科学通报 2012 年 第 57 卷 第 33 期: 3119 ~ 3124
自然科学基金项目进展专栏 论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

贵州不同汞污染区表层土壤汞同位素组成变化

冯新斌[①], 尹润生[②], 俞奔[①③], 杜步云[①③]

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 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
③ 中国科学院研究生院, 北京 100049;
E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

2012-05-07 收稿, 2012-07-02 接受
国家杰出青年科学基金(40825011)资助

摘要 贵州是目前我国汞污染非常严重的地区. 本研究报道了贵州省典型汞污染区(如汞矿区、锌冶炼区、燃煤电厂及自然背景区)表层土壤的汞同位素组成特征, 并对比了自然界主要汞排放源(如热液矿床、煤及大气样品等)的汞同位素组成. 研究发现, 不同汞污染区表层土壤的汞同位素组成存在较明显的差异. 其中, 汞同位素质量分馏(δ^{202}Hg)差异可达 2.0‰, 汞同位素非质量分馏(Δ^{199}Hg)差异可达 0.25‰, 表明汞同位素"MDF-MIF"二维体系可以成为示踪环境中汞的有效手段.

关键词
汞
同位素
表层土壤
示踪

汞是全球性的有毒重金属污染物. 研究显示, 全球大气汞总量相比工业革命前提高了 3 倍[1]. 汞污染在贵州省尤为严重[2]. 贵州省处于环太平洋汞矿化带, 是世界著名的汞产地之一. 虽然大规模的汞冶炼活动于 2004 年停止, 然而长期以来的汞矿生产给当地生态环境带来了非常严重的破坏[2]. 汞是锌矿的伴生元素[3]. 贵州是土法炼锌活跃的地区. 据报道, 贵州省锌矿汞含量普遍较高. 如 Feng 等人[4]研究表明, 贵州赫章地区锌矿含汞高达 66.8 μg g^{-1}. Li 等人[5]研究发现贵州省锌精矿中汞含量介于 1.06~87.1 μg g^{-1}. 由于在土法炼锌过程中缺乏有效的环保措施, 土法炼锌向大气释放了大量的汞, 给周围环境造成了严重的破坏[2,4,5]. 贵州省是我国重要的产煤大省, 其工业和生活耗煤超过 5000 万吨/年. 研究表明, 贵州省燃煤过程中除汞工艺相对落后, 加之由于该省特殊的地质背景, 其汞含量普遍较高[6]. 因此, 燃煤活动构成了贵州省主要的大气释汞源[2,6].

尽管前人关于贵州省的汞污染开展了大量的工作[2], 然而由于该地区汞污染存在复杂性和多元性, 阻碍了该区域环境治理方法及环境保护政策的制定. 近年来, 随着新一代 MC-ICP-MS 的发展成熟, 汞的稳定同位素体系在地球化学示踪研究方面取得了飞速的发展[7]. 前人测定了自然界中的不同环境介质, 如矿石[8~10]、煤[11,12]、土壤/沉积物[7,13~15]、大气[16]及生物样品[17]等的汞同位素组成, 发现了较大的汞同位素组成差异. 上述研究表明, 汞同位素可以作为一种成熟的示踪汞污染源及其地球化学过程的工具.

土壤在全球和区域汞的生物地球化学循环中扮演了非常重要的角色. 土壤既能成为大气汞沉降的汇, 也是水、大气以及动植物体中汞的源[18]. 本研究采集了贵州省几个典型汞污染区域的表层土壤, 如汞矿区、土法炼锌区、燃煤电厂以及背景区的表层土壤, 并测定了其汞含量和汞同位素组成. 本研究旨在查明不同汞污染区表层土壤是否存在不同的汞同位素组成特征.

1 研究方法

1.1 研究区域

如图 1, 本研究表层土壤(0~2 cm)的采样主要分布在如下 4 个地区:

(1) 万山汞矿区. 万山汞矿区位于贵州省东部,

英文版见: Feng X B, Yin R S, Yu B, et al. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5488-1

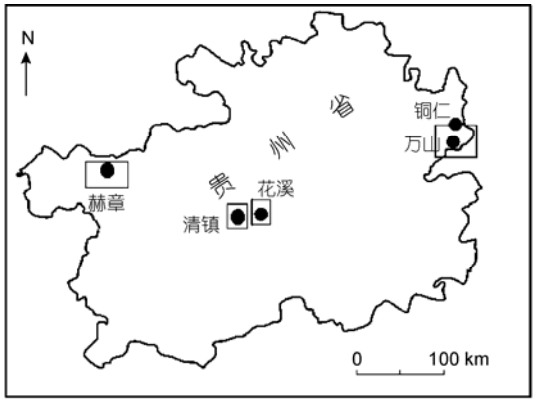


图 1 研究区和采样点位置

是全国最大的汞矿, 素有"汞都"之称. 该汞矿开采历史可以追溯到 3000 多年前[2]. 汞矿的大规模开采始于 20 世纪 50 年代. 长期以来的开采给当地环境, 如土壤/沉积物、水体以及农作物等造成了严重的汞污染[2]. (2) 赫章土法炼锌区. 该区位于贵州省西北部, 是贵州省土法炼锌非常活跃的地区. 关于该区的汞污染, 前人已有大量的报道[4,5]. (3) 清镇燃煤电厂. 该厂年产废渣量为 90 万吨左右, 其中粉煤灰产生量为 80 万吨, 有研究发现, 由于燃煤活动, 该地区表层土壤汞含量超过> 0.30 μg g^{-1}[19]. (4) 花溪公园背景区. 本研究选取花溪公园作为背景区. 花溪公园远离直接人为汞排放活动, 有研究表明该地区大气汞含量约为 2.12~12.8 ng m^{-3}, 表层土壤汞含量为 0.25~0.30 μg g^{-1} [20].

如图 1, 本研究采集了万山汞矿区(n = 8)、赫章土法炼锌区(n = 4)、清镇燃煤电厂(n = 3)以及花溪公园 (n = 3)的 0~2 cm 表层土壤. 为了避免样品的交叉污染, 所有采集样品装入聚乙烯自封袋密封保存. 之后, 样品先在干净的实验室自然风干, 混合均匀后, 用玛瑙研钵磨碎致小于 150 目(<106 μm), 装入聚乙烯自封袋密封保存待测.

1.2 总汞测定

取约 0.5 g 研磨至 150 目的土壤样品置于 25 mL 比色管中; 加入 5 mL 去离子水, 再加入 5 mL 新配的王水, 小心摇匀; 将比色管置于预热到 95℃水浴锅中, 盖上保鲜膜, 水浴加热 5 min; 再加入 5 mL 去离子水, 1 mL BrCl 溶液, 95℃水浴加热 30 min; 取出比色管, 凉至室温, 放置 24 h; 加入 200~400 μL 20%盐酸羟铵溶液, 去除过剩的 BrCl; 以去离子水定容至 25 mL; 取适量定容后的溶液采用 $SnCl_2$ 还原, 冷蒸气原子荧光光谱法(CVAFS, Tekran 2500)测定, 同时进行空白及标准物质的分析. 样品质量控制以标准物质(BCR-580)进行校正, 平均回收率为 92%~105%.

1.3 汞同位素测定

在 1.2 节基础上, 将样品消解液汞浓度稀释至 5 ng mL^{-1}, 进行汞同位素测定. 汞同位素测定在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 Nu-Plasma MC-ICP-MS(Nu Instrument Ltd., UK)仪器上完成. 具体的仪器参数、法拉第杯的设置、计算方法、测试过程等参照文献[21]. 本次研究对 Hg 同位素比值($^{202}Hg/^{198}Hg$, $^{201}Hg/^{198}Hg$, $^{200}Hg/^{198}Hg$, $^{199}Hg/^{198}Hg$) 进行测定. 汞的同位素比值用 $\delta^{xxx}Hg$(‰)表示, 汞的非质量分馏用 $\Delta^{xxx}Hg$(‰)表示, 计算公式参照文献[22]:

$$\delta^{xxx}Hg(‰) = \left(\frac{^{xxx}Hg/^{198}Hg_{sample}}{^{xxx}Hg/^{198}Hg_{NISTSRM3133}}\right) - 1 \times 1000, \quad (1)$$

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

$$\Delta^{201}Hg(‰) = \delta^{201}Hg - (0.752 \times \delta^{202}Hg), \quad (3)$$

其中 XXX 分别指 202, 201, 200, 199.

2 结果与讨论

2.1 贵州省不同地区表层土壤汞含量分布

如图 2 所示, 贵州省不同汞污染区域表层土壤汞含量变化差异较大, 汞含量变化范围从 0.13~127 μg g^{-1}. 其中, 万山地区由于长期的汞矿冶炼活动, 产生了大量的汞矿渣和汞废石, 可能导致土壤汞含量的升高[2]. 本研究发现, 万山汞矿区表层土壤平均汞含量为 78.48 μg g^{-1} (n = 8), 变化范围从 49~127 μg g^{-1}, 高于国家规定的土壤的三级标准(1.5 μg g^{-1}), 已不宜于农业耕种[23].

如图 2, 赫章土法炼锌地区表层土壤的汞含量变化范围为 0.23~0.37 μg g^{-1}, 几何平均值为 0.29 μg g^{-1}, 高于 Feng 等人[4]报道的该区域的土壤背景值(0.14 ± 0.05 μg g^{-1}). Feng 等人[4]研究表明, 赫章土法炼锌地区表层土壤汞主要来自于土法炼锌活动释放汞的沉降作用.

本研究发现, 清镇电厂表层土壤具有相对较低的汞含量(如图 2). 其表层土壤汞含量变化范围从 0.13~0.18 μg g^{-1}, 几何平均值为 0.15 μg g^{-1} (n = 3),

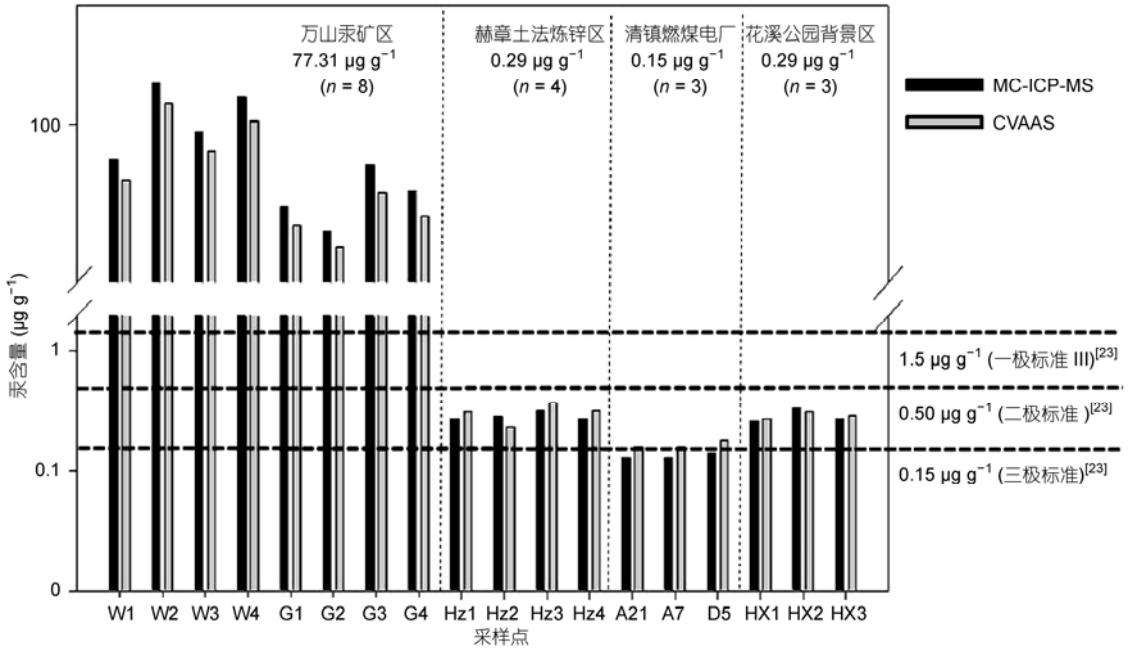


图 2　贵州省不同地区表层土的汞含量分布特征

与国家规定的土壤的三级标准(0.15 μg g^{-1})的一级标准接近[23]. 然而, 花溪公园表层土壤汞含量相对清镇燃煤电厂汞含量较高, 其汞含量几何平均值为0.29 μg g^{-1} (n=3), 高于已报道的背景区土壤的汞含量[24]. 本研究认为, 花溪公园表层土壤较高的汞含量可能是由于该地区较高的土壤背景值或者外源的人为汞输入导致的.

2.2　不同人为汞污染源汞同位素特征

我国主要人为汞源包括燃煤、有色金属冶炼等. 如图 3, 本研究总结了前人关于几种主要人为汞污染源的汞同位素组成特征, 包括汞同位素质量分馏(MDF, δ^{202}Hg)和汞同位素非质量分馏(MIF, Δ^{199}Hg)特征. 如图 3 所示, 热液矿石(如辰砂、黑辰砂、闪锌矿等)的汞同位素组成可以反映有色金属冶炼所释放的汞. 尽管在热液矿床中汞同位素组成δ^{202}Hg的变化差异超过 6‰, 然而本研究发现绝大多数矿石汞同位素组成相对集中, 其平均值为–0.67‰ ± 0.81‰ (2σ, n = 177)[8~10,13,14,25~28], 并且绝大多数热液矿石的汞同位素非质量分馏特征不明显, 其 Δ^{199}Hg 普遍<0.2‰ (图 3). 如 Hintelmann 和 Lu [8]通过测定世界不同地区汞矿的辰砂样品的汞同位素组发现, 全球汞矿辰砂δ^{202}Hg 的变化范围从–1.33‰到 0, 平均值为–0.88‰ ± 0.44‰ (2σ, n = 14). Smith 等人 [10]研究了美国 California Coast Ranges 地区的汞矿床及岩石样品的汞同位素组成特征, 发现绝大多数样品的汞同位素组成δ^{202}Hg 平均值为–0.64‰ ± 0.87‰ (2σ, n = 146). Blum 和 Bergquist[22]报道了全球最大的汞矿(Almadén 汞矿)辰砂样品的汞同位素组成, 其δ^{202}Hg 平均值为–0.54‰. Yin 等人[28]测定了万山汞矿地区的辰砂样品汞同位素组成, 其平均值为–0.74‰ ± 0.11‰ (2σ, n = 14). Sonke 等人[26]测定了世界不同地区的锌矿样品, 发现其平均值为–0.24‰ ± 0.15‰ (2σ, n = 2).

如图 3 所示, 煤中汞同位素组成相比热液矿床具有明显不同的汞同位素组成[11,12]. 本研究统计了前人发表的煤中的汞同位素数据. 研究发现, 全球煤中汞同位素组成δ^{202}Hg 变化范围从–0.11‰ ~ –2.98‰, 其平均值为–1.29‰ ± 0.64‰ (2σ, n=146), 低于热液矿床的δ^{202}Hg 值. 与此同时, 煤中汞同位素非质量分馏特征相对明显, 其 Δ^{199}Hg 平均值为–0.09‰±0.17‰ (2σ, n = 146). 前人研究发现, 煤中汞主要来自于植物吸收的大气汞和后期热液侵入的地质成因的汞[12]. 煤中汞同位素的非质量分馏特征 Δ^{199}Hg:Δ^{201}Hg 比值约为 1:1[28], 表明煤中的部分汞曾经历了 Hg^{II} 的光致还原作用[11].

如图 3 所示, 人为活动所释放的汞的汞同位素非质量分馏特征并不明显[16,29], 然而自然界的许多环境介质, 如水生生物[17]、大气样品[16]却具有明显的非

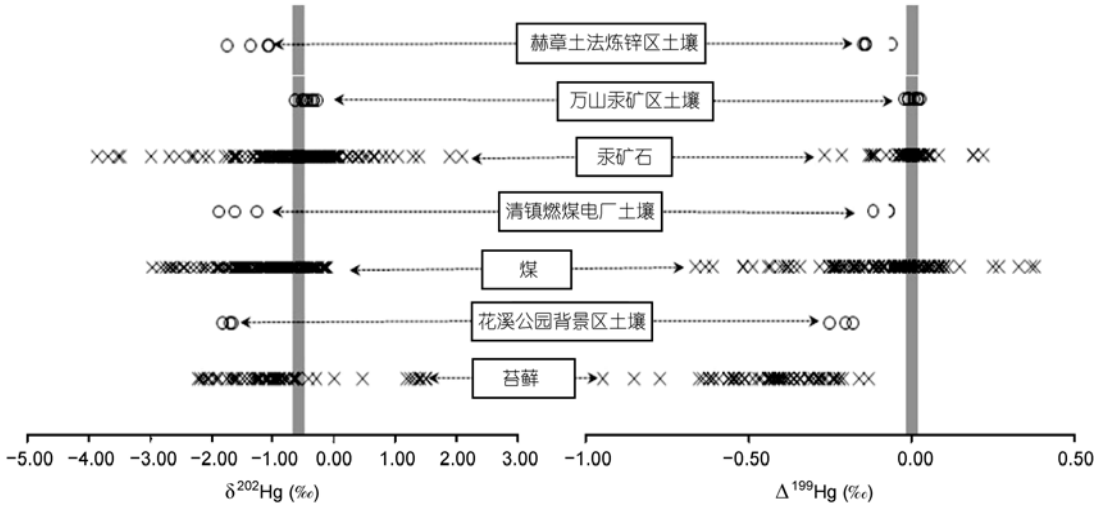


图 3 贵州省不同地区表层土壤及不同汞污染源[16~22,43~47]的 δ^{202}Hg (‰)和 Δ^{199}Hg(‰)的分布特征

质量分馏特征. 尤其是大气样品偏负的汞同位素非质量分馏特征表明: 大气汞排放到表生环境曾经历非常复杂的地球化学循环[30,31], 如光化学作用[17]、微生物作用[32]、挥发作用[33]等, 并能导致汞同位素组成的变化. 尽管人为大气活动排放汞的非质量分馏相对较小或不明显[16,29], 然而前人在表生环境介质, 如水生生态系统[27~29]、大气样品[25,26]等发现了非常明显的汞同位素非质量分馏. 如图 3, 尤其是大气汞样品(如苔藓样品)表现为相对偏负的 Δ^{199}Hg 值, 其平均值为–0.43‰± 0.14‰(2σ, n = 72), 这表明全球大气汞都经历了非常普遍的光致还原作用[16]. Sonke [29]的最新研究表明, 由于水体汞的光致还原作用, 汞同位素的非质量分馏可能是一个全球性的普遍现象.

2.3 贵州省不同地区表层土壤汞同位素组成特征

如图 4 所示, 贵州省不同汞污染地区土壤汞同位素组成表现出明显的差异. 其中δ^{202}Hg 变化范围约为 2.0‰; 汞同位素的非质量分馏 Δ^{199}Hg 变化范围约为 0.25‰. 本研究同位素测定的δ^{202}Hg 和 Δ^{199}Hg 精度分别为 0.08‰和 0.05‰, 表明汞同位素可能成为未来示踪土壤汞污染源的有效工具.

Yin 等人[28]测定了万山汞矿地区辰砂和汞矿渣的汞同位素组成, 其中, 辰砂的汞同位素组成δ^{202}Hg 为–0.74‰ ± 0.11‰ (2σ, n = 14); 汞冶炼废渣的汞同位素组成δ^{202}Hg 为 0.08‰ ± 0.20‰ (2σ, n = 11), 且无明显的 MIF. 如图 4, 万山汞矿区表层土壤汞同位素组成恰好处于该区辰砂和汞冶炼废渣之间, 表明万山汞矿地区表层土壤中的汞污染可能是由于二者的混合作用导致的. 万山汞矿地区表层土壤 Δ^{199}Hg 变化范围从–0.02‰到 0.07‰, 未见明显的汞同位素非质量分馏. 迄今为止, 导致自然界汞同位素非质量分馏的原因主要是由于水体汞(Hg^{II} 和 MeHg)的光还原反应[17]. 尽管在万山汞矿地区土壤溶液中也可能存在这种水体汞的光还原反应, 然而, 相比该地区土壤较高的汞含量(49~127 μg g^{-1}), 光还原反应所导致的非质量分馏特征可能只占很少的一部分.

如图 4 所示, 与万山汞矿区不同, 其他地区(如

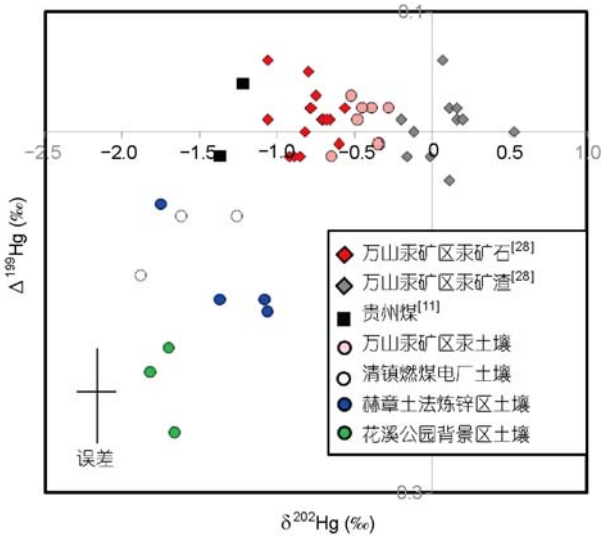


图 4 贵州省不同地区表层土壤、贵阳煤[19]及万山汞矿[22, 46]中 δ^{202}Hg (‰)和 Δ^{199}Hg(‰)的关系

赫章土法炼锌区、清镇电厂以及花溪公园)的表层土壤汞同位素组成δ^{202}Hg相对偏负，并且表现相对明显的汞同位素非质量分馏特征. 其中: (1) 赫章土法炼锌区表层土壤的δ^{202}Hg变化范围从–1.06‰到–1.75‰, 平均值为–1.32‰ ± 0.32‰(2σ, n = 4). Δ^{199}Hg变化范围从–0.06‰到–0.15‰, 平均值为–0.12‰ ± 0.04‰ (2σ, n = 4); (2) 清镇电厂地区表层土壤的δ^{202}Hg变化范围从–1.26‰到–1.88‰, 平均值为–1.59‰ ± 0.31‰ (2σ, n = 3). Δ^{199}Hg变化范围从–0.07‰到–0.12‰, 平均值为–0.09‰ ± 0.03‰(2σ, n = 3); (3) 花溪公园地区表层土壤的δ^{202}Hg 变化范围从–1.66‰到–1.82‰, 平均值为–1.73‰ ± 0.08‰(2σ, n = 3). Δ^{199}Hg变化范围从–0.18‰到–0.25‰, 平均值为–0.21‰ ± 0.04‰ (2σ, n = 3). 如本文2.2节所述, 有色金属冶炼所释放的汞同位素非质量分馏并不明显, 其 Δ^{199}Hg 通常小于 0.2‰. Biswas 等人[11]测定了贵州地区的煤样, 并未发现明显的汞同位素非质量分馏特征. 因此, 本研究测定的表层土壤中 δ^{202}Hg 和 Δ^{199}Hg 的变化可能是由于不同汞污染源的混合作用以及汞在自然界的同位素分馏过程引起的.

由于表层土壤有机质含量相对较高, 并且有机质能够和汞紧密结合, 因此表层土壤能够富集大量从大气沉降的汞[1]. 已有研究表明, 大气汞沉降是土壤的重要来源之一[11,29]. 目前, 导致汞同位素非质量分馏的主要机制包括核体积效应[34]和核磁效应[35]. Bergquist 和 Blum 首次发现汞(Hg^{II}和MeHg)在水环境中发生光致还原反应的过程中会导致汞同位素非质量分馏, 其同位素倾向于富集在剩余液体中, 并且Δ^{199}Hg:Δ^{201}Hg之间分别呈1和1.36的线性关系, 核磁效应被认为是产生这一关系的主要原因. 也有研究表明在光还原过程中, Δ^{199}Hg:Δ^{201}Hg 的变化介于1.19~1.31 [17].

如图5所示, 本研究表层土壤汞同位素非质量分馏 Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg 约为 1, 表明光化学反应是导致贵州省表层土壤汞同位素非质量分馏的主要原因. 苔

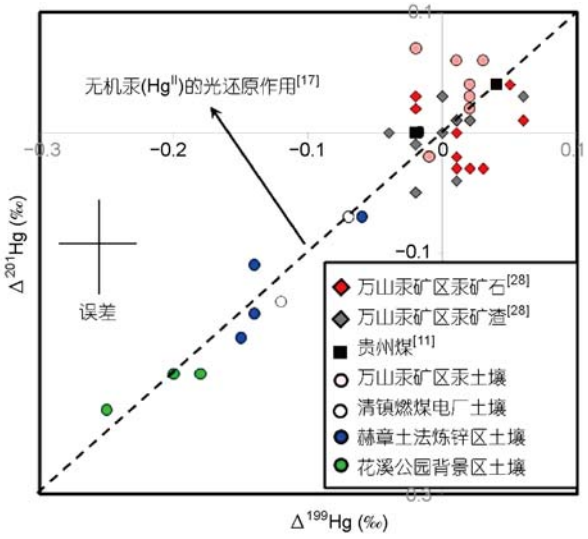


图 5　贵州省不同地区表层土壤、贵阳煤[19]及万山汞矿[22, 46]中 Δ^{199}Hg(‰)和 Δ^{201}Hg(‰)的关系

鲜是大气汞的指示植物. 最近对苔鲜汞同位素组成的研究发现, 由于全球水体汞的光致还原作用, 苔鲜具有明显偏负的汞同位素非质量分馏, 其 Δ^{199}Hg 平均值为–0.43‰ ± 0.14‰ (2σ, n = 72). 本研究测定的贵州不同汞污染区汞同位素非质量分馏数据表明: 大气汞沉降是该地区表层土壤的一个重要汞污染来源, 从而证明汞同位素的“质量分馏-非质量分馏”二维体系能够成为未来示踪土壤汞来源的有效工具.

3　结论

本研究通过测定贵州省不同汞污染区表层土壤的汞同位素组成, 发现不同汞污染区域土壤具有不同的汞同位素组成特征. 本研究揭示, 汞同位素的“质量分馏-非质量分馏”二维体系可能成为未来示踪土壤汞来源的有效工具. 尤其是汞同位素的非质量分馏特征对于示踪和定量表层土壤大气汞的贡献率可以发挥有效的作用.

参考文献

1　Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment. Water Air Soil Pollut, 1991, 55: 193–216
2　Feng X B, Qiu G L. Mercury pollution in Guizhou, Southwestern China — An overview. Sci Total Environ, 2008, 400: 227–237
3　Yin R, Feng X, Li Z, et al. Metallogeny and environmental impact of Hg in Zn deposites in China. Appl Geochem, 2012, 27: 151–160
4　Feng X, Li G, Qiu G. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang county, Guizhou, China: Part 2. Mercury contaminations to soil and crop. Sci Total Environ, 2006, 368: 47–55

5 Li G, Feng X, Qiu G, et al. Environmental mercury contamination of an artisanal zinc smelting area in Weining County, Guizhou, China. Environ Pollut, 2008, 154: 21–31
6 Streets D, Hao J, Wu Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China. Atmos Environ, 2005, 39: 7789–7806
7 Foucher D, Hintelmann H. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal Bioanal Chem, 2006, 384: 1470–1478
8 Hintelmann H, Lu S Y. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. Analyst, 2003, 128: 635–639
9 Smith C N, Kesler S E, Klaue B, et al. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. Geology, 2005, 33: 825–828
10 Smith C N, Keslera 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. Earth Planet Sci Lett, 2008, 269: 399–407
11 Biswas A, Blum J D, Bergquist B A, et al. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. Environ Sci Technol, 2008, 42: 8303–8309
12 Lefticariu L, Blum J, Gleason J. Mercury isotopic evidence for multiple mercury sources in coal from the illinois basin. Environ Sci Technol, 2011, 45: 1724–1729
13 Foucher D, Ogring N, Hintelmann H. Tracing mercury contamination from the Idrija Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements. Environ Sci Technol, 2009, 43: 33–39
14 Feng X, Foucher D, Hintelmann H, et al. Tracing mercury contamination sources in Sediments using mercury isotope compositions. Environ Sci Technol, 2010, 44: 3363–3368
15 Liu J, Feng X, Yin R, et al. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang River, the Pearl River Delta, China. Chem Geol, 2011, 287: 81–89
16 Carignan J, Estrade N, Sonke J, et al. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. Environ Sci Technol, 2009, 43: 5660–5664
17 Bergquist B A, Blum J D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. Science, 2007, 318: 417–420
18 Davidson C M, Reis A T, Rodrigues S M, et al. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. Chemosphere, 2010, 81: 1369–1377
19 Zhang H, Feng X, Larssen T, et al. In inland China, rice, rather than fish is the major pathway for methylmercury exposure. Environ Health Perspect, 2010, 118: 1183–1188
20 Meng B, Feng X, Qiu G, et al. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (Oryza sativa L.) plants and possible bioaccumulation pathways. J Agric Food Chem, 2010, 58: 4951–4958
21 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. Chin J Anal Chem, 2011, 38, 7: 929–934
22 Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. Anal Bioanal Chem, 2007, 388: 353–359
23 国家环境总局. 土壤环境质量标准. GB15618–1995, 1995
24 Zhang X M, Luo K L, Sun X Z, et al. Mercury in the topsoil and dust of Beijing City. Sci Total Environ, 2006, 368: 713–722
25 Stetson S J, Gray J, Wanty R B, et al. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste calcine from areas mined for mercury. Environ Sci Technol, 2009, 43: 7331–7336
26 Sonke J E, Schafer J, Chmeleff J, et al. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries. Chem Geol, 2010, 279: 90–100
27 Gehrke G E, Blum J D, Marvin-DiPasquale M. Sources of mercury to San Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 691–705
28 Yin R S, Feng X B, Wang J X, et al. Mercury speciation, mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediments in Wanshan mercury mining area, SW China. Chem Geol, 2012, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.04.030
29 Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 4577–4590
30 Yin R, Feng X, Shi W. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review. Appl Geochem, 2011, 25: 1467–1477
31 Johansson K, Bergback B, Tyler G. Impact of atmospheric long range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment. Water Air Soil Pollut Focus, 2001, 1: 279–297
32 Kritee K, Barkay T, Blum J D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. Geochim Cosmochim Acta, 2009, 73: 1285–1296
33 Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. J Anal At Spectrom, 2007, 22: 1097–1104
34 Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71: 2170–2189
35 Buchachenko A L, Ivanov V L, Roznyatovskii V A. On the magnetic field and isotope effects in enzymatic phosphorylation. Dokl Phys Chem, 2007, 413: 39