

## 专题17: 环境地球化学示踪

## 常绿阔叶林生态系统中汞向大气的再释放过程及其同位素分馏

袁巍<sup>1</sup>, 王训<sup>2</sup>, Jonas Sommar<sup>1</sup>,  
Chejen Lin<sup>3</sup>, 刘义<sup>1</sup>, 冯新斌<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715; 3. Lamar University Center for Advances in Water and Air Quality, 美国博蒙特 77710

从全球尺度看, 相比其他陆地生态系统, 学术界对森林系统与大气间  $\text{Hg}^0$  交换通量估算的误差最大, 尤其是对先前沉降汞的再释放过程的认识最为缺乏。本研究利用汞稳定同位素技术示踪了云南哀牢山常绿阔叶林生态系统中, 汞向大气再释放过程及其同位素分馏规律。

哀牢山大气汞同位素组成为  $\delta^{202}\text{Hg}=0.30\pm 0.44\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.19\pm 0.07\text{‰}$  ( $n=27$ ,  $\pm 2\sigma$ ), 与全球北半球背景区大气汞同位素组成接近。值得注意的是, 新生的树叶同位素组成 ( $\delta^{202}\text{Hg}=0.08\pm 0.74\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.20\pm 0.14\text{‰}$ ,  $n=3$ ,  $\pm 2\sigma$ ), 也与大气的汞同位素组成极相似。这说明新生树叶中的汞来源于大气, 且叶片初期吸收汞的过程中不会产生显著的汞同位素分馏。然而, 植物叶片在生长成熟过程中, 叶片中汞的同位素质量分馏和奇数同位素非质量分馏都会逐渐变负。完全成熟的叶片中富集了较轻的汞同位素, 相比于大气, 能够产生超过 3% 的汞同位素质量分馏, 和约  $-0.15\text{‰}$  奇数汞同位素非质量分馏。

自然状态下的叶片与大气进行汞交换过程中后, 排出通量袋的气体中汞的同位素组成为  $\delta^{202}\text{Hg}=0.86\pm 0.74\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.03\pm 0.12\text{‰}$  ( $n=36$ ,  $\pm 2\sigma$ ), 进一步印证了叶片在吸收大气汞过程, 积累负向的质量分馏和非质量分馏信号。当向通量袋通入零汞空气时, 我们直接地获得了从植物叶片再释放汞的同位素组成:  $\delta^{202}\text{Hg}=-2.47\pm 1.36\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=0.17\pm 0.40\text{‰}$  ( $n=18$ ,  $\pm 2\sigma$ ), 这直接表明正是因为森林叶片再释过程才导致叶片中奇数汞同位素非质量分馏偏负。总之, 汞同位素数据表明, 森林叶片与大气间汞通量交换是两个独立过程叠加的结果。第一个过程是叶片从大气吸收汞, 这个过程会导致叶片优先吸收较轻的汞同位素, 造成叶片中汞同位素质量分馏偏负; 第二个过程是植物叶片向大气释放汞, 再释放过程导致气态汞中的奇数同位素非质量分馏偏正, 从而在叶片中残留下了偏负的汞的奇数同位素。根据  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  斜率分析, 发现叶片汞的再释放过程是多种作用叠加的结果, 而  $\text{Hg}^{\text{II}}$  光致还原作用最为重要。

森林土壤汞同位素组成较为稳定,  $\delta^{202}\text{Hg}=-2.08\pm 0.26\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.57\pm 0.10\text{‰}$  ( $n=12$ ,  $\pm 2\text{sd}$ )。在冬季里, 当森林地表与大气间汞通量表现为沉降时, 通量箱出气口(即经过地表交换后)气体汞同位素特征为  $\delta^{202}\text{Hg}=0.52\pm 1.09\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.10\pm 0.08\text{‰}$  ( $n=6$ ,  $\pm 2\text{sd}$ ) 与通量箱进气口大气气体的汞同位素特征  $\delta^{202}\text{Hg}=0.66\pm 0.44\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.08\pm 0.10\text{‰}$  ( $n=6$ ,  $\pm 2\text{sd}$ ) 保持一致, 说明了大气汞沉降并不会引起显著的汞同位素质量和非质量分馏。在夏季里, 当土壤表

基金项目: 亚热带与温带森林小流域生态系统汞的生物地球化学循环及同位素分馏(批准号: 41430754)

第一作者简介: 袁巍(1990-), 男, 博士研究生, 研究方向: 汞的生物地球化学过程研究. E-mail: yuanwei@gyig.ac.cn

\*通信作者简介: 冯新斌. E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

现为大气汞源时, 通量箱出气口(即经过地表交换后)气体汞同位素特征( $\delta^{202}\text{Hg}=-0.15\pm 0.47\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.33\pm 0.10\text{‰}$  ( $n=6$ ,  $\pm 2\text{sd}$ )与通量箱进气口大气汞同位素特征( $\delta^{202}\text{Hg}=0.43\pm 0.27\text{‰}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.20\pm 0.9\text{‰}$  ( $n=6$ ,  $\pm 2\text{sd}$ ))之间存在显著差异, 说明了森林地表向大气排放汞的过程中会产生显著的汞同位素质量和非质量分馏。春季和秋季土壤-大气交换过程中汞同位素的特征介于夏冬季之间。值得注意的是, 我们的观测研究表明哀牢山近地表大气中的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 也与大气-土壤间的交换通量表现出负相关性, 尤其是 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与净交换通量间相关性显著( $p<0.001$ )。这充分说明了土壤大气交换过程中的 $\text{Hg}^0$ 能够有效地改变近地表大气汞的同位素组成。

土壤-大气间 $\text{Hg}^0$ 通量交换可简化为三个过程, 大气 $\text{Hg}^0$ 的沉降, 土壤表层的光致还原 $\text{Hg}^0$ 排放及内部壤中气 $\text{Hg}^0$ 的扩散排放。利用汞同位素非质量分馏特征建立质量平衡模型, 我们发现冬季里净通量为沉降, 通量各过程整体水平较低, 但光致还原贡献远远大于壤中气的扩散过程。夏季壤中气汞的再释放作用占大气-土壤汞通量交换的主导地位, 其再释放强度是光致还原作用的4倍以上。前人的研究结果认为森林大气-土壤间 $\text{Hg}^0$ 交换过程是 $\text{Hg}^0$ 在界面间的一个快速循环过程, 即大气汞向土壤的沉降与这些汞迅速从土壤界面向大气环境再释放。与之不同的是, 本研究重点强调先前沉降在土壤中的汞的再释放过程, 并阐明了 $\text{Hg}^0$ 交换通量与其汞同位素相关关系。这有利于未来建立更为完善的大气-土壤汞通量交换模型, 特别是汞同位素模型。