

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.02.2014110708

冯新斌, 王训, 林哲仁, 等. 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其同位素分馏[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 203-211
FENG Xinbin, WANG Xun, LIN Zheren, et al. Biogeochemical cycling and isotopic fractionation of mercury in subtropical and temperate forest ecosystem[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 203-211

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其同位素分馏*

冯新斌** 王训 林哲仁 付学吾

(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)



冯新斌, 研究员, 中国科学院地球化学研究所副所长兼党委副书记, 中国科学院“百人计划”入选者, 国家自然科学基金委员会杰出青年基金获得者, 中组部首批“万人计划”入选者, 科技部重大基础研究计划“973”项目首席, 荣获“全国优秀科技工作者”称号, 享受国务院政府特殊津贴, 贵州省核心专家。从事环境中汞、镉、铅等有害重金属元素的生物地球化学循环与人体健康、重金属污染环境修复和非传统元素稳定同位素地球化学的研究。在地表与大气汞的交换过程与机理、大气汞长距离传输、水库汞的生物地球化学循环规律、水稻富集甲基汞的机理及汞同位素地球化学方面取得重要学术成果, 获得国内外同行高度认可, 任多个国际学术刊物的副主编和编委。

摘要 汞是通过大气进行长距离传输的全球污染物, 引起国际社会和学术界高度关注。陆地森林生态系统是全球物质循环最为活跃的地方, 但其对全球汞的生物地球化学循环影响的认知还不清楚。同时, 森林生态系统汞的生物地球化学循环过程可能对全球大气汞同位素组成产生重要的影响, 但目前这两方面的研究还非常缺乏, 制约了对全球尺度汞的生物地球化学循环深化规律的把握。本课题组拟在我国温带和亚热带选择3个森林小流域, 首先系统开展森林小流域汞的质量平衡研究工作, 深入刻画森林流域汞的生物地球化学演化规律, 在此基础上开展流域汞的生物地球化学循环过程中汞同位素的分馏特征研究, 最终建立流域尺度森林系统汞及其同位素的生物地球化学模型。该项目将极大推进对森林流域尺度汞的生物地球化学循环的认知, 探讨森林生态系统与大气汞交换过程对全球尺度汞生物地球化学循环和对大气汞同位素组成的影响, 为最终建立基于汞同位素的全球汞生物地球化学循环模型提供基础数据。

关键词 汞, 森林生态系统, 汞同位素, 质量平衡, 生物地球化学循环。

Biogeochemical cycling and isotopic fractionation of mercury in subtropical and temperate forest ecosystem

FENG Xinbin** WANG Xun LIN Zheren FU Xuewu

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002, China)

Abstract: Mercury is regarded as a global pollutant due to the fact that it can be transported for a long distance in the atmosphere, and thus attracts attentions from both public sectors and scientific society. The mass exchanges in forest ecosystems are very active, but the role of forest ecosystem on global mercury geochemical cycling is still largely unknown. Meanwhile, the cycling of mercury in forest ecosystem may have altered mercury isotope ratios in the atmosphere. However, so far the knowledge on these two aspects is still lacking, hindering our understanding of the

2014年11月7日收稿。

* 国家自然科学基金项目(41430754)资助。

** 通讯联系人, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

global cycle of mercury in the environment. In the project, we will select 3 small forest catchments from subtropical and temperate regions in China as our study areas. First of all, we will establish a detailed mercury mass balance in the ecosystems, and decipher the biogeochemical cycling of mercury in forest ecosystems. Based on this, we will investigate mercury isotope fractionation during mercury geochemical cycling processes in the forest ecosystems. Finally, we will develop biogeochemical cycling models in forest ecosystem for both mercury and mercury isotopes. Our project will advance our knowledge on mercury cycling in forest ecosystems, and discuss the impact of mercury exchange between atmosphere and forest on the global cycling of mercury in the atmosphere and on mercury isotope ratios in global atmosphere. In the end, our project will provide important data for the development of new generation global mercury models based on mercury isotope information.

Keywords: mercury, forest catchment, mercury isotope, mass balance, biogeochemical cycling.

1 汞是国际关注的全球污染物

汞是毒性最强的重金属污染物之一,已被我国和联合国环境规划署、世界卫生组织、欧盟及美国环境保护署等机构列为优先控制污染物。由于欧美经济快速发展向环境排放大量汞,上世纪八十年代初人们发现北欧和北美偏远地区很多湖泊鱼体汞含量超过世界卫生组织建议的水产品食用标准,对此各国政府在这些湖泊周围设置警示牌,提醒公众避免食用高甲基汞含量的鱼种。研究表明,北欧和北美偏远地区湖泊鱼体汞污染是人为活动排放的汞经大气长距离迁移后的沉降所造成。自此,人们认识到汞是一种通过大气进行长距离跨国界传输的全球污染物^[1],而通过食物的长期低剂量暴露导致的健康影响是国际控制汞污染的直接动因。

鉴于全球汞污染的严峻形势,联合国环境规划署决定在2010—2013年召开5次政府间谈判委员会系列会议,并于2013年10月已达成一项具有法律约束力的国际汞公约-水俣公约,旨在控制和削减全球人为汞排放和含汞产品的使用。该公约与涉及持久性有机污染物的《斯德哥尔摩公约》和应对气候变化温室气体的《京都议定书》一样,成为最高级别的国际法。我国政府积极参与了国际汞公约谈判,并签署了水俣公约,充分体现了对全球环境保护的重视。2011年,国务院批准的《重金属污染综合防治“十二五”规划》(国函〔2011〕13号)中,将汞列为重点管控重金属之一,并明确提出了“十二五”期间重点区域的汞排放量要比2007年减少15%、非重点区域汞污染物排放量不超过2007年水平的目标。

与其他重金属显著不同,汞是通过大气进行长距离和跨国界传输的全球污染物,因此,全面认识汞的大尺度迁移规律一直是国际学术界关注的焦点。对汞的全球尺度的研究包括:全球尺度人为活动汞排放清单建立、大气汞的迁移转化规律认识及汞在大气与地表(海洋和陆地生态系统)间的相互作用规律揭示等3个方面^[2]。在这些研究的基础上建立全球尺度大气汞的迁移模型。目前国际学术界在不同尺度大气汞的传输模型开发和大气汞的观测网络建设等方面取得许多重要进展。欧美学者相继开发了一系列大气汞模型,包括GEOS-Chem-Hg^[3-4]、GRAHM^[5-6]、CMAQ-Hg^[7-8]、GLEMOS^[9]、CTM-Hg^[10]、MOGUNTIA^[11]和ECHMERIT^[12]等。同时欧美等也相继建立了大气汞和沉降通量观测网络,如美国(AMNet)、加拿大(CAMNet)、欧洲及地中海(MOE-MAMCS)以及近期由欧共体资助建立的全球大气汞观测网络(GMOS),这些观测站采用统一标准操作程序(SOPs),对大气不同形态汞,即气态单质汞(GEM)、气态氧化态汞(GOM)和颗粒态汞(PBM)及湿沉降通量进行长期连续观测,这对于评价区域的大气汞分布、迁移转化和环境效应提供了宝贵基础数据。但目前的大尺度模型计算结果与这些观测网络的观测结果之间还存在很大差距^[5-6,13],表明我们对全球大气汞的迁移转化的认识还很匮乏。

2 陆地森林生态系统对汞的全球生物地球化学循环的贡献还远未认识清楚

全球森林占陆地面积的31%^[14],但其从大气吸收的碳汇通量占全球地表吸收总碳汇通量的近55%。在全球的碳循环中,森林系统是一个持久的、储存量相当可观的碳汇^[15]。近年来,越来越多的资料显示,汞在陆地生态系统的迁移转化与有机碳存在明显的相关性^[16-18],且在局部区域长时间的观测发现,大气总汞浓度的季节变化特征与CO₂的变化特征相似^[19]。这表明汞的全球生物地球化学循环与碳

的全球生物地球化学循环可能存在耦合关系. 然而, 对森林植被在陆地生态系统汞的生物地球化学循环中的角色的认识(汞汇还是汞源?) 仍存在很大的争议. 一方面早期的研究表明, 森林植被可通过叶片的蒸腾作用向大气释放汞^[20-21]. 同时一些模型计算结果也说明森林的汞释放对区域或全球汞生物地球化学循环影响重大, 能占到陆地生态系统自然源汞排放量的 75%^[4, 22-24]. 另一方面, 植物根系的屏障作用加大了土壤溶液中的无机汞进入到植物的体内的难度^[18, 25-26], 而在全球偏远的背景区, 广袤的植被叶片可通过表皮层截留或气孔吸收大气汞. 叶片从大气吸收汞成为森林生态系统汞的干沉降过程的重要组成部分. 叶片干沉降过程累积的汞, 可通过穿透雨、凋落物进入到地表, 或库存到木质部. St Louis 等^[27]的研究表明穿透雨与凋落物输入的汞都是来自大气. 已有研究表明木质部汞的累积与大气汞的浓度存在很好的相关性, 这揭示了木质部中的汞可能主要来自大气^[28]. 同时我们课题组的研究也发现水稻叶片中的汞主要来自大气^[29], 且叶片从大气吸收的汞可向茎、果实、根传递. 引人注意的是, 全球植被地上部分的生物年产量高达千亿吨级, 如果按文献报道的全球植被叶片汞含量均值为 $24 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 茎的为 $6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 粗略计算发现, 全球森林植被叶片与茎从大气的年吸收汞量分别高达 885 t 与 139 t^[19], 而全球大气汞的库存量为 5000 t 左右^[30]. 因此, 森林植被可能是大气汞的汇, 而且这个汇的通量还可能远远被低估了. 综上所述, 由于对森林系统在全球汞的生物地球化学循环中扮演角色的认识存在巨大的争议, 这增加了对汞的全球生物地球化学循环认识的不确定性.

森林是一个多介质的生态系统, 大气汞在森林生态系统的生物地球化学循环主要包括以下 4 个传输途径: (1) 植被叶片-大气界面的汞交换; (2) 森林土壤-大气界面汞交换; (3) 植被-土壤系统的汞交换 (包括植被蒸腾作用从土壤溶液吸收汞并向地上部份传输(存较大争议)、植被吸收土壤释放的汞、植被凋落物向土壤输入汞、穿透雨向土壤输入汞); (4) 地表径流-土壤-地下渗流系统汞交换. 因此, 弄清森林生态系统汞的生物地球化学循环规律, 对认识森林生态系统在全球汞的生物地球化学循环中扮演的角色及建立全球的汞生物地球化学循环模型有着极其重要的意义. 近 20 年来, 欧洲和北美研究人员尝试开展了一些森林小流域汞循环模型的研究工作. 这些研究通过对森林生态系统大气降水、穿透雨和地表径流汞含量的长期观测, 粗略地计算了森林生态系统汞的输入和输出通量^[31-33]. 结果显示, 大气向森林生态系统输入的汞绝大部分 (>80%) 被保留在森林土壤中, 证明了森林是一个重要的大气汞汇. 我国研究人员也开展了一些森林小流域汞循环的研究, 得出了和国外类似的研究结果. 比如张晓山课题组^[34]对贵州雷公山和重庆铁杉坪的研究发现大气汞向森林生态系统净沉降通量在 $49-214 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ 之间, 约占森林大气汞沉降通量的 41%—74%. 我们课题组也开展了四川贡嘎山森林生态系统汞输入和输出通量的研究^[35], 结果发现大气沉降到森林生态系统的汞有 70% 保留在森林土壤中, 每年森林生态系统汞的净沉降通量达到了 $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. 在土壤-地下渗流界面的汞交换过程中, 由于表层土壤富含对汞具有极强亲和性的有机质, 因此经表层土壤的过滤吸附后, 地下水中的汞含量相比地表水要低 2—7 倍^[36-37], 故地下渗流对汞的携带作用可以忽略. 然而, 以上这些研究并未考虑或较大简化森林植被-大气界面及森林植被-土壤界面汞交换过程, 因此无法精确把握汞在森林生态系统的迁移转化规律.

目前森林系统的汞观测结果与现有模型研究输出结果还有很大差距. 在最新的自然源的排汞模型中, 植被表现为大气汞的汇, 但由于森林土壤汞的再释放过程, 整个森林系统则表现为大气汞的净源^[38-40]. 在区域尺度或全球尺度的模型里, 如 CAMQ、GEOS-Chem-Hg、ECHMERIT 等模型, 忽视了汞在森林流域尺度迁移转化过程. 在涉及大气-陆地生态系统交换通量时, 多采用简单经验方程^[4, 22, 24, 39, 41], 致使森林冠层与大气汞间一些重要的迁移转化过程没有在模型中体现. 而流域尺度的模型, 如 INCA-Hg, 主要关注森林系统向下游水生生态系统的汞输出, 简化汞在森林系统各介质间的迁移转化过程^[42], 对大气-森林汞交换方面关注不够.

尽管前人在森林流域开展了大量关于汞质量平衡的研究工作, 但由于汞地球化学行为本身的复杂性、观测手段与实验方案的限制(如缺乏长时间的观测、对各个介质采样的不同步、大气-植被或大气-土壤通量交换的观测技术的缺陷或未被量化等), 以及模型参数化方案的不完善, 目前还没有一个系统的、旨在详细地阐释汞在森林流域的各介质迁移转化过程的研究工作. 简而言之, 在早期的观测与模型的研究中, 森林流域汞的质量平衡可能是不闭合的.

通过对水文条件清晰的森林小流域的详细研究, 有望精确刻画森林生态系统汞的生物地球化学循

环过程. 首先, 汞在森林生态系统的迁移转化具有高度内在相关性. 例如冠层截留的汞可通过穿透雨或凋落物进入到森林系统内部, 进而被土壤捕获或再释放返回大气或随径流输出, 最后通过汇水区汇集作用, 形成溪流, 离开森林系统, 进入到下游的水生生态系统. 这表明汞在森林系统各介质中的质量传递, 不是一个孤立的过程, 而是相互耦合联系的. 其次, 这种小流域的质量平衡研究能以小见大. 通过精确地把握汞在各介质间的迁移转化的质量流, 获得汞在介质间迁移转化的相关规律. 这些规律的把握不仅能阐释所研究的小流域汞的生物地球化学循环规律, 还可能移植到更大的生态系统中去, 为更大尺度模型建立提供基础数据.

3 汞同位素地球化学为探索全球汞生物地球化学循环的研究提供新契机

Hg 在自然界有 7 个稳定同位素, 分别为 ^{196}Hg 、 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 和 ^{204}Hg , 其质量数变化达 4%. 近年来, 随着新一代多接收器等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 的开发应用及样品前处理技术的进步, 使环境样品高精度汞同位素分析成为可能, Hg 同位素也成为国际地球科学和环境科学一个重要的研究方向. 研究表明, 在一系列涉及汞生物地球化学循环的重要过程, 如挥发过程、蒸发过程、氧化/还原、甲基化/去甲基化、吸附/解吸附等^[43-51] 都可以导致显著的汞同位素质量分馏 (Mass dependent fractionation, MDF). 除了 MDF, 一些特殊的生物地球化学过程如 Hg(II) 的光致还原、甲基汞 (MeHg) 的光降解^[48]、Hg(0) 的蒸发还能引起奇数汞同位素 (^{199}Hg 和 ^{201}Hg) 非质量分馏 (Mass independent fractionation, MIF). 在光致还原的动力学反应中, 汞同位素的磁效应 (magnetic isotope effect, MIE) 被认为导致了奇数汞同位素的 MIF. 其 MIF 的指纹特征以 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值保存下来^[48] (Hg(II) 的光还原反应约为 1, 而甲基汞的光降解反应为 1.36). 在部分平衡反应中, 如 Hg(0) 的蒸发过程, 核体积效应 (nuclear volume effect, NVE) 导致奇数汞同位素 MIF, 其 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 约为 1.6^[52]. 最近在大气降雨中发现了偶数汞同位素非质量分馏. Chen 等^[53] 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, 这意味着造成偶数汞同位素非质量分馏的生物地球化学过程异于奇数汞同位素. 综上所述, 汞同位素为研究汞的全球生物地球化学循环提供了全新的手段.

随着对汞同位素分馏体系认识的加深, 利用汞同位素的分馏属性, 阐释汞的地球化学循环特征, 是未来全球汞的生物地球化学循环模型发展的一个重要方向. 目前, 运用最为广泛的是源的示踪模型, 这类模型基于对自然样品的汞同位素质量与非质量分馏的信息, 利用一元或多元混合模式计算出各种源的贡献份额, 这为污染源的解析提供了重要的科学手段^[48, 54-57]. 随着国际学术界对主要汞排放源的汞同位素指纹特征以及汞在大气/水环境中形态转化过程汞同位素分馏特征研究的开展^[58-61], 将汞同位素信息运用到大尺度汞的生物地球化学循环模型逐渐成为现实. Sonke^[61] 根据 GEOS-Chem 的大气、海洋、土壤、海洋沉积物等汞库的质量传递结果, 首次建立了一维的全球奇数汞同位素非质量分馏的 MIF 模型. 其模拟结果揭示, 奇数汞同位素的非质量分馏可能是一种全球性的普遍现象, 但由于 GEOS-Chem 在大气-地表界面汞通量交换参数化方案的不完善性, 而使得模型中介质间的汞交换通量可能与实际情况有差异, 造成 MIF 模型模拟的结果还与实际观测的大气和降水中汞同位素观测值有很大的差别^[45, 53, 61].

要真正将汞同位素信息加入到全球大气汞循环模型中, 不仅需要掌握各排汞源汞的同位素指纹特征、汞在大气迁移转化过程的汞同位素分馏特征, 还需要了解大气与陆地和海洋生态系统系统交换过程汞的同位素分馏特征. 目前已有很多课题组在开展人为排汞源汞同位素指纹特征 (Biswas 课题组、冯新斌课题组)、汞在大气氧化/还原过程汞的同位素分馏 (Hintelmann 课题组、Bergquist 课题组、冯新斌课题组)、海气交换过程汞同位素分馏的研究 (Sonke 课题组、Blum 课题组), 但目前对大气汞在森林生态系统循环过程中的汞同位素分馏的研究还很少. Dermers^[62] 对大气-森林系统的汞同位素进行了初步的观测, 发现叶片吸收大气汞过程可以产生 3.5‰ 的汞同位素 $\delta^{202}\text{Hg}$ 质量分馏, 叶片在摄入大气汞时优先选择轻的汞同位素, 这与我们课题组发现水稻叶片吸收大气汞发生的汞同位素质量分馏结果一致^[29]. 如前所述, 全球森林叶片吸收的汞是一个容量相当可观的大气汞汇, 因此, 植被从大气吸收汞的过程产生的汞同位素质量分馏, 必将显著地改变大气汞的同位素组成. 我们课题组也开展了森林生态系统汞同位素的初步研究工作. Zhang 等^[63] 在雷公山的研究发现森林土壤汞的含量随着海拔增加而逐渐升高, “山

地汞诱捕效应”) ,且汞的同位素分馏特征表明随着海拔增加大气汞沉降通量增加 ,这表明山地森林生态系统对大气汞有很强的截留作用. 综上所述 ,森林生态系统汞的迁移转化过程汞的同位素分馏特征的认识是将汞同位素运用到大尺度汞循环模型的关键所在.

如前所述 ,对森林生态系统汞的质量平衡研究需要从小流域的研究着手 ,同样对森林生态系统汞的生物地球化学循环过程中汞同位素分馏特征的研究也需要从小流域的研究着手. 在一个封闭的森林小流域里 ,基于对小流域汞质量平衡的把握 ,根据汞同位素在大气-植被-土壤-径流的分馏特征则可以建立森林生态系统汞同位素模型. 基于森林小流域的汞同位素模型的优点在于: (1) 此类模型不仅能加深对汞在大气-陆地生态系统迁移转化的认识 ,其模拟的径流输出结果 ,还可能作为未来下游水生生态系统汞同位素模型的输入值. (2) 此类模型是基于生态尺度 ,在未来开发区域或全球尺度汞同位素模型时 ,是极具有参考借鉴价值或直接能成为其重要的子模块.

4 新技术和新方法的建立为研究流域尺度汞的生物地球化学循环及同位素分馏提供了保障

准确定量汞在森林各环境介质的储存量、迁移转化、同位素组成是建立流域尺度汞质量平衡及同位素模型的关键. 如前所述 ,由于观测手段和分析技术的限制 ,制约了早期森林流域质量平衡的精确构建. 大气-陆地生态界面汞的双向交换是流域汞循环的重要组成. 准确测定汞的界面交换是建立流域汞质量平衡的关键 ,而传统分析技术不能量化大气-界面的交换通量 ,这也是早期的森林生态系统汞质量平衡研究面临的重大难题.

目前地气交换的测定方法主要包括动力学通量箱法(Dynamic flux chamber ,DFC) 和微气象学法(Micrometeorological methods) . 由于动力学通量箱法成本低而被广泛应用^[64] . 但传统动力学通量箱是在固定抽气流速下进行测定 ,不能正确反应地气界面风摩擦驱动这一关键因子的影响作用 ,如在不同流速下其测定汞通量差异可高达 7 倍^[65] . 因此传统动力学通量法不能真实定量通量值. 而我们课题组在国家自然科学基金重点项目(农田生态系统地表自然排汞机理及通量估算模型的建立) 的资助下 ,已成功建立了测定地表与大气汞交换通量的新型动力学通量箱方法(Novel Dynamic Flux Chamber) . 该新型动力学通量箱法将箱外地表的摩擦驱动力(摩擦风速) 与箱内的摩擦风速相关联 ,克服了传统通量箱单一操作流速的制约^[66] .

微气象方法相比通量箱方法具有更大的时空尺度、原位不扰动等优点而发展起来. 由于缺乏精确测定大气汞浓度的高频探头(一般为 10 Hz) ,微气象方法主要的发展方向为基于涡度相关理论的弛豫涡旋积累法(REA) 与通量梯度法^[67-69] . 通量梯度法对微量气体分析检测限要求较高 ,特别是当标量垂直差异较小和大气湍流条件差(如夜晚低湍流情况) 时测定的通量误差极大^[67-69] . 而 REA 已在多种复杂地形 ,成功地完成对其他微量气体(如 NH_x 、 HNO_x 、DMS、VOCs 等) 的通量测定^[71-75] . 考虑到森林系统复杂的地形与通量梯度法的缺陷 ,REA 可能是较为理想测定地表与大气汞交换通量的方法. 而国际上 ,目前只有少数实验室成功应用该方法开展地表汞通量的观测研究^[76-79] .

综上所述 ,新型动力学通量箱能有效地捕捉大气-土壤汞的通量交换; 弛豫涡旋积累法能捕捉到大气-植被-土壤尺度的净汞交换通量. 相比早期的森林流域系统的地气通量交换研究手段 ,这两种方法的有效结合 ,能够使我们在不同的界面尺度研究地气交换 ,因此能建立更完善的流域尺度汞的质量平衡.

同时 ,本课题组还在国内率先开展汞同位素环境地球化学的研究 ,先后建立了固体样品(土壤、植物等)^[29]、大气样品^[80] 以及水样品^[81] 等汞同位素的分析方法. 为开展森林小流域尺度汞的质量平衡及森林生态系统汞的生物地球化学循环过程汞同位素分馏研究的提供了充分的实验条件.

5 拟开展研究及展望

从我国的气候分带看 ,温带和亚热带为主要的的气候类型 ,因此本课题组将在我国温带和亚热带选择 3 个森林小流域 ,开展以下 4 个方面的详细观测与研究:

(1) 流域植被、土壤分布及气象参数的观测: 收集流域内土壤和植物分布信息 ,建立流域数字化地图; 建立流域地表径流监测及收集设施 ,实时观测地表径流量变化; 建立流域气象观测站 ,在研究期内高时间分辨率观测光照强度、大气温度、相对湿度、风向、风速、土壤温度、降雨量等参数. (2) 流域汞的质

量平衡建立: 通过系统样品采集, 获得森林流域各个环境介质间的汞质量流, 建立闭合的质量平衡. 森林流域闭合的汞质量平衡将是汞同位素数据分析、汞生物地球化学及其同位素模型的关键参照数据及理论依据. (3) 流域汞生物地球化学循环过程汞同位素分馏: 主要探索叶片与大气汞交换过程、雨水洗脱叶片沉降汞过程、地表土壤与大气汞交换过程、叶片降解过程和地表径流形成过程汞同位素分馏特征, 为森林流域及未来水生系统同位素模型的建立提供基础数据. (4) 流域尺度森林系统汞及其同位素的生物地球化学模型建立: 在本课题组获得的森林流域闭合的汞质量平衡基础上, 把汞同位素纳入模型, 建立一个新的森林流域汞及其同位素地球化学循环模型.

该研究将建立亚热带和温带森林小流域的汞质量平衡; 刻画森林生态系统汞的生物地球化学循环过程汞同位素的分馏特征; 建立基于汞同位素的新型森林小流域尺度汞的生物地球化学循环模型; 推进对流域尺度汞的生物地球化学循环的认识, 为最终建立基于汞同位素的全球汞生物地球化学循环模型提供基础数据. 从而明确森林生态系统从大气吸收汞的量及其归宿、清晰森林生态系统与大气汞的交换过程对大气汞同位素组成的影响、确定基于汞同位素组成的流域尺度汞生物地球化学循环模型的建立方法.

该研究拟开展的森林小流域汞的生物地球化学循环过程及汞同位素分馏, 是目前国际学术界对汞的全球生物地球化学循环认识的薄弱环节, 研究结果将为正确认识汞的全球生物地球化学循环及未来履行国际公约提供重要基础数据, 具有科学前沿性和国家需求的紧迫性.

其首次将在建立流域尺度汞的质量平衡基础上, 建立流域尺度汞同位素模型; 将汞同位素地球化学手段运用到流域尺度汞的生物地球化学循环规律的研究; 将系统获得森林流域尺度汞的生物地球化学循环过程中汞同位素分馏特征. 无论是在研究思路, 还是在研究方法上, 均具有创新性, 为未来汞同位素地球化学研究提供新的认识.

参 考 文 献

- [1] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 55(1/2): R11–&
- [2] Selin N E, Global biogeochemical cycling of mercury: A review [J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2009, 34: 43–63
- [3] Selin, N E, Jacob D J, Park R J, et al. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations [J]. *Journal of Geophysical Research—Atmospheres*, 2007, 112(D2): D02308.
- [4] Selin N E, Jacob D J, Yantosca R M, et al. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, 22(3)
- [5] Ryaboshapko A, Bullock O R Jr, Christensen J, et al. Intercomparison study of atmospheric mercury models: 1. Comparison of models with short-term measurements [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 376(1/3): 228–240
- [6] Ryaboshapko A, Bullock O R Jr, Christensen J, et al. Intercomparison study of atmospheric mercury models: 2. Modelling results vs. long-term observations and comparison of country deposition budgets [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 377(2/3): 319–333
- [7] Lin C J, Pongprueksa P, Lindberg S E, et al. Scientific uncertainties in atmospheric mercury models I: Model science evaluation [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16): 2911–2928
- [8] Bullock O R, Brehme K A. Atmospheric mercury simulation using the CMAQ model: Formulation description and analysis of wet deposition results [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(13): 2135–2146
- [9] Ryaboshapko A, Bullock R, Ebinghaus R, et al. Comparison of mercury chemistry models [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(24): 3881–3898
- [10] Seigneur C, Karamchandani P, Lohman K, et al. Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury [J]. *Journal of Geophysical Research—Atmospheres*, 2001, 106(D21): 27795–27809
- [11] Bergan T, Gallardo L, Rodhe H. Mercury in the global troposphere: A three-dimensional model study [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(10): 1575–1585
- [12] Jung G, Hedgecock I M, Pirrone N. ECHMERIT V1. 0—A new global fully coupled mercury-chemistry and transport model [J]. *Geoscientific Model Development*, 2009, 2(2): 175–195
- [13] Travnikov O, Lin C J, Dastoor A, et al. Hemispheric transport of air pollution part b: mercury, chapter 4, global and regional modelling// pirrone n, keating t. hemispheric transport of air pollution part b: mercury [M]. New York: UNITED NATIONS PUBLICATION, 2010, 97–138
- [14] FAO. Percentage of land area covered by forest in 2010 [EB/OL]. [2014-03-10]. <http://unstats.un.org/unsd/environment/forestarea.htm>

- [15] Pan Y, Birdsey R A, Fang J, et al. A large and persistent carbon sink in the world's forests [J]. *Science*, 2011, 333(6045): 988-993
- [16] Obrist D, Johnson D W, Lindberg S E, et al. Mercury distribution across 14 US forests. Part I: Spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3974-3981
- [17] Graydon J A, St Louis V L, Lindberg S E, et al. The role of terrestrial vegetation in atmospheric Hg deposition: Pools and fluxes of spike and ambient Hg from the METAALICUS experiment [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(1): GB1022
- [18] Gustin M S, Lindberg S E, Weisberg P J. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(3): 482-493
- [19] Obrist D. Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? [J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(2): 119-123
- [20] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, et al. Air/surface exchange of mercury vapor over forests-The need for a reassessment of continental biogenic emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 895-908
- [21] Lindberg S E, Jackson D R, Huckabee J W, et al. Atmospheric emission and plant uptake of mercury from agricultural soils near the almaden mercury mine [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1979, 8(4): 572-578
- [22] Shetty S K, Lin C J, Streets D G, et al. Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(37): 8674-8685
- [23] Bash J O, Miller D R, Meyer T H, et al. Northeast United States and Southeast Canada natural mercury emissions estimated with a surface emission model [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(33): 5683-5692
- [24] Gbor P K, Wen D Y, Meng F, et al. Improved model for mercury emission, transport and deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(5): 973-983
- [25] Gustin M S, Erickson J A, Schorran D E, et al. Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22): 6044-6050
- [26] Cui L W, Feng X B, Lin C J, et al. Accumulation and translocation of ¹⁹⁸Hg in four crop species [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(2): 334-340
- [27] St Louis V L, Rudd J W M, Kelly C A, et al. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(15): 3089-3098
- [28] Siwik E I H, Campbell L M, Mierle G. Distribution and trends of mercury in deciduous tree cores [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2067-2073
- [29] Yin R S, Feng X B, Meng B. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan mercury mining district, SW China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(5): 2238-2245
- [30] Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, et al. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition [J]. *Ambio*, 2007, 36(1): 19-32
- [31] Scherbatskoy T, Shanley J B, Keeler G J. Factors controlling mercury transport in an upland forested catchment [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1998, 105(1/2): 427-438
- [32] Schwesig D, Matzner E. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 260(1/3): 213-223
- [33] Larssen T, Wit H A, Wiker M, et al. Mercury budget of a small forested boreal catchment in southeast Norway [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 404(2/3): 290-296
- [34] Wang Z W, Zhang X S, Xiao J S, et al. Mercury fluxes and pools in three subtropical forested catchments, southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 801-808
- [35] Fu X W, Feng X B, Zhu W Z, et al. Elevated atmospheric deposition and dynamics of mercury in a remote upland forest of southwestern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2324-2333
- [36] Grigal D F. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review [J]. *Environmental Reviews*, 2002, 10(1): 1-39
- [37] Grigal D F. Mercury sequestration in forests and peatlands: A review [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(2): 393-405
- [38] Hartman J S, Weisberg P J, Pillai R, et al. Application of a rule-based model to estimate mercury exchange for three background biomes in the continental united states [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4989-4994
- [39] Bash J O. Description and initial simulation of a dynamic bidirectional air-surface exchange model for mercury in Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2010, 115
- [40] Wang X, Lin C, Feng X. Sensitivity analysis of an updated bidirectional air-surface exchange model for mercury vapor [J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2013(13): 32229-32267
- [41] Smith-Downey N V, Sunderland E M, Jacob D J. Anthropogenic impacts on global storage and emissions of mercury from terrestrial soils: Insights from a new global model [J]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2010, 115
- [42] Futter M N, Poste A E, Butterfield D, et al. Using the INCA-Hg model of mercury cycling to simulate total and methyl mercury concentrations in forest streams and catchments [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 424: 219-231
- [43] 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

- [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] 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): 7764-7770
- [46] 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
- [47] Kritee K, Blum J D, Johnson M, et al. Microbial stable isotope fractionation of mercury: A synthesis of present understanding and future directions [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 13-25
- [48] Bergquist B A, Blum J D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 417-420
- [49] Zheng W, Hintelmann H. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(12): 4246-4253
- [50] Zheng W, Hintelmann H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(12): 4238-4245
- [51] Ghosh S, Xu Y F, Humayun M, et al. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2008. 9
- [52] Ghosh S, Schauble E A, Couloume G L, et al. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid-vapor evaporation experiments [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 5-12
- [53] 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
- [54] Feng X B, 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
- [55] Gehrke G E, Blum J D, Slotton D G, et al. Mercury isotopes link mercury in San Francisco Bay Forage fish to surface sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1264-1270
- [56] Liu J L, Feng X B, Yin R S, et al. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China [J]. *Chemical Geology*, 2011, 287(1/2): 81-89
- [57] Feng X B, Yin R S, Yu B, et al. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(2): 249-255
- [58] 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
- [59] Li Z G, Feng X B, Li G H, et al. Mass Balance and Isotope Characteristics of Mercury in Two Coal-fired Power Plants in Guizhou, China [J]. *Advances in Environmental Science and Engineering*, PTS 1-6, 2012, 518-523: 2576-2579
- [60] Jackson T A, Muir D C G. Mass-dependent and mass-independent variations in the isotope composition of mercury in a sediment core from a lake polluted by emissions from the combustion of coal [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 417: 189-203
- [61] Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(16): 4577-4590
- [62] Demers J D, Blum J D, Zak D R. Mercury isotopes in a forested ecosystem: Implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury cycle [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27(1): 222-238
- [63] Zhang H, Yin R S, Feng X B, et al. Atmospheric mercury inputs in montane soils increase with elevation: Evidence from mercury isotope signatures [J]. *Scientific Reports*, 2013. 3
- [64] 冯新斌, 付学吾, SOMMAR J, et al. 地表自然过程排汞研究进展及展望 [J]. *生态学杂志*, 2011, 30(5): 845-856
- [65] Eckley C S, Gustin M, Lin C J, et al. The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(2): 194-203
- [66] Lin C J, Zhu W, Li X, et al. Novel dynamic flux chamber for measuring air-surface exchange of Hg⁰ from soils. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 8910-8920
- [67] Sommar J, Zhu W, Lin C J, et al. Field approaches to measure Hg exchange between natural surfaces and the atmosphere-A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, 43(15): 1657-1739
- [68] Converse A D, Riscassi A L, Scanlon T M. Seasonal variability in gaseous mercury fluxes measured in a high-elevation meadow [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(18): 2176-2185
- [69] Fritsche J, Wohlfahrt G, Ammann C, et al. Summertime elemental mercury exchange of temperate grasslands on an ecosystem-scale [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(24): 7709-7722
- [70] Zemmelen H J, Gieskes W W C, Klaassen W, et al. Relaxed eddy accumulation measurements of the sea-to-air transfer of dimethylsulfide over the northeastern Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 2004, C1
- [71] Haapanala S, Rinne J, Pystynen K H, et al. Measurements of hydrocarbon emissions from a boreal fen using the REA technique [J].

- Biogeosciences ,2006 ,3(1) : 103-112
- [72] Meyers T P , Luke W T. Fluxes of ammonia and sulfate over maize using relaxed eddy accumulation [J]. Agricultural and Forest Meteorology ,2006 ,136: 203-213
- [73] Pryor S C , Larsen S E , Sorensen L L , et al. Particle fluxes above forests: Observations , methodological considerations and method comparisons [J]. Environmental Pollution ,2008 ,152(3) : 667-678
- [74] Sutton M , Milford C , Nemitz E , et al. Biosphere-atmosphere interactions of ammonia with grasslands: Experimental strategy and results from a new European initiative [J]. Plant and Soil ,2001 ,228(1) : 131-145
- [75] Pattey E , Desjardins R L , Westberg H , et al. Measurement of isoprene emissions over a black spruce stand using a tower-based relaxed eddy-accumulation system [J]. Journal of Applied Meteorology ,1999 ,38(7) : 870-877
- [76] Cobos D R , Baker J M. Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes [J]. Atmospheric Environment ,2002 ,36: 4309-4321
- [77] Bash J O , Miller D R. A relaxed eddy accumulation system for measuring surface fluxes of total gaseous mercury [J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology ,2008 ,25(2) : 244-257
- [78] Sommar J , Zhu W , Shang L , et al. A whole-air relaxed eddy accumulation measurement system for sampling vertical vapor exchange of elemental mercury [J]. Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology ,2013 ,65: 19940
- [79] Zhu W , Sommar J , Li Z , et al. Highly elevated emission of mercury vapor due to the spontaneous combustion of refuse in a landfill [J]. Atmospheric Environment ,2013 ,79(0) : 540-545
- [80] Fu X , Heimburger L E , Sonke J E. Collection of atmospheric gaseous mercury for stable isotope analysis using iodine- and chlorine-impregnated activated carbon traps [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry ,2014 ,29(5) : 841-852
- [81] Chen J B , 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