4.4 岩石圈及地表固体样品 Hg 同位素组成

岩石圈主要包括地壳和地幔顶部。幔源和壳源是天然 Hg 的两个主要来源。根据仅有的典型壳源岩石的报道数据,地壳 Hg 同位素组成  $\delta^{202}\text{Hg}$  平均值约为  $-0.60\%$ ,与多个实验室验证过的来自西班牙 Almaden 汞矿标准样品的 Hg 同位素组成相似<sup>[16, 24, 25, 34, 43, 55, 64]</sup>。目前岩石圈的 Hg 同位素研究还非常有限,若想得到更加确切的了解还需要进行大量的研究工作。确定幔源 Hg 相当困难,主要是由于地表 Hg 的干扰和不同形态的 Hg 相互转化引起分馏。幔源 Hg 可通过火山热液系统进入地表环境,通过检测火山热液样品可推测幔源 Hg 同位素组成。然而,由于地表系统 Hg 挥发以及单质 Hg 氧化等作用的干扰,使得检测到的热液样品中  $\delta^{202}\text{Hg}$  变化范围较大( $-4.00\%$ ~ $1.00\%$ )<sup>[3, 36, 48, 64]</sup>。由于幔源 Hg 比壳源 Hg 更加富集较重的同位素,因此平均幔源 Hg 的  $\delta^{202}\text{Hg}$  组成可能接近于  $0\%$ <sup>[48]</sup>。除了在小部分受光照影响的样品中检测到少量非质量分馏之外,壳、幔源样品并未出现明显的非质量分馏( $\Delta^{201}\text{Hg}\approx 0\%$ )<sup>[12, 13, 31, 36, 48, 55, 60, 61, 64-66]</sup>。

在地球表层,沉积物、土壤、矿物等具有与幔源相异的  $\delta^{202}\text{Hg}$ ,并且变化范围较大( $-4.00\%$ ~ $2.00\%$ )<sup>[18]</sup>。研究显示北极圈湖泊沉积物的  $\delta^{202}\text{Hg}$  值变化范围为  $-3.06\%$ ~ $0.23\%$ <sup>[13, 55]</sup>。美国有机土壤相应值变化范围为  $-1.87\%$ ~ $-0.96\%$ 、 $-0.4\%$ ~ $-0.03\%$ ,矿物的  $\delta^{202}\text{Hg}$  变化范围为  $-3.88\%$ ~ $2.1\%$ ,火山热液系统的  $\delta^{202}\text{Hg}$  变化范围为  $-3.42\%$ ~ $0.58\%$ <sup>[31, 33, 36, 48, 64]</sup>。不同地区的淤泥、沉积物、土壤等样品显示  $\delta^{202}\text{Hg}$  为  $-3.06\%$ ~ $1.59\%$ 并显示负的奇数同位素非质量分馏, $\Delta^{201}\text{Hg}$  介于  $-0.56\%$ 和  $0.42\%$ 之间<sup>[6, 13, 60, 61, 65, 67-69]</sup>。Sherman 等<sup>[8]</sup>研究了煤的两段温度( $550\text{C}$ 和  $1000\text{C}$ )燃烧实验,发现了负的奇数 Hg 同位素的非质量分馏( $\Delta^{199}\text{Hg}$  平均值 =  $-0.24\%$ )。现有 Hg 同位素质量分馏( $\delta^{202}\text{Hg}$ )、非质量分馏( $\Delta^{201}\text{Hg}$ )研究数据总结见图 4、图 5。

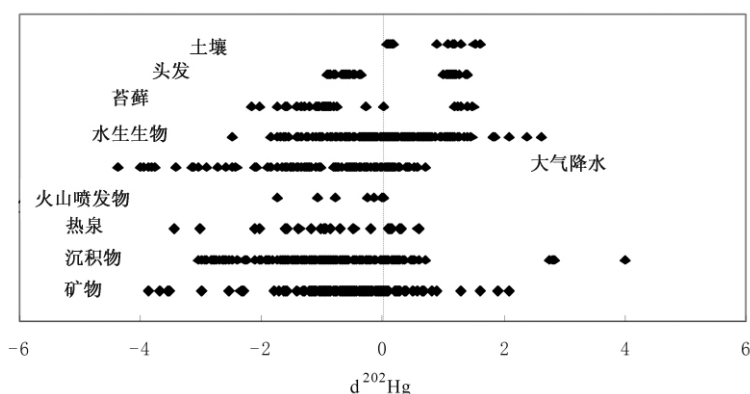


图4 不同自然样品  $\delta^{202}\text{Hg}$  值分布 ( $n=833$ )

(据文献[3, 6, 8, 12, 13, 17, 19, 24, 25, 31, 33, 36, 39, 48, 52, 55, 56, 59-61, 64, 65, 67-70])

Fig. 4 Observed  $\delta^{202}\text{Hg}$  ( $n=833$ ) in natural systems (From ref. [3, 6, 8, 12, 13, 17, 19, 24, 25, 31, 33, 36, 39, 48, 52, 55, 56, 59-61, 64, 65, 67-70])

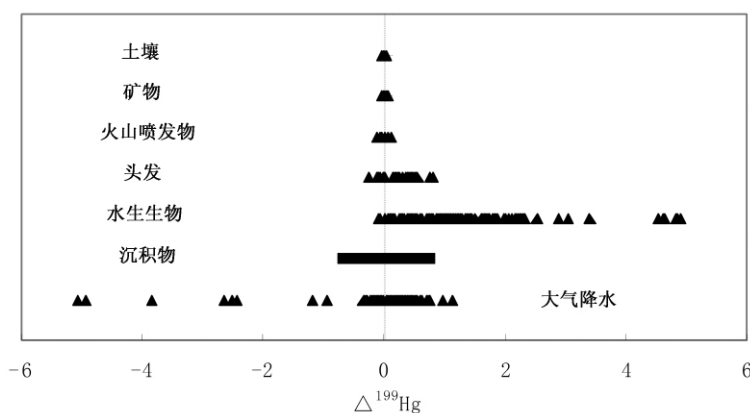


图5 不同自然样品  $\Delta^{199}\text{Hg}$  分布 ( $n=399$ ) (据文献

[3, 8, 17, 18, 23, 26, 33, 39, 56, 59-61, 65, 67-69])

Fig. 5 Observed  $\Delta^{199}\text{Hg}$  ( $n=399$ )

in natural systems (From ref. [3, 8, 17, 18, 23, 26, 33, 39, 56, 59-61, 65, 67-69])

## 5 展望

Hg 同位素研究作为一个新兴的研究领域备受关注。自 2007 年起, Hg 同位素生物地球化学领域开始兴旺发展。目前, 一些 Hg 研究人员已经意识到该方法在环境 Hg 研究方面具有广泛的应用潜力, 已经开始应用 Hg 同位素来分析各种不同的问题。

Hg 作为唯一存在同位素非质量分馏的重金属元素, 正如其他新兴的非传统稳定同位素系统一样, 具有广阔的研究和应用前景。然而, 众多领域的 Hg 同位素研究才刚刚起步, 假如对这些领域的 Hg 同位素进行研究, 有可能取得重大突破, 如(1)海洋, 大气, 湖泊, 地壳, 地幔等相关地球系统 Hg 同位素的研究; (2)生物化学过程 Hg 同位素研究, 如大气  $\text{Hg}^0$  到  $\text{Hg}^{2+}$  的氧化过程(实验模拟)、Hg 的甲基化及生物富集过程研究; (3)分馏理论研究方面, 亟需计算地球化学的发展与贡献; (4)需要对偶数 Hg 同位素非质量分馏进行深入研究, 以证实其是否存在, 进而了解其产生机理。

## 参 考 文 献

- [1] Selin N E. Global biogeochemical cycling of mercury: A review[J]. Annual Review of Environment and Resources, 2009, 34: 43-63.
- [2] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury——an overview[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 809-822.
- [3] Gratz L E, Keeler G J, Blum J D, *et al.* Isotopic composition and fractionation of mercury in great lakes precipitation and ambient air[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(20): 7761-7770.
- [4] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(15): 3191-3198.



- [5] Lamborg C H, Fitzgerald W F, Damman A W H, *et al.* Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(4): 1104.
- [6] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, *et al.* Air/surface exchange of mercury vapor over forests—the need for a re-assessment of continental biogenic emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 895–908.
- [7] Pacyna E G, Pacyna J M, Steenhuisen F, *et al.* Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(22): 4048–4063.
- [8] 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*, 2011, 46: 382–390.
- [9] De Laeter J R, Böhlke J K, De Bièvre P, *et al.* Atomic weights of the elements; Review 2000[J]. *Pure Appl. Chem.*, 2003, 75(6): 683–800.
- [10] Evans R D, Hintelmann H, Dillon P J. Measurement of high precision isotope ratios for mercury from coals using transient signals[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(9): 1064–1069.
- [11] 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(16): 2807–2818.
- [12] Ghosh S, Xu Y, Humayun M, *et al.* Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment[J]. *Geochim. Geophys. Geosyst.*, 2008, 9(3): Q03004.
- [13] Jackson T A, Muir D C G, Vincent W F. Historical variations in the stable isotope composition of mercury in arctic lake sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(10): 2813–2821.
- [14] Ridley W I, Stetson S J. A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(11): 1889–1899.
- [15] 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(6): 1889–1895.
- [16] Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388(2): 353–359.
- [17] Bergquist B A, Blum J D. Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 417.
- [18] Chen J B, Hintelmann H, Feng X B, *et al.* Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from peterborough, on., Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012(in press).
- [19] 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(6): 353.
- [20] Feng X, Foucher D, Hintelmann H, *et al.* Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3363–3368.
- [21] Wiederhold J G, Cramer C J, Daniel K, *et al.* Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg (ii) species and thiol-bound Hg[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4191–4197.
- [22] Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(16): 4577–4590.
- [23] 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(3): 173–177.
- [24] Carignan J, Estrade N, Sonke J E, *et al.* Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5660–5664.
- [25] 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(9): 1402–1409.
- [26] Malinovsky D, Ralph E, Yang L. Anion-exchange chromatographic separation of Hg for isotope ratio measurements by multicollector icpms[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(7): 2548–2555.
- [27] Aston F W. Isotopes and atomic weights[J]. *Nature*, 1921, 105: 617–619.
- [28] 尹润生, 冯新斌, Delphine Foucher, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法高精密度测定汞同位素组成[J]. *分析化学*, 2010, (07): 929–934.
- [29] Klaue B, Blum J D. Trace analyses of arsenic in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry: High

- resolution versus hydride generation[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(7): 1408–1414.
- [30] Hintelmann H, Ogrinc N. Determination of stable mercury isotopes by ICP/MS and their application in environmental studies[C]. ACS Publications, 2003:321–338.
- [31] 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(6): 635–639.
- [32] 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(6): 515–522.
- [33] 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 icpms[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(10): 3530–3538.
- [34] Sonke J E. Mass independent fractionation of mercury isotopes[J]. *Geophysical Research Abstracts*, 2008, 10: A–09551.
- [35] Krupp E M, Donard O F X. Isotope ratios on transient signals with GC-MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 242(2): 233–242.
- [36] Smith C N, Kesler S E, Klaue B, *et al.* Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems[J]. *Geology*, 2005, 33(10): 825–828.
- [37] 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(7): 1470–1478.
- [38] Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg (0) from solution into the gas phase[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(9): 1097–1104.
- [39] 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(1–2): 236–243.
- [40] 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(1): 79–93.
- [41] Malinovsky D, Latruwe K, Moens L, *et al.* Experimental study of mass-independence of Hg isotope fractionation during photodecomposition of dissolved methylmercury[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25(7): 950–956.
- [42] Mead C, Johnson T M. Hg stable isotope analysis by the double-spike method[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(4): 1529–1538.
- [43] Kritee K, Blum J D, Barkay T. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg (ii) by different microbial pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9171–9177.
- [44] Kritee K, Barkay T, Blum J D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(5): 1285–1296.
- [45] Yang L, Sturgeon R E. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(1): 377–385.
- [46] 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(22): 6704–6715.
- [47] Zheng W, 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(12): 4246–4253.
- [48] Sherman 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, 279(1–2): 86–96.
- [49] Zheng W, 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(12): 4238–4245.
- [50] Rodriguez-Gonzalez P. 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.
- [51] 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(9): 2170–2189.

- [52] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, *et al.* Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(10): 2693–2711.
- [53] Buchachenko A L. Mercury isotope effects in the environmental chemistry and biochemistry of mercury-containing compounds[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2009, 78(4): 319–328.
- [54] Lindberg S E, Brooks S, Lin C J, *et al.* Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1245–1256.
- [55] Foucher D, Hintelmann H. Tracing mercury contamination from the idrija mining region (slovenia) to the gulf of trieste using Hg isotope ratio measurements[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 43(1): 33–39.
- [56] 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(23): 8985–8990.
- [57] Senn D B. 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.
- [58] YIN R S, FENG X B, 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.
- [59] Das R, Salters V J M, Odom A L. A case for in vivo mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst*, 2009, 10: Q11012.
- [60] 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(24): 9148–9154.
- [61] Biswas A, Blum J D, Bergquist B A, *et al.* Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8303–8309.
- [62] Point D, Sonke J E, Day R D, *et al.* Methylmercury photodegradation influenced by sea-ice cover in arctic marine ecosystems[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(3): 188–194.
- [63] Yin R S, Feng X B, Shi W F. 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(10): 1467–1477.
- [64] 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(3–4): 398–406.
- [65] Gehrke G E, Blum J D, 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(6): 1651–1665.
- [66] Jackson T A, Whittle D M, Evans M S, *et al.* Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(3): 547–571.
- [67] Foucher D, Hintelmann H, Al T A, *et al.* Mercury isotope fractionation in waters and sediments of the murray brook mine watershed (New Brunswick, Canada): Tracing mercury contamination and transformation[J]. *Chemical Geology*, 2012(in press).
- [68] 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*, 2012(in press).
- [69] 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*, 2012(in press).
- [70] Sherman L S, Blum J D, Johnson K P, *et al.* Use of mercury isotopes to understand mercury cycling between arctic snow and atmosphere[J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3: 173–177.

## Progress in the Study of Stable Hg Isotope Geochemistry

WANG Zhu-hong<sup>1,2</sup>, CHEN Jiu-bin<sup>1\*</sup>, FENG Xin-bin<sup>1</sup>, CAI Hong-ming<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** During recent decades, remarkable progress has been made in the study of Hg stable isotope geochemistry. Previous studies have reported both mass-dependent fractionation (MDF) and mass-independent fractionation (MIF) of Hg isotopes, especially MIF of odd Hg isotopes. Up to now, Hg is thus the only metal element that displays significant MIF of isotopes in the nature. This paper introduced the background of Hg isotope studies, and gave a summary of Hg isotope analysis methods (pre-concentration and isotope measurement), processes of Hg isotope fractionating and the isotopic compositions of Hg in different reservoirs on the Earth. Moreover, recent studies also have reported significant MIF of even Hg isotopes in precipitation. Neither laboratory experiment nor fieldwork has identified the mechanisms and processes inducing MIF of even Hg isotopes. Further study is thus needed to verify this observation and to get the best understanding of the mechanisms. The possible “three-dimension” of the Hg isotope system may provide new insight into all aspects of global bio-geochemical Hg cycle.

**Key words:** Hg stable isotope; mass-dependent fractionation; mass-independent fractionation of odd Hg isotopes; mass-independent fractionation of even Hg isotopes; environmental geochemistry