

青藏高原降水中汞同位素质量分馏 及非质量分馏研究

袁圣柳^{1,2}, 陈玖斌¹, 康世昌³, 黄强¹, 王柱红^{1,2}, 蔡虹明^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100039

3. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州 730000

近年来, 同位素方法已经成为研究全球汞 (Hg) 生物地球化学循环的新途径。现有研究已经报道了自然界样品中 Hg 同位素的质量分馏 (MDF, $\delta^{202}\text{Hg}$) 和非质量分馏 (MIF), 其中发现的主要是奇数 Hg 的非质量分馏 (Odd-MIF, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$), 主要由二价 Hg 的光还原、非生物暗反应及甲基汞的光降解等特殊生物地球化学过程产生^[1-2]。另外, 近年来在大气样品中发现了奇特的偶数 Hg 非质量分馏 (Even-MIF, $\Delta^{200}\text{Hg}$)^[3-4], 从而使 Hg 成为唯一具有“三维同位素体系”的重金属元素^[3]。目前, 仅有很少的研究报道了北美及中国贵阳市降水样品中的 Hg 同位素组成, 尽管奠定了追溯 Hg 及其同位素全球循环的基础, 但仍须开展针对特定区域的深入研究。

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

本研究首次开展了青藏高原降水中 Hg 同位素的研究, 分别在中科院青藏高原研究所拉萨部及纳木错站内收集降雨样品, 按照本课题组现有淡水样品 Hg 浓缩富集方法进行 Hg 的浓缩处理, 然后利用 MC-ICP-MS 进行同位素分析^[3, 5]。Hg 的同位素质量分馏 ($\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)) 表示为^[6]

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

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

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

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

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

研究结果显示: 拉萨市降水中 Hg 同位素呈现负的质量分馏 ($\delta^{202}\text{Hg}$: -0.80‰ ~ -0.42‰)、明显的正的 Odd-MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$: 0.38‰ ~ 0.76‰) 和轻微正的 Even-MIF ($\Delta^{200}\text{Hg}$: 0.10‰ ~ 0.15‰), 与目前世界范围内降水中的 Hg 同位素组成基本一致。纳木错降水呈现基本偏负的 MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$: -0.89‰ ~ -0.42‰, 平均值为 -0.29‰)、明显偏正的 Hg 的 Odd-MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$: 0.79‰ ~ 2.01‰) 和轻微正的 Even-MIF ($\Delta^{200}\text{Hg}$: 0.06‰ ~ 0.24‰), 其 Odd-MIF 明显高于拉萨市降水。除北极降雪外, 纳木错降水 Odd-MIF (平均值 $\Delta^{199}\text{Hg} = 1.25\%$) 明显高于全球其他地方, 其最高值 $\Delta^{199}\text{Hg} = 2.01\%$ 亦是目前降水中 Odd-MIF 最大值。

另外, 收集的拉萨降水恰好是单一的降水过程。随着降水过程的发生, 样品中 Hg 的浓度逐渐降低; 而 Odd-MIF 及 Even-MIF 均呈现逐渐升高的趋势, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 前后相差达到 0.38‰, 这一现象非常值得我们注意。研究表明: 这一现象无法用原位光还原解释, 样品中 Hg 更可能是由当地排放 Hg 和长距离传输 Hg 的混合, 且两者的 Hg 同位素组成不同, 然后分别经由云下洗脱和云内清除过程进入地表生态系统。本研究进一步证明 Hg 同位素尤其是 MIF 是研究大气降水动力学、气团来源及运移的强有力工具。

参考文献:

- [1] Bergquist B A., Blum J D. Mass-Dependent and -Independent Fractionation of Hg Isotopes by Photoreduction in Aquatic Systems[J]. Science, 2007; 318:417-20.

-
- [2] Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2014; 42:249-69.
- [3] 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; 90:33-46.
- [4] 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; 44:7764-70.
- [5] Wang Z H, Chen J B, Feng X B, et al. Mass-dependent and mass-independent fractionation of mercury isotopes in precipitation from Guiyang, SW China[J]. Geoscience Frontiers.
- [6] Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007; 388:353-9.