

环境地球化学研究近十年若干新进展

冯新斌^{1,2}, 曹晓斌³, 付学吾^{1,2}, 洪冰^{1,2}, 关晖¹, 李平^{1,2}, 王敬富¹,
王仕禄¹, 张干⁴, 赵时真⁴

1. 中国科学院 地球化学研究所, 环境地球国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院 第四纪与全球变化卓越中心, 西安 710061; 3. 南京大学 地球科学与工程学院, 国际同位素效应研究中心, 南京 210023;
4. 中国科学院 广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

摘要: 环境地球化学学科在中国生态文明和美丽中国建设、国际环境公约履约及过去全球变化研究中发挥着越来越大的作用。本文简要回顾了我国过去十年在环境地球化学领域的部分研究进展, 介绍了汞、持久性有机污染物和其他重金属污染物长距离传输研究进展; 总结了汞、镉、锑、铊等非传统稳定同位素在地表生物地球化学循环过程中的同位素分馏规律及污染源和环境过程示踪方面的研究进展; 回顾了传统稳定同位素地球化学与污染示踪及过去全球变化方面的研究进展。指出了以上研究方向还存在的问题及未来研究方向。

关键词: 长距离传输; 重金属; 持久性有机污染物; 传统稳定同位素; 全球变化; 非传统稳定同位素

中图分类号: P59 文章编号: 1007-2802(2021)02-0253-37 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.016

Some Progresses in Environmental Geochemistry Study in China in the Past Decade

FENG Xin-bin^{1,2}, CAO Xiao-bin³, FU Xue-wu^{1,2}, HONG Bing^{1,2}, GUAN Hui¹, LI Ping^{1,2},
WANG Jing-fu¹, WANG Shi-lu¹, ZHANG Gan⁴, ZHAO Shi-zhen⁴

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. Center for Excellence in Quaternary Science and Global Change, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China;
3. International Isotope Effect Research Center, College of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;
4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: In this paper, we summarized some of the research progress accomplished by Chinese scientists in the field of environmental geochemistry in the last decade. We introduced the research progress in long range transport of mercury, persistent organic pollutants (POPs) and other heavy metals in the environment. We summarized the progress in the fractionation of non-traditional stable isotopes during the biogeochemical cycling in the surface environment and application of non-traditional stable isotopes in tracing the source and environmental process of heavy metal pollution. We also introduced the progress in using traditional stable isotopes to reconstruct the climate change and to trace the sources of pollutants in the environment. Meanwhile, we suggested knowledge gaps and research needs of above research areas. We strongly believed that environmental geochemistry will play a more important role in the eco-civilization and beautiful China development plan, the implementation of international environmental conventions and the study of global change.

Key words: long range transport; heavy metals; persistent organic pollutants; traditional stable isotope; global change; non-traditional stable isotope

收稿编号: 2020-116, 2020-07-20 收到, 2020-10-20 改回

第一作者简介: 冯新斌(1968-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn.

0 引言

20世纪以来,比利时马斯河谷事件,美国洛杉矶光化学烟雾事件、多诺拉事件,英国伦敦烟雾事件,日本水俣病事件、以及神东川骨痛病等一系列震惊世界的环境污染事件引起了科学界、政府和公众对环境的高度关注,催生起共同保护家园的意识和行动。在这一背景下,环境地球化学于20世纪60年代兴起,成为了研究人类赖以生存的地球环境的化学组成、化学作用、化学演化与人类相互关系的一门新的交叉学科。中国科学院地球化学研究所在国内率先开展了环境地球化学研究,20世纪60年代就开展了克山病的地球化学调查。1979年,中国科学院地球化学研究所成立了环境地球化学研究室,同年中国矿物岩石地球化学学会环境地质地球化学专业委员会成立,1981年全国第一届环境地球化学与健康学术研讨会召开,1989年环境地球化学国家重点实验室组建并于1991年获科技部正式批准。半个世纪以来,环境地球化学学科面向国家和社会重大需求,面向国民经济主战场,面向世界科技前沿,积极进取,努力探索,成为了一门充满活力的年轻学科。

环境地球化学与健康、环境地球化学与污染及环境地球化学与全球变化是目前环境地球学科的主要研究内容(刘丛强等,2018)。近年来,随着工业和社会的快速发展,一些全球性的环境地球化学问题逐渐凸显,受到广泛关注,如重金属环境污染、温室气体排放、持久性有机污染物污染、微塑料的环境和健康问题等,同时,全球多边应对各种环境问题的框架也逐步建立起来,已签订诸如《联合国气候变化框架公约》《京都议定书》《巴黎协定》《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》和《有关汞的水俣公约》等多方协议。另外,有关环境地球化学的全球性学术会议(如重金属国际学术会议、全球汞污染国际学术会议、戈尔德施密特大会、国际卤代持久性有机污染物学术研讨会)也定期召开,极大地促进了学科的交流和发展。近十年,由于地球化学研究手段的进步,中国环境地球化学研究得到飞速发展,限于篇幅,本文仅就近十年中国在污染物长距离传输、非传统稳定同位素地球化学理论与应用、传统稳定同位素发展与全球变化研究、传统稳定同位素地球化学示踪等研究领域的重要进展进行总结。

1 污染物的长距离传输

多类污染物通过大气可进行长距离传输,对偏远的南北极和青藏高原产生了重要影响,多类污染物已列入环境外交。近十年中国学者对污染物的长距离迁移规律进行了系统研究,这些污染物包括汞、持久性有机污染物(POPs)和其他污染物。

1.1 汞的长距离传输

汞(Hg)是主要通过大气进行传输的全球性污染物(Lindberg et al., 2007; Amos et al., 2014)。上世纪七八十年代欧美地区偏远水生生态系统普遍出现的环境汞污染,就是长距离传输的大气汞通过干湿沉降输入到这些生态系统的结果(Lindqvist et al., 1991; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006; Harris et al., 2007)。鉴于全球汞污染的严峻形势,联合国环境规划署于2013年制定了一项具有法律约束力的国际汞公约——“水俣公约”,该公约于2017年8月正式生效。可见汞的长距离传输不仅是环境汞污染的热点科学问题,也是有关国际环境外交的一个重要政治问题。

大气汞按物理化学形态可分为气态单质汞(GEM)、气态氧化汞(GOM)和颗粒汞(PBM)。GEM是对流层中大气汞的最主要形态,约占大气汞总量的80%~90%(Holmes et al., 2010; Lyman and Jaffe, 2012; Horowitz et al., 2017)。GEM物理化学性质较为稳定,其大气居留时间通常为0.25~1.0年(Holmes et al., 2006; Holmes et al., 2010; Horowitz et al., 2017),能随大气环流进行长距离传输。近期的研究表明,全球陆地和海洋生态系统每年沉降的大气汞分别为3 000~4 100 t和5 300~7 100 t,主要(约75%)来自于人为活动的一次和二次汞排放(Selin, 2009; Holmes et al., 2010; Horowitz et al., 2017)。

由于全球人为源一次和二次汞排放的区域性差异(Agnan et al., 2016; Wang et al., 2017a; Streets et al., 2019),全球大气汞具有显著的区域分布特征。有研究表明,北半球偏远地区平均大气GEM浓度为 1.53 ng/m^3 ,约是赤道地区和南半球的1.25和1.61倍(Sprovieri et al., 2016);全球城市地区大气GEM的平均浓度为 4.33 ng/m^3 ,约是偏远地区平均浓度的2.5倍(Mao et al., 2016)。就北半球而言,亚洲地区大气GEM的浓度是最高的,较北美和欧洲地区约偏高26%~55%(Mao et al., 2016)。中国大气GEM的区域分布规律也非常显著:城市地区的平均值为 9.20 ng/m^3 ,约是偏远地区的3.2倍;东部较之西部偏高(Fu et al., 2015a)。

这些大气 GEM 区域分布差异以及全球和区域大气环流对全球大气汞的传输起着非常重要的作用。

亚洲,特别是中国,是全球大气汞污染较为严重的地区(Fu et al., 2015b; Wu et al., 2016),常被认为是全球大气汞的重要输出国。研究表明,亚洲大气汞的长距离传输是北极、北美和欧洲地区大气汞及其沉降通量的一个重要污染源。北极地区的大气 GEM 约有 43% 来自亚洲,其次是俄罗斯(27%)、北美(16%)和欧洲(14%);大气汞沉降通量约有 33% 来自亚洲,其次是欧洲(22%)和北美(10%)(Travnikov, 2005; Durnford et al., 2010)。北美地区大气 GEM 约有 31% 来自亚洲,其次是北美(20%)和欧洲(9%);大气汞沉降通量 33% 来自于本土,其次是亚洲(24%)和欧洲(14%)(Travnikov, 2005; Strode et al., 2008)。欧洲地区大气汞沉降通量主要来自本土汞排放(61%),但亚洲大气汞长距离传输的贡献达到了 15%。中国同时也被认为是亚洲其他国家和地区大气 GEM 的重要污染源,如 Nguyen 等(2010)对韩国济州岛的研究结果表明,中国大气汞的输出占到了济州岛大气 GEM 的 51%,Kim 等(2009)对韩国首尔的研究表明,首尔地区 73% 的大气 GEM 污染事件与中国大气汞的输出有关,而 Chand 等(2008)对日本冲绳岛的研究也发现来自中国中东部地区的大气气团中的 GEM 浓度明显高于来自日本和韩国地区的气团。上述国外研究有较大的不确定性,可能显著高估了中国大气汞长距离传输对大气汞及其沉降通量的影响。中国学者的研究结果表明,中国大气 GEM 的年净输出量约为 645 t,这比国外的研究结果偏低了 25%(Wang et al., 2018)。此外,中国学者开展的源汇关系模型研究显示,中国人为源汞排放的长距离传输只占到韩国和日本大气 GEM 浓度和大气汞沉降通量的 5%~10%和 5%~12%,而对欧洲和北美大气 GEM 浓度和沉降通量的贡献比例通常小于 5%(Chen et al., 2015)。

中国大气 GEM 的长距离传输主要受人为源一次、二次排放和亚洲季风的影响,因此具有较为显著的区域分布规律(Fu et al., 2015b)。有研究表明,中国东北偏远地区大气 GEM 和 GOM 主要受华北地区人为源汞排放的影响,而 PBM 则与中国东北地区冬季取暖和东北亚地区生物质的燃烧有关(Fu et al., 2012b; Liu et al., 2019a);东部沿海地区大气 GEM 污染主要与中国中东部地区的人为源汞排放有关(Ci et al., 2011; Yu et al., 2015; Zhang et al., 2017a);华南偏远地区大气 GEM 污染主要与珠三角地区大气汞排放有关(Chen et al., 2013;

Liu et al., 2016);西南偏远地区大气 GEM 污染主要来自于西南人口和工业密集地区(Fu et al., 2010; Zhang et al., 2015a; Zhang et al., 2016a; 刘伟明等, 2016),这些研究证实了人为源一次和二次汞排放的长距离传输是中国偏远地区大气 GEM 最主要的污染源。除受中国本土大气汞排放的影响外,中国特别是西部地区同时也受到南亚和东南亚大气汞长距离传输的影响。比如,南亚地区大气汞排放是中国青藏高原地区大气 GEM 的一个重要污染源(Fu et al., 2012a; Yin et al., 2018; Lin et al., 2019a),南亚和东南亚地区大气汞排放是中国西南地区大气 GEM 和 PBM 的重要污染源(Wang et al., 2015; Zhang et al., 2015a, 2016a; Fu et al., 2019a)。南亚和东南亚每年排放的大气 GEM 约为 600 t,其中每年约有 190 t 输送到中国境内(Fu et al., 2015a; Wang et al., 2018)。

除大气汞外,河流汞的长距离传输也是海洋汞污染的一个重要来源。河流汞的传输主要以颗粒态汞为主(约占 97%),因此大部分通过河流输送的汞会沉积在近海环境中,只有少量(10%~28%)汞可以通过长距离传输进入远洋生态系统(Sunderland and Mason, 2007; Amas et al., 2014)。目前有关河流长距离传输研究还有很大争议,模型所估算的河流每年向远海海洋输送的汞为 200~1 500 t,约是海洋地区大气汞沉降量的 4%~30%(Sunderland and Mason, 2007; Selin, 2009; Mason et al., 2012; Amos et al., 2014)。相对而言,地中海由于受到周边欧洲、非洲和亚洲共同河流输送的影响,因而受河流汞长距离传输的影响相对较高,约占这一地区大气汞长距离传输沉降的 36%,其次是北太平洋、大西洋、南太平洋,其河流长距离传输约占大气汞长距离传输沉降的 29%、6%和 5%,而在其它海洋中,河流长距离传输所占的比例通常小于 2%(Sunderland and Mason, 2007; AMAP/UN, 2019)。

1.2 持久性有机污染物的长距离传输

持久性有机污染物(POPs)是环境中最为典型的对生态环境和人体健康具潜在危害的有毒有机污染物。2001年5月17日,包括中国在内的127个国家和地区联合签署了旨在减少或消除 POPs 的《斯德哥尔摩公约》,2004年5月,公约正式生效。POPs 具有毒性、难以降解、可产生生物蓄积的特性,往往通过空气、水和迁徙物种作跨越国际边界的迁移,并沉积在远离其排放地点的地区,随后在那里的陆地生态系统和水域生态系统中蓄积。可见,POPs 对人体健康和生态环境的危害,以及长距离迁

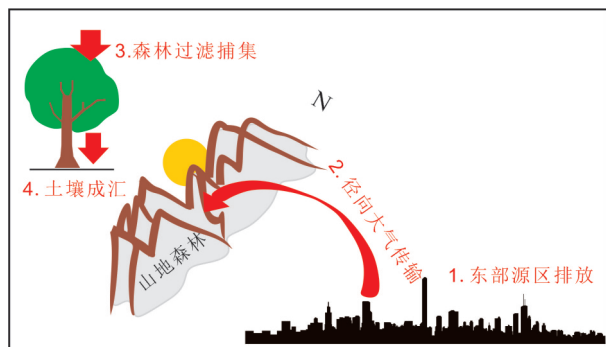
移和污染全球化的属性,是其成为全球环境问题、需人类社会共同应对的主要原因。大气长距离迁移是 POPs 全球扩散和生物地球化学过程的重要环节,同其大气-地表交换过程密不可分,因此对其研究包括了 POPs 的大气迁移和大气-地表交换(源区排放、汇区沉降)两类环境过程。目前主要通过固定站点连续观测、源区和受体区(偏远地区)环境中 POPs 的观测和大气-地表交换(排放或沉降)、数值模式模拟三条技术路线实现。由于青藏高原和亚洲季风的影响,中国 POPs 的大气长距离迁移方向和季节变化极大受控于东南季风和印度季风。因而,季风携带的 POPs 长距离大气迁移是包括中国在内的亚洲 POPs 大气传输的重要机制、区域特色。过去 10 年,中国学者在 POPs 大气迁移方面的研究工作,主要围绕青藏高原、中国东部沿海地区开展,少量工作涉及南极地区;同时在基础理论、观测技术和数值模式方面亦有所贡献。

1.2.1 低挥发性 POPs 在大气中的气-粒分配及其长距离传输意义 POPs 在大气中的气-粒分配是影响其大气环境过程的重要机制。传统基于热平衡的理论认为,POPs 在气相和颗粒相间发生热平衡分配,可由正辛醇-空气分配系数($\lg K_{OA}$)等预测,依此挥发性较差的 POPs,如十溴二苯醚(BDE-209)将主要赋存在颗粒物上并随之发生大气迁移。但哈尔滨工业大学李一凡等(Li et al., 2015a)通过对中国及全球观测数据的分析发现,POPs 的热平衡气-粒配分的只是真实环境中的特例,并提出以增加干湿沉降过程的稳态模型来描述 POPs 的气-粒分配行为。在该模型中,POPs 的气-粒分配系数不仅与 K_{OA} 有关,还是环境温度的函数。依该模型,对 $\lg K_{OA} > 12.5$ 的化合物,其气-粒配分熵的对数值将恒定在 -1.53 ,意味着即使是极低挥发性的 POPs 也能以一定比例赋存于气相中,呈气态发生长距离大气迁移。由此他们认为,在偏远、低温的北极环境中观察到的 BDE-209 等的极低挥发性 POPs,依然更多地来自气态迁移(Li et al., 2017a)。该理论也被张庆华等在南极对 PCBs 的观测进一步证实(Wang et al., 2017c)。

1.2.2 中国陆表大气 POPs 长距离迁移及其源-汇机制 中国科学院广州地球化学研究所郑芊等对中国边远山地森林土壤中 PCBs 的观测发现,PCBs 含量及其组成的空间分布在不同纬度呈轻组分“南高北低”、重组分“北高南低”的特征,不支持理想的全球蒸馏与冷凝模型(Zheng et al., 2014),而北方背景森林土壤中较高的重组分 PCBs 可能来自境外

的大气传输。哈尔滨工业大学任南琪等对覆盖中国东部到西部的城市和背景土壤中 PCBs 的研究发现,PCBs 组成具有自东向西的“经向分馏”特征,表明 PCBs 存在自中国东部人口密集区向西部的扩散迁移(Ren et al., 2007)。徐玥等通过数值模拟实验发现,自 1948~2009 年 α -HCH 和 β -HCH 在亚洲土壤中的残留区逐渐向中国中-西部和喜马拉雅南坡的山地森林生态系统转移,说明山地森林生态系统是中国 POPs 的长期“汇区”,且与季风边缘高度重合,指示季风是中国 POPs 经向迁移的重要营力,并且 POPs 在季风携带下的大气迁移、降水、森林过滤和山地冷凝富集等作用,可能是造成 POPs 在森林土壤中累积成汇的重要原因(Xu et al., 2012, 2013)。中国地质科学院刘咸德等观测到,典型有机氯农药在青藏高原东缘山地剖面的冷凝富集规律,证实大气 POPs 在中国中西部地形急变带的大气沉降(Chen et al., 2008; 刘咸德等, 2015)。刘昕等对具良好植被垂直地带谱的贡嘎山不同海拔高度和植被带下土壤 PCBs 的进一步分析发现,森林过滤作用—而非山地冷凝作用—是其主控机制,即温度可能并非是 POPs 在山地森林土壤中成汇的主控环境因子(Liu et al., 2014a)。郑芊等采用稳定同位素标记示踪的大气-地表交换现场实验新方法和装置(Liu et al., 2013a, 2013b),对海南尖峰岭热带雨林凋落物中 PCBs 的挥发与渗滤通量的野外模拟实验发现,热带雨林中土壤腐殖层薄、降雨量大,PCBs 向土壤中的渗滤通量显著高于向大气的挥发通量(Zheng et al., 2015; 张干等, 2019)。以上在中国的数值模拟、野外观测和实验证据,均对“全球蒸馏假说”以地表温度差异为主要驱动力的观点提出了挑战。综合以上,中国陆表 POPs 的“源-汇”过程及相关机制,可能包括东部源区排放、大气经向传输、中西部山地森林过滤沉降、森林土壤残留成汇四个重要环节(图 1),凸显山地森林生态系统在其中所扮演的关键角色,也表明中国中西部山地森林生态系统可能是中国陆表 POPs 长期归宿地和汇区。

1.2.3 印度季风和西风携带 POPs 向青藏高原的迁移沉降 中国科学院青藏高原研究所王小萍等通过开展中低纬度的冰心 POPs 历史记录的研究,明确了青藏高原南部和北部的 POPs 分别来自南亚和欧洲的输入(Wang et al., 2008, 2014)。中国科学院生态中心江桂斌、王亚韡等对青藏高原不同环境介质中的 POPs 观测研究,亦支持此结论(Yang et al., 2010; Wu et al., 2016b, 2017, 2020)。王小萍团队基于雅鲁藏布峡谷连续 3 年的高频观测,进一



引自张干等(2019)

图1 中国陆表 POPs 的源-汇过程“四步曲”

Fig. 1 Four steps of POPs source-sink processes on the Chinese land surface

步发现印度季风是高原南部 POPs 跨境传输的驱动力,潜在来源贡献函数(PSCF)模型模拟表明 POPs 的季风传输路径主要有二:一是自印度东海岸经孟加拉湾北上输入高原南部;二是自恒河平原随抬升气流跨越喜马拉雅山脉进入高原腹地(Sheng et al., 2013)。与高原南部不同,高原北部大气 POPs 的季节性波动与西风环流指数呈现较好的一致性,表明 POPs 自欧洲向青藏高原的输入主要是通过西风进行的(Wang et al., 2016a)。近期,王小萍团队利用大气-雪冰 POPs 指纹特征确定了印度季风和西风对青藏高原的影响范围,分别为北纬 33°和 35°(化学边界),而 33°~35°为季风和西风过渡区(Wang et al., 2019a)。此外,他们还建立了适用于喜马拉雅山区的三级多介质逸度模型(Mountain-POP),得到了爬坡和山谷传输对有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)在青藏高原的总输入通量为 2~100 t/a,山谷输送 POPs 的通量为高空翻越输入通量的 5~10 倍(Gong et al., 2019a)。

1.2.4 中国东部海岸带及邻近海区 POPs 的海-气平衡 由于全球范围内 POPs 的禁用/限用, POPs 的海-气交换方向可能发生倒转,海洋由原先的大气 POPs 汇区,而成为大气 POPs 的(二次)源区,但该过程在全球海洋并非同步发生。依托中国科考航次,林田等对中国黄海、东海、南海的 POPs 海-气平衡动态进行了观测,发现中国海区的主要 HCHs、DDTs 化合物的海-气交换方向,已由沉降转为挥发,成为全球 HCHs 和 DDTs 的二次排放源(Lin et al., 2012)。多项研究发现,中国海岸带渔船防污漆中 DDTs 的非法使用,也可能是形成海面 DDTs 挥发的重要原因。在北印度洋, Huang 等(2014)以 α -HCH 的(+/-)手性比值作为判别指标,判别出底层大气

中的 α -HCH 有约 30% 来自二次挥发,说明陆地气团的 POPs 输送是影响其海-气交换的重要因素,而该海区的 PCBs、HCB 均呈现由海向大气的挥发,并存在由南亚次大陆向开放海的大气迁移趋向(Huang et al., 2014)。李军等在西印度洋海区观测到大气-海表界面上多溴联苯醚(PBDEs)的“昼挥发-夜沉降”循环现象,可能与水柱中浮游生物作用的趋光性有关,这也是继英国学者发现东大西洋海面大气多环芳烃(PAHs)存在此现象以来,再次在寡营养海域实地验证,丰富了对 POPs 大气-海表交换的认识(Li et al., 2011)。

1.2.5 中国对南极和北极 POPs 污染的探索 作为偏远极寒地区,南极和北极 POPs 大气迁移研究成为了全球气候变化与 POPs 生物地球化学研究的热点地区。张庆华等在南极乔治王岛中国长城站进行了连续三年的大气 POPs 观测,证实该站 PCBs 和 PBDEs(除 BDE-209 外)主要受控于长距离大气迁移,而非来自长城站自身设施的污染(Wang et al., 2007)。在北极,马建民等分析了 1990 年代以来大气 POPs 含量并与经模式模拟的气候变化对北极大气 POPs 影响的结果相比较,证实北极变暖已导致北极地表环境的 POPs 化合物重新释放进入大气中(Ma et al., 2011)。

1.3 其他污染物的长距离传输

除汞可以在大气中以气态形式存在并传输外,其它重金属如铅、砷、锑、镉、镍、铜、锡等(Marx and McGowan, 2010)的污染物均能以气溶胶形式在环境中存留并通过大气在全球范围内长距离(高达数千公里)迁移,再由食物链进入生态系统中蓄积,最终对生物体和人类产生严重的健康危害。

首先,如何判定重金属污染物的长距离传输和沉积是一直以来备受关注的科学问题(Marx and McGowan, 2010)。例如,先前对青藏高原地区的研究由于海拔高采样困难导致研究少,而近十年来,由于条件改善,更易于在南北极及青藏高原等偏远地区获得冰心、冰川、泥炭、雪、沉积柱、土壤剖面等样品,从而推动了这些地区的研究工作(Dong et al., 2016; Wei et al., 2019a, 2019b; 康世昌等, 2019)。相关研究也由以往集中在工业化所致大气重金属负荷的历史影响评价研究,转向对重金属浓度进行长时间和高时间分辨率的测定研究(Dong et al., 2016; McConnell et al., 2019; Zou et al., 2020),尤其是对特定历史时期如黑死病大流行(More et al., 2017)、中世纪早期的采矿和冶炼活动等对大气中重金属污染物传输迁移的影响(Gabrieli

and Barbante, 2014; Loveluck et al., 2018; Preunkert et al., 2019) 对比研究了记录较长历史时间代表大区域甚至半球范围的大气重金属污染物变化的冰心与记录相对较短时间和局部区域信息的泥炭、沉积物记录(Preunkert et al., 2019) 冰心采样区域进一步扩大由之前的格陵兰岛、帕米尔高原、南北极拓展到喜马拉雅山脉、天山山脉、西伯利亚(Liu et al., 2011; Hong et al., 2012, 2015; Eichler et al., 2014; Sierra-Hernandez et al., 2018; Gabrielli et al., 2020; Zou et al., 2020)。

在众多重金属污染中,铅污染导致的长距离传输最早受到关注并得以持续研究。Marx 等(2016) 将全球沉积记录中铅数据标准化,对比量化揭示了铅在全球的富集变化,人为释放的铅仍然高度富集并普遍存在于全球生态系统中,造成严重的金属污染负担,对生态系统和生物地球化学循环具有深远影响。同时很多地区缺乏铅的沉积记录,这限制了对全球污染的评估。此外,铅的变化特征和富集程度可以指示其他金属污染物的长距离传输(Marx et al., 2014)。McConnell 等(2019) 认为,气候变化、大规模战争和瘟疫、矿产的开采和枯竭等是控制重金属长距离传输在年至百年际变化的驱动因素,同时结合 FLEXPART 大气传输沉降模型表明北极的铅污染来自于欧洲而非中国。近年来砷、锑、镉等元素在区域和全球的长距离传输和对生态系统的影响逐渐引起科学家和政府的重视(Wang et al., 2016e; Zhang et al., 2016e)。姜珊(2012) 利用湖泊和泥炭沉积记录探讨了过去 3000 年以来北极新奥松地区重金属 As 和 Pb 污染程度较高,指出西欧和俄罗斯是该地区的潜在污染来源地;人为源的大气沉降是环南极地区的 8 个沉积剖面记录的重金属来源的主要因素之一。杨仲康(2019) 也对南北极污染物传输过程机制做了系统分析。吴寨(2018) 利用铅同位素、碳氮比和 $\delta^{13}\text{C}$ 示踪,研究了白令海、西北冰洋和中国南海沉积物中重金属来源于中国的大气传输、越南的陆源输送等。汪星星(2018) 通过南极中山站到 Dome A 断面的 58 个表层雪样品,揭示了重金属污染物的来源、传输路径和沉降机制等控制因素。王超敏(2017) 以东天山庙儿沟冰心为研究介质,揭示了庙儿沟地区镉在 20 世纪中后期来源于东欧及中亚地区的工业活动,而到了 21 世纪初则来源于新疆的工业活动。此外,重金属在后工业化时代对南北半球的影响并不同步(Uglietti et al., 2015),南半球相较于北半球其研究程度非常低。

大气环流、排放源、气候变化、战争和瘟疫、自

然灾害等是控制重金属污染物大气传输的关键因素。除以上污染物长距离传输的历史记录,全球尤其是中国近十年建立了大量的大气干湿沉降观测站,伴随气象观测,用于监测污染物的长距离传输(Wang et al., 2011; Pan et al., 2013; 王梦梦等, 2017; Wei et al., 2018; 林官明等, 2018)。颗粒物迁移模型、主微量元素指标、富集系数、因子分析、稳定同位素、矿物组成等指标被广泛用来研究重金属污染物的长距离传输路线和排放源(Pan and Wang, 2014; Dong et al., 2016; Wei et al., 2018; Yang et al., 2019),沉降通量和污染物的排放量(Gili et al., 2016; Marx, 2016; 王梦梦等, 2017; Al Mamun et al., 2020) 以及全球特别是南半球污染物羽流传输路径也是近十年关注的重点。

今后还需深入研究的问题包括:重金属污染物长距离传输的气候效应和生态效应,尤其是对海洋生态系统和人类健康的影响机制,传输过程的化学反应机制,氮-硫-臭氧等与重金属的复合污染效应,高精度污染传输模型,以及长期高分辨率的观测。

2 非传统稳定同位素的环境地球化学研究及其应用

由于 MC-ICPMS 仪器的普及,近十年非传统稳定同位素地球化学在环境地球化学研究中得到广泛应用,中国学者也据此开展了大量的研究工作。

2.1 汞同位素地球化学

自然界中, Hg 有 7 种稳定同位素,其平均丰度分别为: 0.15% (^{196}Hg)、9.97% (^{198}Hg)、16.87% (^{199}Hg)、23.10% (^{200}Hg)、13.18% (^{201}Hg)、29.86% (^{202}Hg)、6.87% (^{204}Hg) (Yin et al., 2010)。因其独特的物化性质,汞在表生环境中十分活跃,可在微生物、光和有机质等作用下发生质量分馏(MDF)和非质量分馏(MIF) (Blum et al., 2014; Feng et al., 2015)。

汞同位素质量分馏是在物理、化学和生物过程中汞同位素由于质量差异在各物相间的分配及再分配(即同位素平衡分馏和同位素动力学分馏)。汞同位素非质量分馏主要是由核体积效应(NVE)和磁同位素效应(MIE)引起。NVE 和 MIE 可以利用 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的值来判断。当发生 MIE 时, $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 为 1.0~1.3; 当发生 NVE 时, $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg} > 1.6$ 。MIE 主要发生在 Hg(II) 的光还原以及 MeHg 的光降解过程; 而 NVE 主要发生在 Hg^0 挥发、Hg(II) 无光条件下的还原、Hg 和巯基之间的络

合反应等过程(Blum et al., 2014; Yin et al., 2014; Kwon et al., 2020)。

近年来随着非传统稳定同位素分析技术的快速发展,汞同位素地球化学领域也取得令人瞩目的进展,特别是在分析方法、源排放特征及汞生物地球化学循环等方面。

中国科学院地球化学研究所率先利用在线流进样系统耦合多接收电感耦合等离子体质谱,实现了高精度测量水体、大米、稻田土壤以及汞矿石等天然样品的总汞同位素,引领中国汞同位素技术快速发展,为深入认识汞的生物地球化学循环奠定基础(Yin et al., 2010)。近年来开发的主要方法包括:①大气气态总汞同位素。前人采用单根金管或多根金管并联方法富集大气气态总汞(TGM),采样流速需要小于2 L/min;若采集背景地区大气气态总汞(1.0~5.0 ng/m³),长时间使用将造成金管钝化。Fu等(2014)自制碘化和氯化活性炭预富集TGM,采用马弗炉热解/溶液捕获获取总汞(Fu et al., 2014)。该方法可长时间和高流速采集大气样品,平均回收率大于90%,能够满足野外大气同位素样品采集要求。②天然水体汞同位素。由于天然水体中汞含量较低(ng/L级),测量其汞同位素组成具有较大挑战。前人利用气液分离器、离子交换树脂以及镀金吸附剂高效地吸附低汞浓度水体中的汞,进行总汞同位素分析,但是这些方法费时且样品量大。Li等(2017b)采用BrCl氧化、SnCl₂还原、吹扫至氯化活性炭富集,实现水体总汞同位素的准确测定。③大米甲基汞同位素:甲基汞是汞最为重要的有机形态,具有脂溶性和神经毒性,利用汞同位素示踪甲基汞的生成、生物富集和人群暴露具有重要意义。Li等(2019b)利用化学试剂提取提纯大米样品的甲基汞,发现大米甲基汞和无机汞同位素特征具有显著差异。④土壤甲基汞同位素:由于土壤甲基汞含量和甲基汞占比比例较低,低甲基汞含量和无机汞干扰是极大挑战。Qin等(2018)采用乙基化和气相色谱分离,得到纯化的甲基汞,建立稻田土壤甲基汞同位素测量方法。

中国是全球最大的汞生产、使用和排放国,燃煤、有色金属冶炼和水泥生产都是主要排汞行业(Wu et al., 2016)。中国煤炭MDF和MIF具有很大的范围($\delta^{202}\text{Hg}$ 为-2.36‰~-0.14‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为-0.44‰~0.38‰),生物成因的煤与地质成因的煤具有不同的MIF;中国煤燃烧排放汞的同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}$ 为-0.70‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为-0.05‰(Yin et al.,

2014)。中国闪锌矿矿石具有较大范围的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值(-1.87‰~0.70‰), $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为-0.24‰~0.18‰;不同类型闪锌矿的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值无明显差异,而不同类型闪锌矿的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值却存在显著差异,可以利用汞同位素MIF示踪不同类型的锌矿石汞来源(Yin et al., 2016a)。万山汞矿区汞矿石的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为-0.74‰±0.11‰,废渣 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为0.08‰±0.20‰,废渣相对汞矿石 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值明显偏重,汞矿冶炼过程导致汞同位素MDF($\delta^{202}\text{Hg}$)可达~0.80‰,却不能导致明显的汞同位素MIF(Yin et al., 2013a)。

汞是一种全球性污染物,大气汞的长距离迁移转化是全球汞生物地球化学循环的重要环节。法国南部比利牛斯山气态单质汞(GEM)的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为-0.04‰~0.52‰,有季节性变化,与CO浓度显著负相关,主要来源于欧洲和大西洋;大气GEM的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与气态氧化汞(GOM)浓度呈正相关,指示GEM氧化过程发生MDF且自由对流层的GEM易于被氧化为GOM(Fu et al., 2016a)。中国背景区与城市区具有不同的大气汞同位素特征,大气颗粒的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 为-1.45‰~-0.83‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为0.27‰~0.66‰;大气GEM的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 为-1.63‰~0.34‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为-0.26‰~-0.02‰(Yu et al., 2016; Fu et al., 2018, 2019a, 2019b)。中国街道灰尘的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 为-0.61‰±0.92‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为-0.03‰±0.08‰,主要来源于煤燃烧和工业活动(Sun et al., 2020)。中国背景区大气颗粒汞(PBM)具有显著偏正的MIF(平均 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为0.27‰±0.22‰~0.66‰±0.32‰),明显高于一次人为源($\Delta^{199}\text{Hg} \approx 0‰$)和中国城市PBM($\Delta^{199}\text{Hg}$ 为-0.02‰~0.05‰)的MIF,主要受二次颗粒汞来源的影响;东部和西部背景区PBM的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值季节性变化特征相反(东部地区夏季高于冬季,西部地区冬季高于夏季),主要受长距离传输人为源和区域一次/二源混合作用的影响(Fu et al., 2019a)。

森林系统占全球陆地总面积的31%,是全球汞生物地球化学循环最活跃的地区之一,植被-大气界面汞交换及土壤系统的迁移转化是森林生态系统最重要的生物地球化学循环过程(王训等, 2017)。在温带混交林植被生长季的夜晚,GEM的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值偏重而 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 无明显变化,GEM发生亏损而GOM无变化,指示森林植被对大气GEM有吸收作用而对GOM没有影响(Fu et al., 2016b)。同时森林叶片的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值随生长期增长有下降趋势(-0.16‰→-0.47‰→-0.34‰),叶片释放的GEM

具有明显偏正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($0.17\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$), 高于大气 $\Delta^{199}\text{Hg}_{\text{GEM}}$, 说明植被-大气界面交换过程存在再释放作用 (Yuan et al., 2019)。因此, 森林植被-大气界面存在交互作用, 植被吸收大气汞时, 大气 $\delta^{202}\text{Hg}$ 正向偏移而不发生 MIF; 植被再释放汞时, 由于叶片 $\text{Hg}(\text{II})$ 光还原作用, 正向 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的汞进入大气。Fu 等 (2019b) 在长白山温带森林发现 GEM 的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与植物生长指数呈显著正相关, 证明植被影响大气汞同位素特征; 而哀牢山亚热带森林冠层的 GEM 的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与人为源排放量呈显著正相关, 表明植被活动和人为源释放是北半球大气汞同位素空间变化的主要驱动因子。青藏高原/亚热带山地森林的土壤与凋落物具有相似的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}$, 指示凋落物是森林土壤的主要输入源 (Wang et al., 2017b, 2019a); 而森林土壤与降水的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值有明显差异, 说明湿沉降对森林土壤汞的直接贡献较低, 降水主要通过影响凋落物生物量和降解过程间接影响森林土壤汞库 (Wang et al., 2019b)。Wang 等 (2020a) 利用汞同位素分馏建立三元混合模型, 发现冰川退化区土壤也主要来源于植被演替从大气中吸收大量 GEM, 可达原始冰川汞库的 10 倍, 1850 年小冰期以来有 300~400 t 汞沉降累积在冰川退缩区, 未来进一步的全球变暖-植被格局改变将显著影响全球汞的生物地球化学循环。

在水生生态系统中, 无机汞可以转化为甲基汞并随食物链累积放大, 对水生生态及人群健康造成危害, 因此水生生态系统汞的地球化学循环一直是环境汞研究的重要领域。贵州红枫湖和百花湖沉积物 $\delta^{202}\text{Hg}$ 分别为 $-1.67\text{‰} \sim -2.02\text{‰}$ 和 $-0.60\text{‰} \sim -1.10\text{‰}$, 百花湖沉积物中的汞主要来自有机化工厂排放, 而汞同位素 MIF 显示红枫湖沉积物主要来自土壤侵蚀 (Feng et al., 2010)。青藏高原青海湖和纳木错湖泊沉积物 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值分别为 $-4.55\text{‰} \sim -3.15\text{‰}$ 和 $-5.04\text{‰} \sim -2.16\text{‰}$, 表明降雨大气汞的湿沉降、植被和土壤径流输入的增加; 有明显偏正的 $\Delta^{200}\text{Hg}$ ($0.05\text{‰} \sim 0.10\text{‰}$) 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($0.12\text{‰} \sim 0.31\text{‰}$), 表明降雨汞输入和水体 $\text{Hg}(\text{II})$ 光致还原的作用, 1990 以来两个湖泊沉积物 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值显著增加, 表明随着冰期的缩短 $\text{Hg}(\text{II})$ 的光还原的速率显著增加 (Yin et al., 2016b)。Liu 等利用汞同位素混合模型, 定量示踪区域背景、城市源和工业源对珠江三角洲东江沉积物汞污染的贡献 (Liu et al., 2011)。中国珠江三角洲河口和南海沉积物的汞同

位素特征具有显著差异, 南海沉积物高 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值表明部分汞进入沉积物之前经历显著的 Hg^{2+} 光还原过程, 而珠江三角洲河口沉积物 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值偏低表明光还原不是水中汞去除的主要途径, 而河流输入是汞的主要来源 (Yin et al., 2015)。珠三角海洋野生鱼肉的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为 $0.05\text{‰} \pm 0.10\text{‰} \sim 0.59\text{‰} \pm 0.30\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 为 ~ 1.26 , 说明水中的 MeHg 在进入食物链之前发生光降解; 草食性、底栖性和肉食性鱼类的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值差异显著, 说明不同食性的鱼类摄食的甲基汞具有不同程度的光致去甲基化, 可以利用汞同位素揭示食物链甲基汞暴露来源 (Yin et al., 2016c)。

土壤是全球最大的汞库, 农作物是人类基本的食物来源之一。森林、泥炭、草地和苔原生态表层土壤 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 与植被的同位素类似; 其表层土壤汞的 $54\% \pm 21\%$ 、 $12\% \pm 9\%$ 和 $34\% \pm 18\%$ 分别来自大气 GEM、大气 GOM 和土壤母质, 而农田表层土壤汞主要来自人为源 (Wang et al., 2019c)。贵州雷公山背景区土壤的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值随海拔上升而显著下降, 指示海拔上升大气汞对土壤贡献的增加, 表明山地生态系统对汞具有“山地诱捕效应” (Zhang et al., 2013a)。贵州省汞矿区、燃煤区域和锌冶炼区表层土壤 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值分别为 $-0.43\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ 、 $-1.59\text{‰} \pm 0.31\text{‰}$ 和 $-1.32\text{‰} \pm 0.32\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值分别为 -0.02‰ 、 0.07‰ 、 $-0.09\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ 和 $-0.12\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$, 不同地区表层土壤的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的变化是由于不同汞污染源的混合作用以及自然界同位素分馏过程引起 (Feng et al., 2013)。氯碱厂周边区域土壤 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值范围较大 ($-2.11\text{‰} \sim 0.72\text{‰}$), 而且没有明显 MIF ($\Delta^{199}\text{Hg} = -0.07\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, $\Delta^{200}\text{Hg} = 0.00\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$) (Zhu et al., 2018b)。万山汞矿区土壤水溶态汞 $\delta^{202}\text{Hg}$ ($0.70\text{‰} \pm 0.13\text{‰}$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 提取态汞 $\delta^{202}\text{Hg}$ ($1.28\text{‰} \pm 0.25\text{‰}$) 相对土壤总汞 $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-0.02\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$) 显著偏正, 而 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 无显著差异, 说明重同位素易富集在可迁移部分 (Yin et al., 2013b)。

水稻植株的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 为 $-0.96\text{‰} \sim -3.28\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为 $-0.29\text{‰} \sim 0.01\text{‰}$, 可以利用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 二元混合模型来计算水稻不同部位大气和土壤汞的相对贡献 (Yin et al., 2013c)。玉米地土壤的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化大 ($-2.38\text{‰} \sim 0.72\text{‰}$), 且玉米植株、大气和土壤三者差异显著, 说明玉米植株从大气和土壤吸收汞的过程发生 MDF, 玉米植株地上部分 MIF 特征说明其主要来源于大气 (Sun et al., 2019)。

2.2 锑、镉同位素地球化学研究

锑(Sb)在自然界中广泛存在,被巴塞尔公约列为全球优先控制的金属污染物之一。锑有两个稳定同位素:¹²¹Sb和¹²³Sb,其平均丰度分别为57.2%和42.8%(Berglund and Wieser, 2011)。2003年Rouxel等首次报道了锑同位素的分析方法及在自然界中的组成。目前锑同位素的纯化普遍采用Biorad AG50-X8树脂或者Dowex AG50-X8树脂除去基体元素,然后用巯基棉或者Amberlite IRA 743树脂除去Te、Sn等可以发生氯化物的同质异位素干扰(Asaoka et al., 2011; Tanimizu et al., 2011; Lobo et al., 2012; Resongles et al., 2015)。巯基棉的使用可使回收效率达到96%以上,而Amberlite IRA 743树脂的使用导致回收率只有70%多。氯化物发生-多接收等离子体质谱仪连用(HG-MC-ICP-MS)相较于直接气旋雾化进样灵敏度显著提高(孟郁苗等, 2016; 赵博等, 2018),并且减少了样品用量。锑同位素测试过程中仪器质量歧视校正目前有样品-标样匹配法和In、Cd或Sn内标法三种。Liu等(2020a)开发了AG1-X4阴离子树脂和AG50 W-X8

阳离子树脂两步过柱纯化的方法,回收率可达98.7%。这是中国学者首次报道锑同位素的相关工作,依然存在进样浓度过高无法满足低含量样品开展锑同位素工作的需要。

已有研究表明,Sb在氧化与还原、吸附解吸和生物作用过程中会产生同位素分馏(Rouxel et al., 2002; Resongles et al., 2015),分别可达9ε、4.1ε和19ε;而蒸发与冷凝过程中发生的微小锑同位素分馏倾向于在产物中富集重锑同位素(Tanimizu et al., 2011)。氧化还原、微生物甲基化被认为是影响锑同位素分馏的关键过程,然而这些研究只是刚起步,仍需要大量精细系统的实验机理研究。

环境中不同样品的δ¹²³Sb值(图2)显示,目前在海底热液硫化物样品中观测到的最大的δ¹²³Sb值为-0.22‰~19.1‰。Rouxel等(2002)对不同自然环境样品如海水、岩石、硫化物的锑同位素组成做了研究;Tanimizu等(2011)对日本一个锑矿区中的辉锑矿和废水的锑同位素组成做了研究,Lobo等(2012)对10个来自世界不同矿区的辉锑矿样品的锑同位素组成做了研究;Lobo等(2013, 2014)和De-

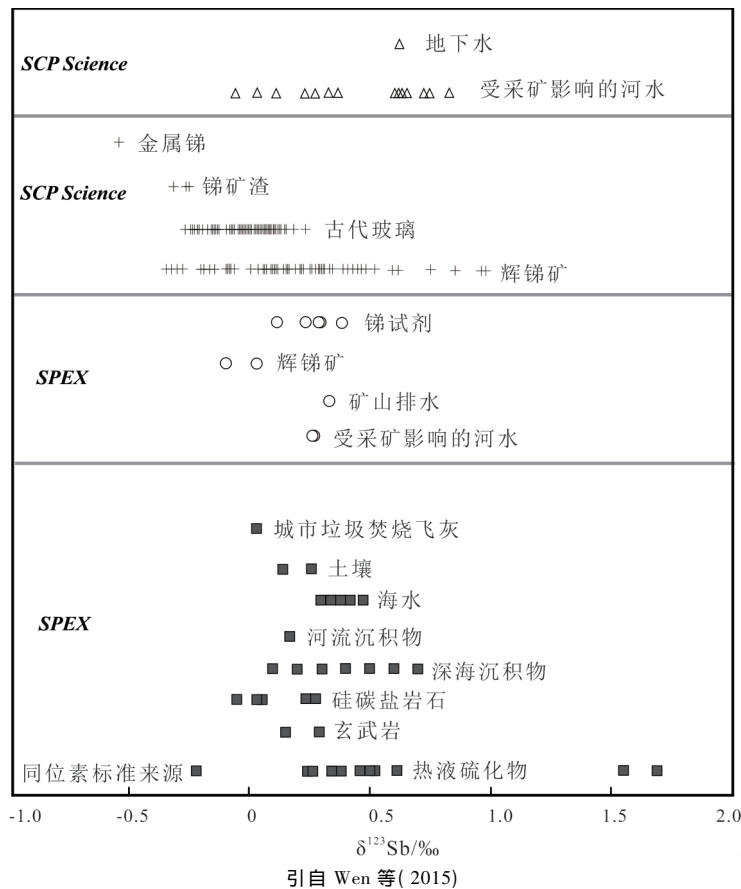


图2 环境系统中不同样品的锑同位素($\delta^{123}\text{Sb}$)组成

Fig. 2 Summary of $\delta^{123}\text{Sb}$ values of different samples analyzed by different research groups

gryse 等(2015)对晚青铜、希腊和古罗马时期的玻璃中的镉同位素组成进行了分析;Resongles 等(2015)对法国 OrbRiver 和 Gardon River 两条地表河流流域的地表水的镉同位素组成进行了分析。这些研究表明,不同物质端源镉同位素组成存在显著差异,如不同产地玻璃的镉同位素组成不同;不同的地球化学过程产生的同位素分馏特征不同。现有的研究表明,镉是揭示环境系统中镉的来源、迁移、转化和生物地球化学过程的有效示踪剂,可以作为古海洋系统中氧化还原条件的指示剂。

当前镉同位素研究中的主要问题有:①建立国际通用的同位素标准物质和基准镉溶液,以便于不同实验室测试数据对比;②高基体背景和低镉浓度的环境样品的高回收率消解纯化流程需要进一步优化和提高;③缺乏系统的理论和实验验证的镉同位素分馏机理方面的研究;④地球表层系统中各个储库的镉同位素组成的数据仍然非常缺乏。对镉同位素的研究有广阔的发展前景,将大有所为。

镉(Cd)是一个具有亲硫性、亲铜性的中等不相容元素(McDonough and Sun 1995),它在自然界有 8 个稳定同位素(Pritzkow et al., 2007): ^{106}Cd (1.25%), ^{108}Cd (0.89%), ^{110}Cd (12.47%), ^{111}Cd (12.80%), ^{112}Cd (24.11%), ^{113}Cd (12.23%), ^{114}Cd (28.74%) 和 ^{116}Cd (7.51%)。目前,在地球表生环境中观测到的镉同位素组成为 $-0.74\text{‰} \sim -5.05\text{‰}$ (Yang et al., 2012, 2015; Xue et al., 2013; Tan et al., 2020; Liu et al., 2020b)。Cd 同位素分离提纯和仪器质量偏差校正方法近十年的发展,为获得高精度准确的 Cd 同位素数据提供了可能。Cloquet 等(2005)建立的 AG-MP-1 树脂单柱一步分离法近年来被广泛采用和改进(Wei et al., 2015; Li et al., 2018; Liu et al., 2019b; Tan et al., 2020),尤其是对于超低含量样品的处理(Tan et al., 2020)使其可以将基体和干扰元素降低到合适范围,同时结合双稀释剂技术(^{111}Cd - ^{113}Cd 、 ^{110}Cd - ^{113}Cd 、 ^{106}Cd - ^{108}Cd)使其测试精度达到 $0.04 \sim 0.43\text{‰}$ ($\delta^{114/110}\text{Cd}$) (Yang et al., 2012; Xue et al., 2013; Tan et al., 2020)。迄今国际上仍然没有统一的 Cd 同位素“zero-delta”标准物质,Abouchami 等(2013)对比了被 7 个实验室使用的内部标准物质,推荐美国国家标准物质中心的 NIST SRM 3108 作为国际通用的“zero-delta”标准物质,目前已被众多实验室采用(Liu et al., 2020b; Tan et al., 2020)。

镉同位素的分馏机制主要有:①风化作用导致的同位素分馏,表现为在流体中富集镉的重同位

素,而镉的轻同位素趋向于留在残留物中(Zhang et al., 2016b; Zhu et al., 2018a)。在铅锌矿淋滤实验和野外土壤-沉积物实际观测中发现这一分馏($\delta^{114/110}\text{Cd}$)可达 0.50‰ (Zhang et al., 2016b)。在风化形成的次生矿物中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值表现为水锌矿 > 大颗粒菱锌矿 > 小颗粒菱锌矿 > 硫酸铅矿 (Zhu et al., 2018a)。在自然风化过程中,次生矿物的粒度和硫化物风化产物是控制 Cd 同位素分馏的主控因素(Zhu et al., 2018a)。在燃煤电厂排出的飞灰的浸提实验发现了与上述一致的实验现象,浸提液中 $\delta^{114}\text{Cd}$ 达 7.1‰ 远远大于地表环境中观测到的镉同位素比值(Fouskas et al., 2018)。②镉同位素在蒸发-冷凝过程中的残余物会富集重同位素。在燃煤电厂的飞灰中由于冷凝作用富集镉的重同位素,而在烟气中由于蒸发作用富集镉的轻的同位素(Fouskas et al., 2018)。③生物过程主要表现在海洋浮游植物优先吸收较轻的镉同位素,遵循瑞利分馏过程(Sieber et al., 2019);而在陆地系统中土壤-小麦体系中这一过程较为复杂,小麦中镉同位素相对于土壤提取液偏负而相对于土壤偏正(Wiggenhauser et al., 2016; Imseng et al., 2019)。④无机过程中轻的 Cd 同位素优先以类质同象的方式进入方解石或者在海水体系中优先形成 CdS 沉淀,而剩余溶液富集重镉同位素(Horner et al., 2011; Guinoiseau et al., 2018)。

镉同位素被广泛应用于环境地球化学污染源示踪(Shiel et al., 2013; Zhang et al., 2016b),海洋生物地球化学循环(海水、浮游生物、铁锰结核、热液硫化物等)(Yang et al., 2015; John et al., 2017; Sieber et al., 2019),河流对海洋的输入贡献(Lambelet et al., 2013),大气粉尘对海洋的贡献(Bridgestock et al., 2017),重建古海洋环境如对二叠纪-三叠纪之交生物大灭绝事件的研究,以及碳酸盐岩中的镉同位素组成可以反演历史时期古海洋的初级生产力和营养利用率(Hohl et al., 2016; Zhang et al., 2018)。

城市化和工业化导致大量重金属被排放进入河流。Gao 等(2013)系统采集了珠江水系的北河沉积物并对其镉同位素进行了分析,发现北河沉积物中镉同位素组成范围为 $-0.35\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$,从而确定了北河污染的来源为:冶炼厂粉尘($\delta^{114/110}\text{Cd} < 0$)、冶炼矿渣($\delta^{114/110}\text{Cd} > 0$)、背景区土壤和开采活动($\delta^{114/110}\text{Cd} = 0$)。天然水体和沉积物中来自于酸性矿山废水的重金属污染依然是一个全球性的环境问题。Yang 等(2019)对广东大宝山流域受酸性矿

山废水影响的河流水体和沉积物做了镉同位素分析,河水中溶解性镉同位素组成在 0.21‰~1.03‰ 范围,沉积物和水体间的镉同位素 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{river-sediment}}$ 组成差异达 1.61‰。该研究表明河流中许多二次过程例如吸附、络合、沉淀等影响镉同位素的分馏。Wen 等(2015)应用镉同位素研究了矿区受污染土壤中镉的来源,同时 Wang 等(2019h)利用镉同位素解析了农田土壤中重金属的来源。Wei 等(2019b)利用镉同位素确定和量化了植物对镉的吸收和运移机制。该研究表明,随着时间的推移较轻的 Cd 同位素可以从根部转移到叶片,同时植物镉中毒越严重,Cd 同位素分馏越小。该研究表明 Cd 同位素在植物生理研究中的潜在应用。Wei 等(2015, 2018)的研究也表明耐镉植物富集轻的镉同位素。张晓文(2019)明确了镉同位素在水稻各器官中的累积与转移规律及其分馏系数,同时建立了水稻果实中镉来源的同位素解析模型。

近十年镉同位素分析测试方法已非常完善,能够满足环境地球化学样品的分析。尽管已经初步了解地球表层系统中的镉同位素组成和分馏机理,但还远不够:镉同位素在不同过程中的分馏机理认识仍然不完善,地球各储库以及人为源中 Cd 同位素组成仍然需要补充和完善。镉同位素将在海洋营养物质循环演化,示踪人为污染源,以及镉在植物-土壤-大气-水体等地球表生系统中迁移转化过程中提供强有力的技术手段。

2.3 其他新兴重金属污染物稳定同位素研究

除汞、镉和铊外,铬(Cr)、铊(Tl)、硒(Se)、镍(Ni)、钡(Ba)、银(Ag)、铜(Cu)、锌(Zn)、铁(Fe)等同位素体系在最近十年也得到了快速发展。

铬稳定同位素体系聚焦于六价铬价态转化的生物和非生物过程中的同位素分馏效应(Saad et al., 2017)和分馏系数(Jamieson-Hanes et al., 2014; Xu et al., 2015),而三价铬的氧化过程复杂需要更多的研究(Zink et al., 2010);吸附-解吸、蒸发、溶解-稀释等过程对铬同位素的分馏系数的影响极小(Qin and Wang, 2017)。铬同位素被广泛用于地下水中示踪和评估六价铬的来源和还原程度,此外还被用于区分生物过程和非生物过程(Lu et al., 2018),以及作为古环境的指标(王相力和卫炜, 2020)。

铊是一种典型的与汞、铅毒性相当的稀少元素,有两个同位素 ^{205}Tl 和 ^{203}Tl ,在自然界储库中 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 的变化范围可达 3‰(Blusztajn et al., 2018; Shu et al., 2019; Liu et al., 2020c)。近年来,铊同位素在研究植物、海水、黄土、人为源排放

等的来源和过程方面表现出强大的潜力(Blusztajn et al., 2018; Vaněk et al., 2019; Shu et al., 2019; Liu et al., 2020c)。

硒有 6 个天然稳定同位素, $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 值被用来表示硒同位素的分馏(Mitchell et al., 2012; Schilling et al., 2013; Zhu et al., 2014; Shrimpton et al., 2015; Xu et al., 2020),目前已经观测到的地球表层系统中 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 的变化范围是 -14.5‰~12‰(Zhu et al., 2014; Stüeken, 2017; Howarth et al., 2018)。硒的生物和非生物还原是造成硒同位素分馏的主要原因,而路凯(2016)实验发现 HNO_3 、 MnO_2 氧化元素硒的过程均出现了产物极度富集重硒同位素,打破了传统认为氧化过程没有或只有极小的硒同位素分馏;Xu 等(2020)填补和丰富了赤铁矿、二氧化锰和氧化铝参与吸附过程造成的硒同位素分馏的空白和认识。由于硒的不同价态的地球化学性质差异,使硒同位素特征组成成为指示地表发生的氧化还原反应过程的强有力工具(朱建明等, 2015)。未来硒同位素在分馏机理、储库特征以及应用上急需开展大量研究。

钡同位素分析技术近十年才建立。Miyazaki 等(2014)首次将钡同位素分析精度提高到 0.03‰,之后钡同位素在水生系统中得到了广泛的研究(Horn-er et al., 2015; Cao et al., 2016; Bates et al., 2017; Hsieh and Henderson, 2017; Bridgestock et al., 2018; Geyman et al., 2019),表明 Ba 同位素是海洋碳循环过程中有效指示参数。钡还在岩石风化(Gong et al., 2019b)、沉淀(Mavromatis et al., 2020)等过程中的同位素分馏得到研究。Ba 同位素的研究面临缺少统一的“zero-delta”国际同位素标样和多种钡同位素组成标准物质,限制了不同实验室间的对比。今后钡同位素在各地球储库中的组成和分馏机理研究是解决钡的环境生物地球化学问题的当务之急。

镍同位素是近十年新兴起的同位素体系。Fujii 等(2011)从理论计算和实验上得出镍同位素在无机和有机结合态之间存在高达 2.5‰的同位素分馏,目前在自然界观测到的镍同位素分馏可以达到 3.5‰(Gueguen et al., 2013; Porter et al., 2014; Alvarez et al., 2020)。在沉积物、海水、河水、植物等介质中开展的镍同位素工作表明镍同位素可以为示踪污染来源和迁移转化过程提供有效信息(Hoefs, 2018; Wang et al., 2019d)。镍同位素的研究才刚刚起步,大量的工作需要开展。

纳米银(AgNPs)在消费品中被广泛应用,并被

大量排放到自然环境。银同位素技术被用于研究纳米银在氧化、沉淀等过程中的转化机理和示踪银的来源(Li et al., 2019b)。Lu等(2016)发现纳米银在自然条件下的形成和溶解可以导致显著的银同位素分馏,分馏系数可达0.86‰;人为和自然形成的纳米银颗粒具有显著不同的银同位素组成特征。Zhang等(2017b)的研究表明纳米银颗粒的大小显著影响银同位素分馏。

铜同位素的样品前处理、纯化与分离、仪器的质量歧视校正和仪器测定等已经非常成熟,样品回收率可以达到100%,分析精度在0.04‰左右(王泽州等,2015;王倩等,2016)。近十年中国学者的研究集中在:①通过不同实验条件高岭土吸附铜过程中溶液相和吸附相铜同位素组成变化,发现黏土矿物优先吸附富集轻铜同位素,受起始铜浓度和电解质浓度影响(Li et al., 2015c);②土壤剖面风化过程中有机质倾向富集轻铜同位素而重同位素倾向向下迁移(Liu et al., 2014b),同时在黑色页岩中表现出相同现象(Lv et al., 2016);③Zeng和Han(2020)和Wang等(2020b)分别利用铜同位素示踪了珠江和长江中铜的来源和影响因素。

铁同位素的前处理分析测试技术已经非常成熟(秦燕等,2020;孙剑和朱祥坤,2015),但最近中国学者应用AGMP-50树脂缩短了纯化时间和减少了试剂用量,同时克服了高铜含量样品的影响(Zhu et al., 2020b)。铁同位素在地球表生过程中的储库、控制过程等框架已经基本建立。中国学者的研究集中在水稻土及其剖面中铁同位素分馏特征和影响因素(Qi et al., 2020;李芳柏和李勇珠,2019);水稻中铁的吸收转运的同位素分馏特征和机理(Liu et al., 2019b);铁同位素在风化剖面中的分馏特征及控制因素(王世霞和朱祥坤,2013;Feng et al., 2018);大气颗粒物(Chen et al., 2020)和湖泊颗粒物(Zheng et al., 2019)以及浮游植物(Sun and Wang, 2018)吸附铁元素过程中同位素分馏特征和影响因素。

锌同位素和铜、铁同位素都是本世纪初就被学界广泛关注并且开展了大量的工作。中国地质科学院地质研究所研制了国产的锌同位素标准溶液(唐索寒等,2016),中国科学技术大学黄方课题组对Nist SRM 683锌标准物质做了系统的工作,并推荐作为锌同位素分析和研究中“zero-delta”国际同位素标样(Chen et al., 2016)。锌同位素被广泛用来示踪污染来源和影响因素:Xiao等(2020)通过锌同位素确定了喀斯特地区人为来源锌主要是来源

于远距离传输的大气降尘,Tu等(2020)确定了台湾河流中锌的来源和王中伟(2019)确定了珠江中锌的来源及影响机制,Ma等(2020)揭示了珠江口颗粒相和溶解相影响了河水中的锌同位素组成,Liang等(2020)研究了湖泊生态系统中锌同位素地球化学循环,Ma等(2019)研究了牡蛎中锌的来源;锌同位素在风化过程(Lv et al., 2020)、植物的吸收和体内的迁移转化机制(Tang et al., 2012; Deng et al., 2014)的研究起到重要作用;此外,锌同位素被用到古环境古气候揭示海洋中的地球化学循环和海洋生产力的变化(Liu et al., 2017c; Lv et al., 2018; Fan et al., 2018; Yan et al., 2019)。

近十年来,非传统稳定同位素地球化学飞速发展,铍、铈、硒、镍、钡等新兴稳定同位素还有很多重要科学问题需要进一步研究,如分析方法不完善、分馏机制不清楚、同位素指纹谱缺失、示踪体系不完善等一系列重要的问题,制约了重金属同位素在示踪环境污染来源和地球化学过程中的应用前景。今后应建立大气、水体和土壤中多种金属同位素高精度的测试方法,解决复杂环境样品以及痕量金属同位素的分析测试难题;系统测定典型人为源和自然源的金属同位素组成,构建环境主要污染源的金属同位素指纹谱;开展多种金属同位素联合示踪和地球化学过程研究,加强同位素分馏系数和机理的理论计算工作等。对非传统稳定同位素的认识和理解还远远不够,许多问题仍未解决;与经过半个多世纪演变传统稳定同位素系统相比,金属稳定同位素的研究才刚刚起步,而中国学者在其中的贡献将会越来越大。

3 传统稳定同位素与全球变化研究

近十年来,传统稳定同位素在全球变化研究中发挥了重要作用,限于篇幅,本文仅总结泥炭稳定同位素气候代用指标、团簇同位素和微小¹⁷O同位素与气候变化等方面的研究进展。

3.1 泥炭稳定同位素气候代用指标研究

21世纪初,洪业汤等通过对中国泥炭沉积环境特点的系统调查,阐明了植物纤维素 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 ^{14}C 指示地表温度、大气降雨量及时间变化的原理,突破了国际上长期以来认为从泥炭中植物残体纤维素氧同位素组成中不可能提取出气候变化信号的认识,证明其是研究全新世气候变化的有效代用指标。之后十年间,以中国大陆地区为代表的东亚地区全新世以来亚洲季风的演化趋势及其与北半球高纬度地区气候变化关联性和对人类古文明发展影响的研究取得

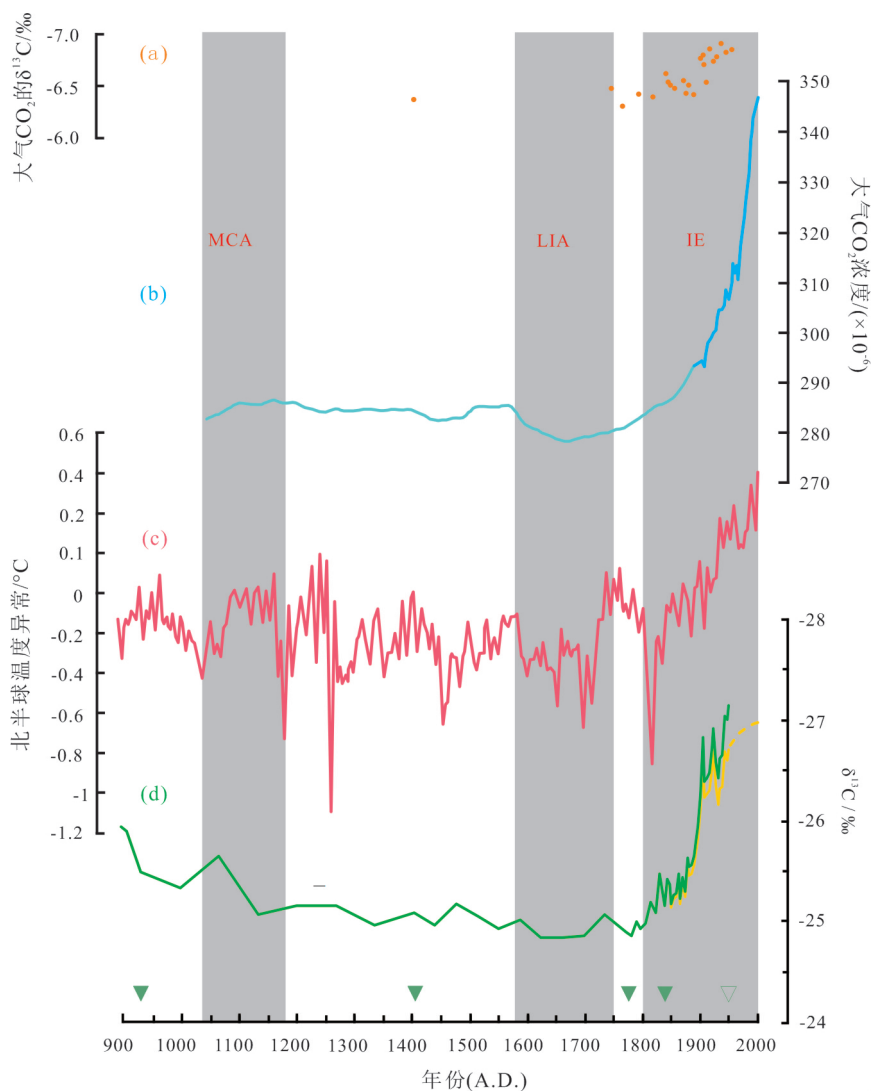
了引人注目的成果 (Hong et al., 2000, 2001, 2003, 2005, 2009, 2010; Xu et al., 2006)。

近十年来,随着研究区域的扩大和研究的持续深入,利用泥炭植物纤维素稳定同位素为主要代用指标对末次冰期以来亚洲季风、北半球西风和南半球西风演化及关联性机制等研究方面获得了一系列新的进展。

长期以来,学界都认为北半球西风是影响中国北方干旱环境,特别是西北干旱区的重要因素。随着研究工作的深入,人们逐渐注意到了西风和亚洲季风之间此消彼长的竞争关系。当前争论的焦点是,在西风和季风相互竞争的背景下,影响中国北方干旱环境降雨的主要因素是什么?

对大黑湖泥炭地多项代用指标的研究显示 (Xu et al., 2019),以阿尔泰地区为代表的中国新疆北

部地区,在早、晚全新世时期表现为较为湿润,而在中全新世时期较为干燥。这可能是由于该时期西风带向北移动以及夏季高温所引起的蒸发量所致。对新疆阿尔泰山脉哈拉沙子泥炭纤维素稳定同位素指标研究显示 (Rao et al. 2019),在全新世阶段气候呈整体变暖的趋势,而其中在中全新世较为寒冷,早、晚全新世则较暖。这种早、晚全新世较暖,中全新世较冷的总体格局与中亚、青藏高原和华北地区的气温记录一致。对新疆柴窝铺泥炭纤维素 $\delta^{13}\text{C}$ 降雨代用记录的研究显示,自 8.5 ka BP 以来,该地区夏季降雨呈现出一种在波动中缓慢增加的长期趋势 (Hong et al., 2014a) (图 3)。这些长时间尺度降雨增加现象与同期赤道太平洋出现的类厄尔尼诺状态有关,这导致了东亚夏季风强度增强,从而给中国西北干旱区输送去更多水汽。随着工



引自 Hong 等 (2014a)

图 3 柴窝堡泥炭纤维素指示的新疆地区自工业革命以来夏季降雨增加趋势

Fig. 3 A reconstruction of the summer rainfall history of eastern-central asia since the industrial era inferred from $\delta^{13}\text{C}$ of cellulose in the Chaiwobu peat

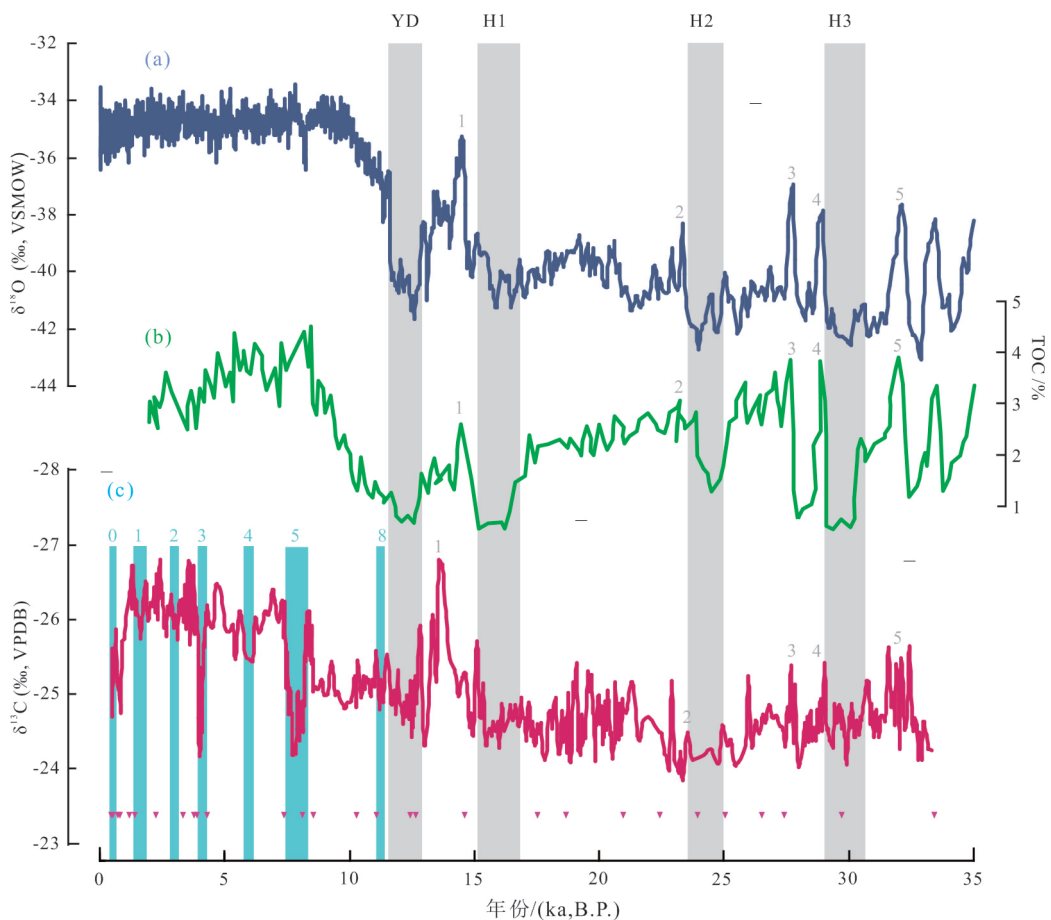
业革命后人为活动释放的大气 CO_2 浓度急速增加,由泥炭纤维素稳定碳同位素指示的夏季降雨也突然明显增加。该结果表明,即使在全球最干区域之一的中亚地区,在全球变暖条件下也可能在变湿。突破了既往在全球气候变暖的大格局下,“干的区域越干,湿的区域越湿”的传统观念(图3)。

由于缺乏足够长时间跨度的相同的气候代用记录指标,在末次冰期到全新世的转换过程中,亚洲季风在千年/百年时间尺度上的突然变化特征和中国大陆地区降雨/干湿分布格局及其机制的研究长期以来受到极大的限制。对四川越西泥炭的研究在一定程度上弥补了这一学术空白(Hong et al., 2018)。时间跨度为 33300 年的越西泥炭碳同位素序列是当前世界上所见已发表的最长的亚洲季风降雨代用记录(图4)。

研究表明,印度夏季风在末次冰期向全新世转换过程中表现出不同的变化特征。总体上,印度夏季风强度在寒冷的末次冰期较弱,而在相对较为温暖的全新世则较强。同时,对应于北半球高纬度地

区千年/百年尺度气候的突然变化,印度夏季风也表现出同步的响应。这种响应在冷期和暖期都有出现。值得注意的是,这种响应关系在冷期和暖期可能表现不同。在冷期的反应似乎是一一对应的。例如,当 YD 和 Heinrich 等冷事件在北半球高纬度地区发生时,印度夏季风突然减弱;而当北半球高纬度地区发生 Bølling/Allerød、Dansgaard-Oeschger 等突然变暖事件时,印度夏季风突然增强。而在温暖的全新世阶段,这种响应关系主要表现为印度夏季风的突然减弱,后者往往对北半球高纬度地区的突然降温事件表现出部分响应。

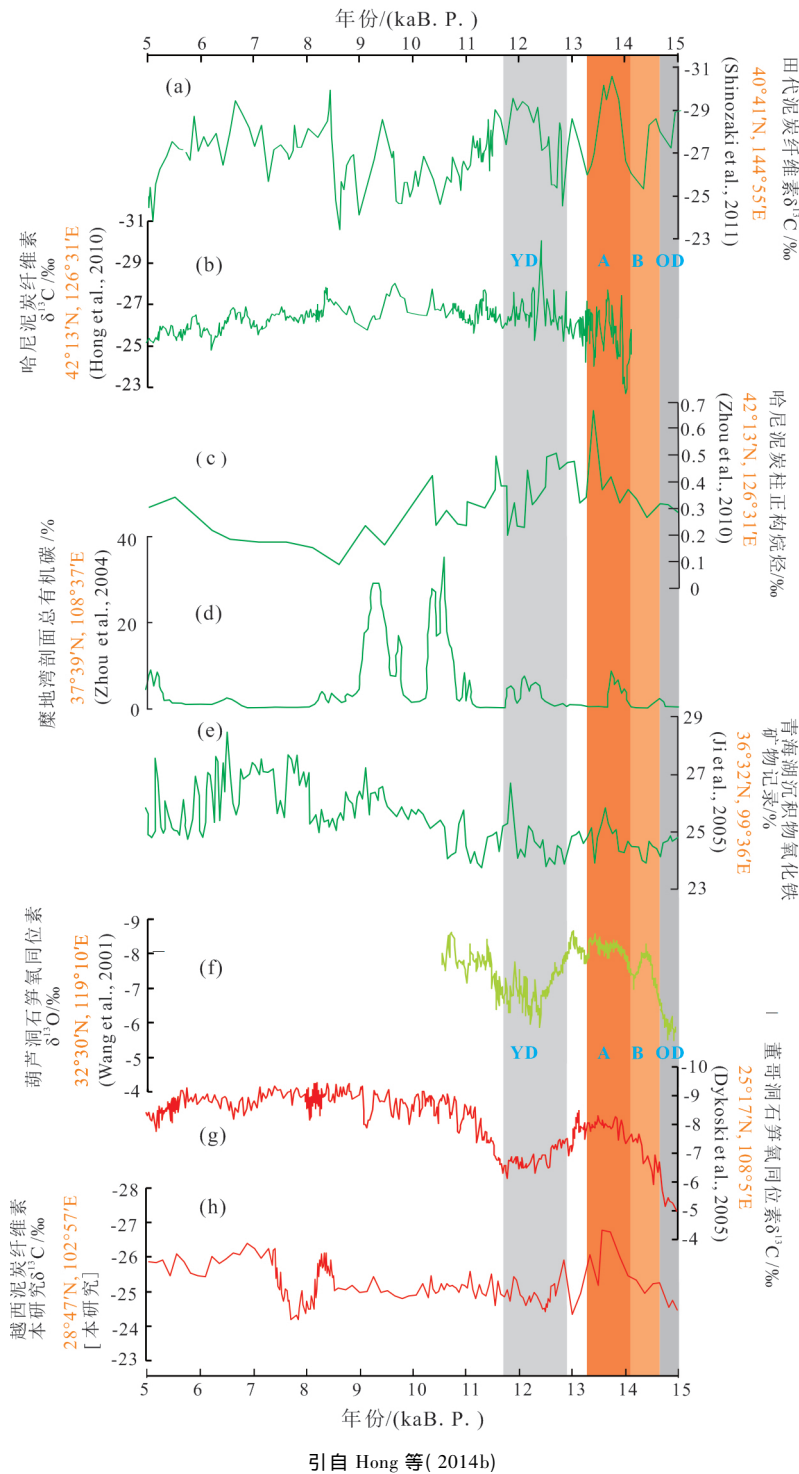
与此同时,受亚洲季风的影响,中国大陆地区的降雨/湿度分布模式在末次冰消期向全新世的转换过程中也表现出异常的分布模式(图5)。对应于 YD 冷期亚洲两季风的反相变化,中国大陆北方湿润而南方干旱。这主要是因为该时期东亚季风的实际增强,使季风降雨带北移,导致中国南方降雨的减少。而东亚季风减弱仅为一种表面现象。印度夏季风的实际减弱,导致了中国南方地区的干旱



引自 Hong 等(2018)

图4 印度夏季风与北半球高纬度气候的响应关系

Fig. 4 The response of the india summer monsoon (ISM) to the northern high latitude climate



引自 Hong 等 (2014b)
图 5 末次冰期-间冰期转换期中国大陆地区异常的降雨/干湿分布模式

Fig. 5 Anomalous distribution patterns of rainfall/dry-wet in mainland China during the last deglaciation period

(Hong et al. , 2014b) 。

长期以来古气候学界一直存在一个未解的谜题,即为什么在一段较长的冷期之后,迅速地以一个相对较短的气候变暖期为结束,而后再再次重复变化?这种冷暖转变的过程机制是什么?这实际上涉及到地球的南、北两个半球气候过程之间的相互作用及其机制问题。

结合亚洲季风与南半球西风的研究显示(Hong et al. , 2019) ,当来自高北纬度巨量的融冰洪水倾泻入北大西洋,导致大西洋经向翻转环流的运转变慢甚至停止,致使地球系统能量重新分配,北半球变冷而南半球变暖,出现一个正相的半球热梯度或半球间温度反差,它使得地球的热带辐合带和南半球西风带的平均纬度位置向地球的南极方向移动,

起源于南半球的印度洋夏季风的强度也同时变弱 (图6) (Hong et al., 2019)。

对南半球西风带的活动特征的研究显示, 该西风带存在一个风力最强的相对稳定的核心区域, 它位于大约南纬 47 度附近。南半球西风带对不同相位的半球间温度反差的响应, 表现为以大

约南纬 47 度为轴, 向地球南极或赤道方向摆动的过程。在 Heinrich1 事件和 YD 事件时期, 当灾难性的融冰洪水对地球气候系统造成冲击时, 也同时启动了地球气候系统的自我修复过程, 或触发了一个南半球对北半球气候的影响过程。这个自我修复过程是由于南半球西风带向南极方向的摆

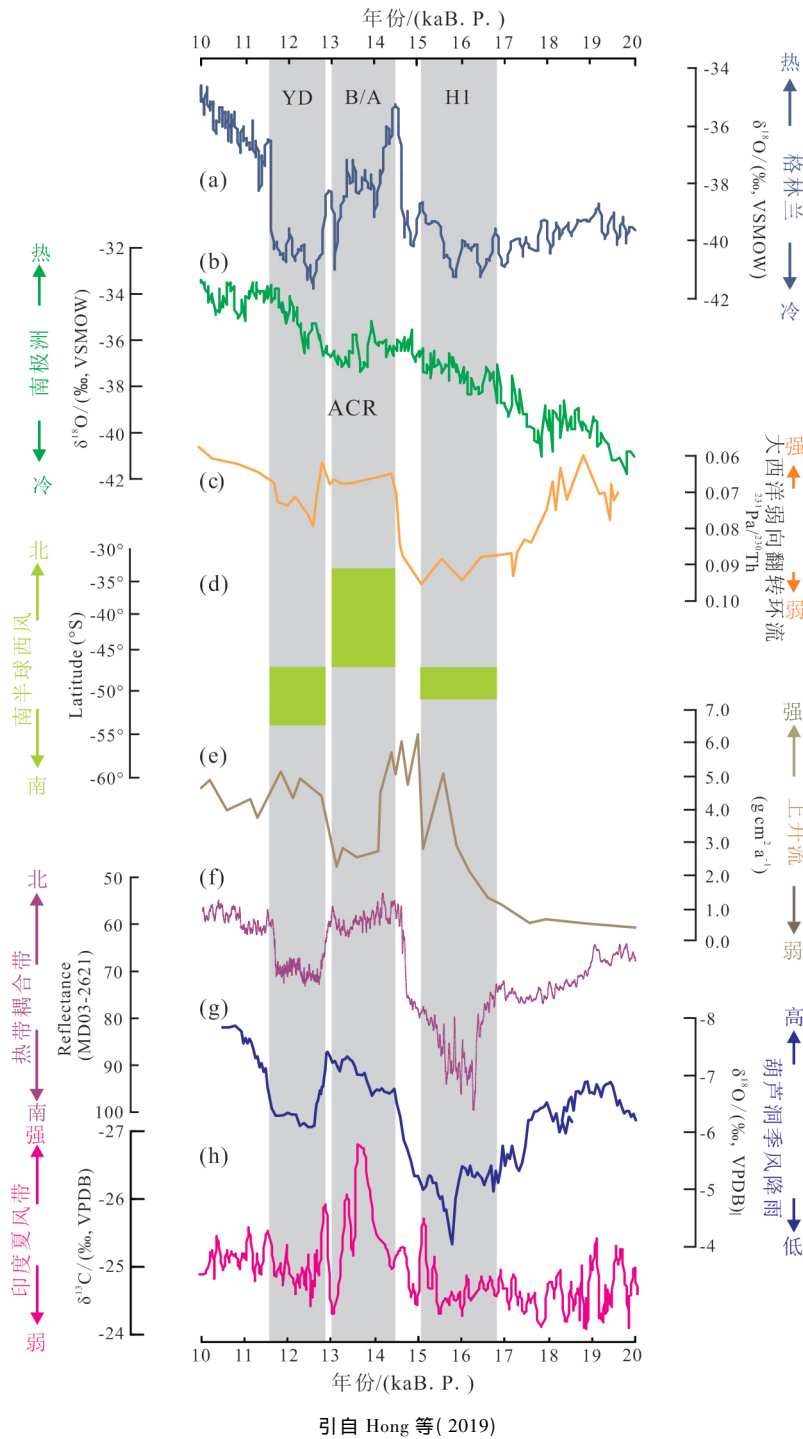


图6 末次冰期-间冰期转换期南半球西风带、热带辐合带及印度夏季风对半球热梯度变化响应关系

Fig. 6 Responses of the indian summer monsoon (ISM), the southern westerly winds (SWW), and the intertropical convergence zone (ITCZ) to a temperature contrast between the hemispheres (TCBH) during the last deglaciation period

动触发的,它使南大洋上升涌流增强,其结果不仅把更多大洋深部的 CO₂ 释放到大气环境中,导致南北半球不同的变暖,特别是对南大洋深层水的拉动作用,反映了南半球西风对大西洋经向翻转环流更强的拉动影响,并最终导致大西洋经向翻转环流重新加快运转,使北半球变暖而南半球变冷(Hong et al., 2019)。该研究结果突显了地球两半球气候系统的关联特征,特别是南半球西风在其中所起的重要作用。它揭示了对于地质历史上发生的一些重大灾变,地球气候系统具有自我修复能力。

3.2 Clumped 同位素与气候变化

气候变化是当今人类面临的严峻挑战,而温度是气候变化研究中的重要因子。自工业革命以来,人类活动导致地球大气二氧化碳浓度急剧上升,导致了全球变暖,进而引发了一系列的环境问题,如冰川冻土消融、海平面上升、极端天气频繁、降雨分布改变等(IPCC, 2018)。研究古气候变化,尤其是古温度,是全面认识当今人类面临问题的重要途径。地球科学家已发展出多种指标用以研究古温度的变化,碳酸盐团簇同位素(即 clumped 同位素)便是其中重要的一个指标(Ghosh et al., 2006a)。下面将就团簇同位素的基本原理、碳酸盐团簇同位素的研究进展、及其他团簇同位素体系做简要介绍。

团簇同位素是研究“稀-稀”同位素体的稳定同位素地球化学分支(Eiler, 2007)。以碳酸盐的团簇同位素¹³C-¹⁸O为例,如果¹³C和¹⁸O在碳酸盐中是随机分布的,¹³C-¹⁸O的浓度可根据¹³C和¹⁸O的浓度直接计算得到。但在温度较低情况下,¹³C和¹⁸O在碳酸盐中的分布不是随机的,这导致碳酸盐中¹³C-¹⁸O的实际浓度偏离随机分布(Wang et al., 2004; Schauble et al., 2006; Liu et al., 2018a, 2018b)。这一偏离值依赖于温度。因此,团簇同位素可用作古温度计(图7)。

目前,研究最多应用最广的团簇同位素体系是碳酸盐的¹³C-¹⁸O团簇同位素体系。与传统¹⁸O同位素温度计相比,它的最大优势为碳酸盐单相测温,进而可确定与之并存的水的¹⁸O同位素组成(Eiler, 2007; 图7)。如前所述,古温度是古气候研究的重要内容,而水的¹⁸O同位素可用于研究古气候条件下的水循环(Ghosh et al., 2006b)。

在同位素自然丰度下,碳酸盐¹³C-¹⁸O的浓度非常低(如60几个ppm; Ghosh et al., 2006a),要精确测量团簇同位素以获得有效的古温度是非常具有

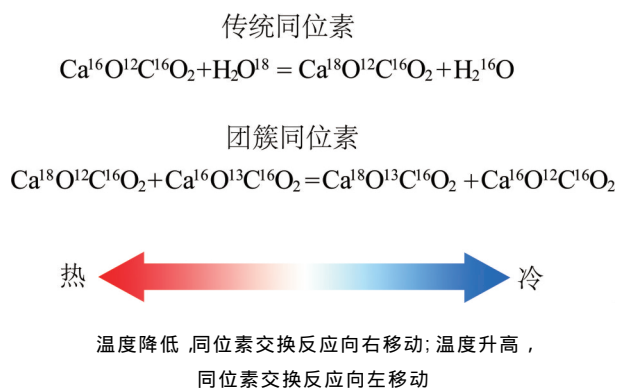


图7 传统¹⁸O同位素与团簇同位素温度计

Fig. 7 Traditional ¹⁸O isotope and cluster isotope thermometers

挑战的。自团簇同位素概念在2004年提出(Eiler and Schauble, 2004)至今,研究者仍然在做各种努力以实现碳酸盐¹³C-¹⁸O的高精度测量及不同实验室和仪器之间测试数据的对比。目前,已发现并解决了多种影响团簇同位素精确测量的因素,如消除压力基线效应(He et al., 2012)、建立以CO₂为标准的绝对参考体系(Dennis et al., 2011)、校正¹⁷O的影响(Daëron et al., 2016; Schauer et al., 2016)、采用以碳酸盐为标准的参考体系(Bernasconi et al., 2018)等。这些工作使碳酸盐¹³C-¹⁸O的测试精度、不同实验室及仪器测试结果的对比、及长时间周期的可重复性有了很大的改善。

动力学因素是影响碳酸盐¹³C-¹⁸O团簇同位素应用的重要因素(Tang et al., 2014)。如果同位素动力学分馏显著的话,平衡条件下建立的¹³C-¹⁸O团簇同位素与温度的关系便不再适用。近期的研究表明,地球表面形成的绝大部分碳酸盐都可能是偏离平衡的(Daëron et al., 2019),这在某种程度上动摇了碳酸盐平衡团簇同位素作为古温度计的根基。这种偏离到底有多大和是否具有内在一致性有待于进一步研究。

碳酸盐的后期改造是很难避免的问题,它决定了¹³C-¹⁸O团簇同位素应用的地质时间范围(Passey and Henkes, 2012)。目前来看,500 Ma以内的碳酸盐样品还可保存初始碳酸盐¹³C-¹⁸O团簇同位素的信息(Henkes et al., 2018)。但对于古老的碳酸盐样品,甄选时还是要特别小心。

团簇同位素已扩展到甲烷、氧气、和氮气体系。尽管还没有大量的研究,但已有的结果表明这些新体系的团簇同位素也可为气候变化提供重要的制约。例如,甲烷团簇同位素可制约空气中甲烷的源和汇(Haghnegahdar et al., 2017),而甲烷是很强的

温室气体;氧气团簇同位素可制约对流层臭氧的含量(Yeung et al., 2019),而臭氧是重要的空气污染物及温室气体;等等。

相较于其他地球化学手段,团簇同位素在研究气候变化方面具有独特的优势。中国学者在团簇同位素理论研究方面起步较早(唐茂等, 2007; Cao and Liu, 2012; Liu and Liu, 2016; Zhang et al., 2020),但在测试技术方面起步较晚,不过近些年在迎头赶上。据了解,国内已有多所实验室实现碳酸盐团簇同位素的测试(Wang et al., 2016b, 2019e; Guo and Zhou, 2019; Guo et al., 2019b; Chang et al., 2020),并有多所实验室在建设开发研究甲烷、氧气、氮气等的团簇同位素体系。可以预见,在不久的将来,中国学者定会在团簇同位素研究领域做出重要的贡献。

3.3 微小¹⁷O同位素与气候变化

得益于同位素分析技术的提高,微小¹⁷O的同位素地球化学研究最近几年在多个方面取得了一系列重大进展,在全球变化研究领域显示出其独一无二的示踪特征。氧有三个同位素:¹⁶O、¹⁷O和¹⁸O,其中¹⁷O含量最低,仅占0.038%。前期研究很少关注到¹⁷O,因为¹⁷O丰度低,测量困难,加之依据同位素质量分馏原理,¹⁷O同位素分馏值($\delta^{17}\text{O}$)一般认为近似为¹⁸O同分馏值($\delta^{18}\text{O}$)的一半($\delta^{17}\text{O} = 0.52\delta^{18}\text{O}$),不具有特殊的示踪意义,因而一直未加以重视。自从Clayton等(1973)第一次在部分陨石中发现 $\delta^{17}\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的斜率不是+1/2而是+1以来,后来的研究发现自然界广泛存在氧同位素的非质量分馏,微小¹⁷O同位素在全球变化中的应用逐渐开展起来,并以其独特性显示出不可替代的潜力。三氧同位素一般用 $\Delta^{17}\text{O}$ 表示¹⁷O的偏离:

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - C\delta^{18}\text{O} \quad (1)$$

式中, $\delta = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000$, R 为同位素比值:¹⁸O/¹⁶O或者¹⁷O/¹⁶O, C 是常数。

在三氧同位素中常用 δ' 代替 δ 值:

$$\delta' = \ln(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}), \text{即: } \delta' = \ln(\delta + 1) \quad (2)$$

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - C\delta^{18}\text{O} \quad (3)$$

相对于 δ ,使用 δ' 的优点是在 $\delta^{17}\text{O}-\delta^{18}\text{O}$ 图上同位素分馏呈直线,A、B两点的直线斜率 λ 为:

$$\lambda = \ln(^{17}R_A / ^{17}R_B) / \ln(^{18}R_A / ^{18}R_B) \quad (4)$$

α 为同位素分馏因子($\alpha = R_A / R_B$),¹⁷O与¹⁸O的质量分馏可以表示为 θ :

$$\theta = \ln(^{17}\alpha) / \ln(^{18}\alpha) \quad (5)$$

有关¹⁷O的研究初期主要集中于对不同地球化

学过程对应的斜率 λ 或同位素质量分馏 θ 的实验和理论分析,进而进一步扩展它的应用。 λ 和 θ 是两个不同的概念(Luz and Barkan, 2005; Cao and Liu, 2011),在A和B是同位素分馏过程的产物和底物时 λ 和 θ 具有相同的值(Angert et al., 2004)。Cao和Liu(2011)提出了平衡过程 θ 的计算方程。实际上,不同的研究者对上述多个参数的定义、赋值和使用方面略有差异(Miller, 2002; Luz and Barkan, 2005),Bao等(2016)给出了系统全面的介绍和说明。

¹⁷O方法已广泛用于环境中各种含氧物质。首先是大气中的O₂以及水体中的溶解氧(DO),大气O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 主要决定于平流层与对流层的交换以及光合作用产氧与呼吸作用的耗氧间的代谢平衡等过程(Bao et al., 2008; Young et al., 2014)。平流层O₃-CO₂-O₂之间光化学反应的非质量分馏导致O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 为负值,Bao等(2008)模拟的结果发现对流层O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 信号83%来自平流层的光化学反应相反,Young等(2014)模拟的结果发现大气O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 亏损57%来自Dole效应,平流层的贡献为33%,10%来自蒸发作用。导致模拟结果不同的原因之一是采用的标准不同,Young等(2014)的模拟是以水的分馏线为基准。 $\Delta^{17}\text{O}$ 以大气O₂为基准或者以水为基准,线的斜率 λ 不会变,但数值会有很大差异。依据大气O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 可以恢复CO₂分压和初级生产力 p_{CO_2} 越高,O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 越负(Bao et al., 2008);而光合作用产生的O₂和呼吸作用消耗的O₂同位素分馏满足质量分馏,光合作用产生的氧越多,O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 越正(Luz et al., 1999),以此原理可以定量估算生产力变化(Luz and Barkan, 2000)。 $\Delta^{17}\text{O}$ 在水文学研究中也显示出巨大的潜力,其核心的机理是水中¹⁷O和¹⁸O的分馏关系,汽-液平衡过程的同位素分馏 θ 值(0.526 ± 0.001; 0.529 ± 0.001)大于水汽分子扩散过程的动力分馏 θ 值(0.511 ± 0.005; 0.518 5 ± 0.000 2)(Angert et al., 2004; Barkan and Luz, 2005, 2007),导致雨水的 $\Delta^{17}\text{O}$ 主要决定于(源区)蒸发过程的动力学效应,因此 $\Delta^{17}\text{O}$ 是表征相对湿度变化的一个非常好的指标(Uechi and Uemura, 2019)。蒸发过程较小的 θ 值使得降水 $\Delta^{17}\text{O}$ 偏正,蒸发后的水(湖水、叶片水、动物体内水分) $\Delta^{17}\text{O}$ 偏负(Passey et al., 2014)。在热力学平衡条件下,沉淀的碳酸钙和文石与水体中HCO₃⁻和CO₃²⁻具有相似的 $\Delta^{17}\text{O}$ (Guo and Zhou, 2019; Guo et al., 2019),湖相碳酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 与湖水

蒸发线的斜率 λ 存在相关性, 因而是指示湖泊系统蒸发作用同位素指标 (Passey et al., 2014; Passey and Ji, 2019), 土壤碳酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 、石膏中晶格水的 $\Delta^{17}\text{O}$ 等也都具有指示过去水分蒸发的环境指示意义 (Passey et al., 2014; Herwartz et al., 2017), 与氘-盈余相比, $\Delta^{17}\text{O}$ 还有很多氘-盈余不具有的独特特性 (Li et al., 2015b)。此外, $\Delta^{17}\text{O}$ 还在其它领域还有很多新的应用 (Bao et al., 2016), 特别是在利用 $\text{CO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 示踪气候变化过程与水文水循环和生态系统的耦合与响应方面潜力巨大 (Cao and Bao, 2013)。随着分析技术的提高, 对 $\Delta^{17}\text{O}$ 同位素分馏理论的认识不断深化, $\Delta^{17}\text{O}$ 作为一种独特的手段在气候与环境变化研究中将会发挥更大的作用。

4 传统稳定同位素地球化学示踪研究

传统稳定同位素在环境地球化学过程示踪方面的应用可以追述到上世纪 70 年代, 近十年来中国学者在这方面的研究取得了重要进展。

4.1 氮同位素地球化学研究新进展

4.1.1 大气氮同位素地球化学 在大气环境研究中, 示踪大气氮的来源是氮同位素的主要应用案例之一。Xiao 等 (2012) 对雨水氮源的氮同位素组成研究充分证实氮同位素可以有效进行氮源示踪。对大气气态 NH_3 的氮同位素研究中还发现, 贵阳地区雨天比非雨天测定的气态 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值低, 而且一旦停止下雨, $\delta^{15}\text{N}$ 值上升, 这表明了 $^{15}\text{NH}_3$ 优先被酸雨捕获, 大气氮在雨水-气态和气态-气溶胶间形态转化过程中存在氮同位素分馏, 故利用氮同位素分馏进行大气氮形态转化过程的定量研究是可行的。由于大气雨水对气溶胶的捕获为物理混合过程, 因此可以用稳定同位素端元混合模型进行定量 (Xiao et al., 2012, 2013; Liu et al., 2017a)。

对大气中不同形态氮寿命的研究是大气氮过程研究的一个重要方面, 而利用氮同位素来定量估算大气氮寿命则不需要考虑气象等因素, 这是一种创新方法。Xiao 等 (2015) 最近利用雨水氮同位素组成对贵阳市大气气态 NH_3 的寿命进行了估算。研究表明, 大气气态 $^{15}\text{NH}_3$ 优先溶于雨水中, 结果大气中就会越来越富集 $^{14}\text{NH}_3$ 。这种现象将一直保持直至这批大气 NH_3 寿命结束。在这段时期的后一场雨就会较前一场雨富集 ^{14}N 。因此根据雨水 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化就可以推测大气 NH_3 的寿命 (Xiao et al., 2012, 2015)。

近年来, 刘学炎、宋韦等将其在氮素生物地球化学方面的研究方法和思路 (Liu et al., 2013a, 2013b, 2018c; Hu et al., 2019) 应用到大气无机氮来源和过程机制的研究中, 提出了运用多源同位素质量平衡模型分析大气降水和颗粒物氮源的方案 (Wang et al., 2016a, 2017d; Zheng et al., 2018), 初步评价了非化石源氮氧化物和化石源氮排放对城市氮沉降的贡献 (Liu et al., 2017a; Song et al., 2019)。最近, 他们发展了 $\Delta^{17}\text{O}$ 定量区分大气颗粒物硝酸根生成途径的新方法, 揭示了人为污染对主要氧化过程贡献的影响 (Wang et al., 2019f), 并提高了大气硝酸根生成途径贡献及其同位素分馏效应的计算 (Song et al., 2020)。同时, 他们整合陆地环境大气主要无机硝态氮种 (氮氧化物、气态硝酸、颗粒态硝酸根和降水硝酸根) 的氮同位素观测, 约束了自然大气环境氮氧化物转化和沉降过程的同位素效应, 推动了大气硝态氮来源定量示踪方案的发展 (Liu et al., 2020d)。

除了传统的大气无机氮来源和过程的研究外, 肖化云、朱仁果等最近还分析了大气中氨基酸 (结合态和游离态) 的同位素地球化学特征, 首次测定了 $\text{PM}_{2.5}$ 中结合态 Gly 的氮同位素, 发现大气中结合态 Gly 转化为游离态 Gly 的过程中氮同位素效应很小, 游离 Gly 和结合 Gly 的氮同位素是追踪大气中生物质燃烧源的有效工具 (Zhu et al., 2019, 2020a)。

4.1.2 生物氮同位素地球化学示踪大气氮沉降

近年来, 越来越多的研究开始应用苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 指示人为成因的大气氮污染或氮沉降。朱仁果等首次使用单体氨基酸 (FAA) 的氮同位素组成来示踪大气氮沉降 (Zhu et al., 2018c)。在 FAA 代谢过程中, 总的 FAA 处于同位素平衡状态, 因此苔藓的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{TFAA}}$ 值可以很好地指示大气氮源。他们还发现某些特定 FAAs 单体的 $\delta^{15}\text{N}$ (例如 Ala、Glu 和 Lys) 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 一样保留了有关大气氮源的信息, 这是因为这些特定 FAAs 单体的代谢途径中氮同位素分馏很小。今后的工作应包括调查不同氮沉降条件下的维管植物中游离氨基酸 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化性, 以研究氮在不同植物组织运输过程中的动力学同位素效应。

胁迫处理同样造成了氨基酸浓度模式以及氮同位素特征的不同分布, 尤其是对于某些特殊种类的氨基酸。张忠义、徐宇等研究发现, 胁迫处理会使得大部分植物中氨基酸含量升高, 总游离氨基酸

含量升高(Xu et al., 2017)。由于特定氨基酸的生理功能的差异,这些氨基酸对逆境胁迫的响应也有明显的不同。如谷氨酸合成途径生成的Pro会使得其 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏正,而精氨酸/鸟氨酸途径合成的Pro其 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏负(Xu and Xiao, 2017);由于苯丙氨酸在植物组织中苯丙酮酸途径的重要性或者其明显的抵御逆境胁迫的生理作用,逆境条件下其 $\delta^{15}\text{N}$ 往往偏正(Zhang et al., 2016a);Ser对不同胁迫响应最为明显,干旱胁迫使得其含量降低而盐害胁迫使得其含量上调,结合其同位素值,Ser上调可能是来自磷酸化途径(Zhang et al., 2016b)。说明氨基酸浓度和氮同位素值可以在一定程度上表征干旱、盐、氮供给等外部环境压力,有助于对喀斯特等生态系统的健康诊断和大气污染的研究。

最近十年,利用单体化合物(尤其是氨基酸)氮同位素分析技术追踪氮的来源、转化和归宿,已经成为生态学和生物地球化学研究中重要的手段。在氨基酸代谢过程中,以苯丙氨酸为代表的“源”氨基酸分馏极小($<0.5\text{‰}$),而以谷氨酸为代表的“营养”氨基酸极度偏正($6\text{‰} \sim 8\text{‰}$)。Zhang等(2019)解析了鄱阳湖水生生态系统中主要生物的营养级位置,结合不同食物来源的相对贡献,建立了从初级生产者到顶级捕食者的水生生物网营养结构图。表明单体氨基酸氮同位素作为一种较新的手段,能够精确和准确的确定生物体营养级位置(Zhang et al., 2019)。

饮食(食用鱼类、水产品和稻米等)是人体甲基汞暴露的主要途径。分子水平研究表明,生物体内甲基汞的代谢(摄取、储存和转运、排泄等),主要由生命基本单元-氨基酸介导。基于此,张忠义等开展了食物链水平的氨基酸代谢与汞生物富集的研究。结果初步表明,食物链水平的氨基酸特征(含量、同位素等)可以较好的表征甲基汞生物富集,证实了食物摄入是甲基汞富集的主要途径以及氨基酸代谢是主导甲基汞富集程度的主要因素(Zhang et al., 2021)。

4.1.3 水体氮同位素地球化学新进展 由于人类活动影响,水体硝酸盐(NO_3^-)污染已经成为世界范围内的环境问题。近十年来,中国主要在西南岩溶地区、东南地区、华北平原及西北干旱地区开展了 $\delta^{15}\text{N}$ 示踪水体 NO_3^- 的污染来源研究。研究表明,在城市生态系统中,地下水 NO_3^- 主要来源于生活污水以及工厂废水(刘君和陈宗宇, 2009; 邢萌等, 2010; 岳甫军等, 2012)。通过 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素示

踪发现,生活污水是城市生态系统主要的 NO_3^- 污染来源,同时污水中的反硝化过程也是一个重要来源(Liu et al., 2006; Yang and Toor, 2016)。在农田生态系统中,地下水 NO_3^- 可能主要来自生活污水及农田施用化肥与粪肥(贾小妨等, 2010; 王松等, 2010; 张翠云等, 2010; 张丽娟等, 2010; Zhang et al., 2013b)。应用 $\delta^{15}\text{N}$ 对地表水 NO_3^- 来源的研究也取得了一定进展,城市生态系统地表水 NO_3^- 主要来自城市生活污水及工厂废水(邢萌等, 2010; 岳甫均等, 2010; Ren et al., 2014)。农田生态系统地表水 NO_3^- 可能主要来自生活污水及化肥与粪肥(Li et al., 2010; 邢萌等, 2010; Chen et al., 2014)。而森林生态系统地表水、地下水 NO_3^- 来源主要是土壤有机氮及大气氮沉降(Jiang et al., 2009; Liu et al., 2013e; Zhang et al., 2013b)。

当前地下水中 NH_4^+ 的运移和转化研究已成为国际上污染水文地质学的前沿课题。在国内开展了垃圾渗滤液、污灌区、污染河流等污染源中 NH_4^+ 对地下水污染的调查以及污染修复,并对其污染机制进行了模拟。吴庆乐(2015)在太湖地区水体氮的污染源和反硝化研究中,测定了河水和湖水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 同位素组成,得到了河水、湖水和井水存在反硝化的证据;肖化云和刘丛强(2004)在应用氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染研究中,测定了废水和污染河水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$,发现化肥厂废水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 值与化肥差别很大,可以对不同类型河流氮污染源进行可靠识别;李思亮和刘丛强(2006)通过测定污水、河水和地下水的 $^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 和其余氮素的同位素组成,研究了贵阳地下水氮污染源和转化过程。

海洋氮稳定同位素信号包含了关键的生物地球化学信息,是辨识海洋氮来源、了解海洋氮循环过程的重要途径和手段。近十几年的研究表明,固氮作用和反硝化作用在海洋氮循环中发挥着关键作用(洪义国, 2013; Luo et al., 2013; Yang et al., 2017),但海洋环境的时空多变、海洋氮循环过程和物质来源复杂,未来需要结合现代观测、地质记录,综合海洋、生物、地质多个学科,考虑水文环境、地质过程和气候演变等多种因素,才能深刻理解海洋氮循环和气候、环境变化的耦合关系(Zhang et al., 2015b; 周涛等, 2019)。

4.2 双碳同位素示踪体系及应用

双碳同位素($\delta^{13}\text{C}-\Delta^{14}\text{C}$)在示踪环境中碳的来源和迁移转化过程方面具有独特优势(Chen et al.,

2018)。近十年来,中国学者利用 $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ 在河流、湖库、海洋等水环境碳循环,以及气溶胶、干湿沉降等大气含碳物质的来源示踪等方面开展了大量研究。

河流是陆地与海洋生态系统连接的重要通道,人类活动对河流碳的来源、传输、以及埋藏过程的影响越来越大。黄河每年向海洋输送大量的有机碳,大部分为千年尺度的老碳,其中颗粒有机碳(POC)年龄远远高于溶解有机碳(DOC),绝大部分陆源有机碳在河口及边缘海沉积埋藏(Xue et al., 2017; Yu et al., 2019)。黄河 POC 主要来源于黄土高原的 C_3 植被、黄土-古土壤和古老岩石。生物 POC 和化石 POC 通量具有明显的季节差异,极端气候事件(暴雨)对 POC 的输出和碳循环有重要影响(Qu et al., 2020)。Wang 等(2016c)发现硅酸岩风化作用是控制黄河和长江 DIC 浓度和通量的主要过程。Liu 等(2017b)发现碳酸岩为主的珠江流域的 DIC 和 POC 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 均偏负,有机碳主要来自水生植物光合利用碳酸岩风化产生的老碳形成的内源有机碳(AOC, 表观偏“老”,实际是新近形成),并非传统认为的来自深层土壤或岩石侵蚀产生的偏老 POC(Lin et al., 2019b)。龙门山地区岷江上游的生物有机碳较老,老碳可能来自高原侵蚀,而下游生物有机碳年轻化则说明部分老碳在河流搬运过程中发生了氧化(Wang et al., 2019a)。青藏高原河流 DOC 的 ^{14}C 年龄与世界其它河流相比明显偏老(Qu et al., 2017)。

湖泊碳循环是全球碳循环的关键组成部分,对调节营养循环和湖泊生态系统中起着重要作用。Liu 等(2018b)对比中国 11 个湖泊发现湖水 DIC 的 ^{14}C 随水力停留时间增加而增加,开放湖泊通常比封闭湖泊 DIC 的 ^{14}C 值更低。Chen 等(2018)建立了湖泊不同来源有机碳的 $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 指纹谱,发现抚仙湖水体 POC 的主要来源为藻类(61%),沉积物再悬浮贡献 17%,内源贡献不容忽视。陆源 POC 沉积速率比藻源 POC 快,而藻源 POC 在表层水体滞留更长时间,可长期对湖泊生态系统产生影响。青藏高原湖泊入湖河流和湖水 DOC 与 POC 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 偏负(-49‰~-569‰),浮游动物主要食物来源是 $\Delta^{14}\text{C}$ 偏负的浮游植物和沉水植物,外源有机碳和 DOC 贡献很小(Su et al., 2018)。纳木错降水 DOC 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 年龄较南亚加德满都明显偏年轻,其中偏老的化石源 DOC 主要来自南亚的远距离传输(Li et al., 2018)。

海洋 DOC 和 DIC 是地球上最大的碳储集层之

一,其生物地球化学循环对全球碳循环过程有重要作用。碳库的来源、循环时间以及吕宋海峡和南海盆地海水的快速混合交换是影响南海深部碳循环的主要因素,而黑潮和远洋水团控制着东海碳含量时空变化(Ding et al., 2019, 2020)。新不列颠海沟沉积物主要源于年轻和生物成因的 OC(62%),而非岩石成因的 OC(Xiao et al., 2020)。底部生物生产并非 DOC 主要来源,海底热液循环可去除 50%~75% 的 DOC,细菌降解、光化学降解和对颗粒的吸附已被证明是潜在的去除机制(Lin et al., 2019c; Fang et al., 2020)。微生物群落利用 DOC 作为能量来源,并促进含“极老”DOC 甲烷水合物的产生(Fu et al., 2020)。Wang 等(2019e)在海底两足动物肌肉组织中发现了核爆 ^{14}C 信号,同时发现最深海沟的碳循环通过食物链与表层海洋紧密联系,这说明人类活动已经对全球海洋生态系统带来了极其深刻的影响。

工业革命后,全球大气 CO_2 浓度持续上升,全球变暖趋势不断加快,其主要原因是人为化石燃料的大量使用。目前化石燃料来源 CO_2 排放量的统计方法存在较大不确定性,很难获取可靠的化石源和非化石源 CO_2 浓度信息(Yang et al., 2005; Zhou et al., 2020)。近十年来,中国学者针对大气 CO_2 来源,做了大量的研究工作,认为 $^{14}\text{CO}_2$ 是目前最适合研究化石源 CO_2 排放的示踪剂(Zhou et al., 2014, 2020)。牛振川等(2016)发现冬季北京市大气 $\Delta^{14}\text{CO}_2$ 日变化十分显著(-214.2‰~-82.3‰),而 $^{13}\text{CO}_2$ 的变化则相对小很多。受人类活动(供暖、交通等)和气象条件的影响,化石源 CO_2 浓度的日变化也非常显著,夜晚浓度明显高于白天,化石燃料的贡献率在人口密集的城区可达 30%~50%,甚至更高水平(Wang et al., 2016d; Li et al., 2018)。

大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)与气候变化和人类健康密切相关,环境空气中细颗粒物浓度的日益增加是灰霾天气出现的主要原因,而碳质气溶胶是大气气溶胶的主要组成部分,主要由有机碳(OC)和元素碳(EC)组成。目前双碳同位素技术已应用于含碳气溶胶的源解析,有效区分化石源与生物源(Cao et al., 2017)。近十年来,国内相关学者通过有机物 ^{14}C 特征和分子标志物等分析技术,对中国含碳气溶胶来源和时空变化进行了系统研究。Liu 等(2018b)发现广州冬季 2/3 的总碳源于非化石来源,化石来源占 1/3,雾霾天化石源对 EC 贡献可高达 80%~90%,主要来自汽车尾气排放。黄汝锦等

(2019)指出近十年西安冬季雾霾中 EC 排放源从煤炭转变为液体化石燃料。南方背景点(海南尖峰岭)含碳气溶胶中 EC 和 OC 主要来源于生物质燃烧,这很可能与密集木材燃烧排放的有机和/或无机物质对 EC 的覆盖有关(Zhang et al., 2012)。Liu 等(2013a)发现中国东部背景点(宁波)PM_{2.5} 中生物源对 OC 和 EC 的贡献率分别为 59% 和 22%,夏秋季以非化石源为主,而冬春季以化石燃料排放为主。部分学者结合中国河流、边缘海沉积物数据和¹⁴C 同位素手段,揭示出大气沉降是向海洋输送化石源碳的重要途径,向中国边缘海输送了 31% 化石源碳(Yu et al., 2018)。

虽然中国学者利用双碳同位素($\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$) 在示踪河流、湖泊、海洋、大气等环境中碳的来源和迁移转化过程方面已经取得了大量的研究成果,但目前的研究缺乏流域尺度长时间序列的系统性研究。建议基于双碳同位素开展如下研究:不同碳库之间的相互转化机制;生物地球化学过程对碳同位素组成的影响;外源输入碳在水生生态系统中迁移转化过程。在分析手段方面应结合其他如 NMR(核磁共振)、FTICRMS(傅里叶变换离子回旋共振质谱)等先进的分析技术从化学组成和分子水平等方面精细刻画表生环境中碳的来源与循环过程。

4.3 多硫同位素相关研究

通常,多硫同位素之间存在质量分馏效应,即 $\delta^{33}\text{S} \approx 0.515 \delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S} \approx 1.90 \delta^{34}\text{S}$ 。而一些同位素效应与电子自旋、反应中同位素对称性、核体积效应以及状态间匹配水平等因素相关,导致 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 偏离了质量分馏效应,称之为同位素非质量分馏,分别以 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 表示。多硫同位素对常规硫同位素地球化学的认识有重要的拓展作用,能更全面反映大气化学过程的信息。由于不同污染源的硫同位素组成可能会出现重叠效应,硫同位素指示的来源模棱两可,因此利用单一稳定硫同位素示踪大气硫酸盐来源存在局限性(Guo et al., 2010)。

在大气 SO₂ 氧化形成硫酸根的过程中,高温环境(>500 °C)可能会出现非零的 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 值(郭照冰等, 2014)。此外,在平衡分馏、动力学分馏以及两者叠加的过程中,通过瑞利分馏和质量守恒效应,也会出现非零的 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 值(Guo et al., 2010)。在这个过程中,每一个 SO₂ 氧化途径都有特定的³³S, ³⁴S 和³⁶S 分馏(Yang et al., 2018a)。现有的对城市地区气溶胶 $\Delta^{33}\text{S}$ 的研究显示, $\Delta^{33}\text{S}$ 值的变化范围为 -0.6‰ ~ 0.5‰(Guo et al., 2010; Han

et al., 2017; Lin et al., 2018; Yang et al., 2018a, 2018b)。但 Harris 等(2013a, 2013b)的研究显示,目前已知的主要 SO₂ 的氧化途径(OH 自由基、H₂O₂ 以及 O₂+TMI)所产生的非质量分馏, $\Delta^{33}\text{S}$ 值的变化范围为 -0.2‰ ~ 0.2‰,远远小于观测到的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的变化范围(-0.6‰ ~ 0.5‰)。近十年的研究结果证明还有潜在的 SO₂ 氧化途径并没有被发现,并且这些氧化途径存在明显的硫同位素非质量分馏。郭照冰等(2014)发现北京大气气溶胶存在显著的硫同位素非质量分馏效应,通过对 $\Delta^{33}\text{S}$ 与 CAPE 相关性分析,发现其形成机制不仅与平流层 SO₂ 的光化学反应有关,还可能与热化学反应机制关联; Yang 等(2018a)发现,气溶胶 $\Delta^{33}\text{S}$ 在夏季和冬季较高,而春季和秋季较低,这可能是受 Criegee 臭氧化反应或 SO₂ 的光化学反应的影响。

5 结语

在过去十年,中国在环境地球化学研究方面取得长足进展,研究水平已由过去的以跟踪国际同行为主转变为部分研究方向与国际同行并行,甚至有些方向处于国际领跑地位。中国学者在污染物长距离迁移规律的研究结果,为中国参与国际环境公约谈判及履约成效评估提供了重要科技支撑。中国学者积极参与非传统稳定同位素环境地球化学这一新领域的研究,在地表重金属生物地球化学循环过程同位素分馏规律及环境示踪应用方面取得长足进展,也提高了对重金属环境地球行为认识的水平。中国学者在稳定同位素与全球变化方面,保持与国际同行同步开展团簇同位素、微小¹⁷O 在全球变化中的应用研究,完善了利用泥碳纤维素稳定同位素示踪过去气候变化信息的研究方法。在传统稳定同位素示踪研究方面,也与国际同行同步开展了双碳同位素示踪污染来源和环境地球化学过程的研究,发展了氮同位素环境示踪技术,在大气雾霾污染来源示踪等方面发挥重要作用。应该说,环境地球化学学科无论在古气候与全球变化研究,还是污染物的现代地球化学过程研究中发挥重要作用,相信在未来环境地球化学学科在中国生态文明和美丽中国建设、国际环境公约履约及过去全球变化研究中发挥更大作用。

参考文献 (References):

- Agnan Y, Le Dantec T, Moore C W, Edwards G C, Obrist D. 2016. New constraints on terrestrial surface-atmosphere fluxes of gaseous elemental mercury using a global database. *Environmental Science*

- & Technology, 50(2): 507–524
- Abouchami W, Galer S J G, Horner T, Rehkämper M, Wombacher F, Xue Z, Lamelet M, Gault-Ringold M, Stirling C H, Schonbachler M, Shiel A, Weis D, Holdship P F. 2013. A common reference material for cadmium isotope studies—Nist SRM 3108. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 5–17
- Al Mamun A, Cheng I, Zhang L M, Dabek-Zlotorzynska E, Charland J P. 2020. Overview of size distribution, concentration, and dry deposition of airborne particulate elements measured worldwide. *Environmental Reviews*, 28(1): 77–88
- Alvarez C C, Quitté G, Schott J, Oelkers E H. 2020. Experimental determination of Ni isotope fractionation during Ni adsorption from an aqueous fluid onto calcite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 273: 26–36
- AMAP/UN E. 2019. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland, viii + 426 pp including E-Annexes
- Amos H M, Jacob D J, Kocman D, Horowitz H M, Zhang Y X, Dutkiewicz S, Horvat M, Corbitt E S, Krabbenhoft D P, Sunderland E M. 2014. Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial. *Environmental Science & Technology*, 48(16): 9514–9522
- Angert A, Cappa CD, DePaolo D J. 2004. Kinetic ^{17}O effects in the hydrologic cycle: Indirect evidence and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(17): 3487–3495
- Asaoka S, Takahashi Y, Araki Y, Tanimizu M. 2011. Preconcentration method of antimony using modified thiol cotton fiber for isotopic analyses of antimony in natural samples. *Analytical Sciences*, 27(1): 25–28
- Bao H M, Lyons J R, Zhou C M. 2008. Triple oxygen isotope evidence for elevated CO_2 levels after a Neoproterozoic glaciation. *Nature*, 453(7194): 504–506
- Bao H M, Cao X B, Hayles J A. 2016. Triple oxygen isotopes: Fundamental relationships and applications. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 44: 463–492
- Barkan E, Luz B. 2005. High precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in H_2O . *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(24): 3737–3742
- Barkan E, Luz B. 2007. Diffusivity fractionations of $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{17}\text{O}$ and $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ in air and their implications for isotope hydrology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(18): 2999–3005
- Bates S L, Hendry K R, Pryer H V, Kinsley C W, Pyle K M, Woodward E M S, Horner T J. 2017. Barium isotopes reveal role of ocean circulation on barium cycling in the Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204: 286–299
- Berglund M, Wieser M E. 2011. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(2): 397–410
- Bernasconi S M, Müller I A, Bergmann K D, Breitenbach S F M, Fernandez A, Hodell D A, Jaggi M, Meckler A N, Millan I, Ziegler M. 2018. Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(9): 2895–2914
- Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. 2014. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42: 249–269
- Blusztajn J, Nielsen SG, Marschall H R, Shu Y C, Ostrander C M, Hanyu T. 2018. Thallium isotope systematics in volcanic rocks from St. Helena—Constraints on the origin of the HIMU reservoir. *Chemical Geology*, 476: 292–301
- Bridgestock L, Rehkämper M, Van De Fliedert T, Murphy K, Khondoker R, Baker A R, Chance R, Strekopytov S, Humphreys-Williams E, Achterberg E P. 2017. The Cd isotope composition of atmospheric aerosols from the Tropical Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters*, 44(6): 2932–2940
- Bridgestock L, Hsieh Y T, Porcelli D, Homoky W B, Bryan A, Hendersson G M. 2018. Controls on the barium isotope compositions of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 481: 101–110
- Cao F, Zhang Y L, Ren L J, Liu J W, Li J, Zhang G, Liu D, Sun Y L, Wang Z F, Shi Z B, Fu P Q. 2017. New insights into the sources and formation of carbonaceous aerosols in China: Potential applications of dual-carbon isotopes. *National Science Review*, 4(6): 804–806
- Cao X B, Liu Y. 2011. Equilibrium mass-dependent fractionation relationships for triple oxygen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7435–7445
- Cao X B, Liu Y. 2012. Theoretical estimation of the equilibrium distribution of clumped isotopes in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 292–303
- Cao X B, Bao H M. 2013. Dynamic model constraints on oxygen-17 depletion in atmospheric O_2 after a snowball Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(36): 14546–14550
- Cao Z M, Siebert C, Hathorne E C, Dai M H, Frank M. 2016. Constraining the oceanic barium cycle with stable barium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 434: 1–9
- Chand D, Jaffe D, Prestbo E, Swartzendruber P C, Hafner W, Weiss-Penzias P, Kato S, Takami A, Hatakeyama S, Kajii Y Z. 2008. Reactive and particulate mercury in the Asian marine boundary layer. *Atmospheric Environment*, 42(34): 7988–7996
- Chang B, Defliese W F, Li C, Huang J H, Tripathi A, Algeo T J. 2020. Effects of different constants and standards on the reproducibility of carbonate clumped isotope (Δ_{47}) measurements: Insights from a long-term dataset. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34(8): e8678
- Chen D Z, Liu W J, Liu X D, Westgate J N, Wania F. 2008. Cold-trapping of persistent organic pollutants in the mountain soils of western Sichuan, China. *Environmental Science & Technology*, 42(24): 9086–9091
- Chen H S, Wang Z F, Li J, Tang X, Ge B Z, Wu X L, Wild O, Carmichael G R. 2015. GNAQPMS-Hg v1.0, a global nested atmospheric mercury transport model: Model description, evaluation and application to trans-boundary transport of Chinese anthropogenic emissions. *Geoscientific Model Development*, 8(9): 2857–2876
- Chen J A, Yang H Q, Zeng Y, Guo J Y, Song Y L, Ding W. 2018. Combined use of radiocarbon and stable carbon isotope to constrain

- the sources and cycling of particulate organic carbon in a large fresh-water lake, China. *Science of the Total Environment*, 625: 27–38
- Chen L G, Liu M, Xu Z C, Fan R F, Tao J, Chen D H, Zhang D Q, Xie D H, Sun J R. 2013. Variation trends and influencing factors of total gaseous mercury in the Pearl River Delta—A highly industrialised region in South China influenced by seasonal monsoons. *Atmospheric Environment*, 77: 757–766
- Chen S, Liu Y C, Hu J Y, Zhang Z F, Hou Z H, Huang F, Yu H M. 2016. Zinc isotopic compositions of NIST SRM 683 and whole rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3): 417–432
- Chen T Y, Li W Q, Guo B, Liu R L, Li G J, Zhao L, Ji J F. 2020. Reactive iron isotope signatures of the East Asian dust particles: Implications for iron cycling in the deep North Pacific. *Chemical Geology*, 531: 119342
- Chen Z X, Yu L, Liu W G, Lam M H W, Liu G J, Yin X B. 2014. Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: Implication for nitrate sources and biogeochemical process. *Environmental Earth Sciences*, 71(1): 217–223
- Ci Z J, Zhang X S, Wang Z W, Niu Z C. 2011. Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) over a coastal/rural site downwind of East China: Temporal variation and long-range transport. *Atmospheric Environment*, 45(15): 2480–2487
- Clayton R N, Grossman L, Mayeda T K. 1973. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science*, 182(4111): 485–488
- Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, Libourel G. 2005. Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(1): 95–106
- Daëron M, Blamart D, Peral M, Affek H P. 2016. Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chemical Geology*, 442: 83–96
- Daëron M, Drysdale R N, Peral M, Huyghe D, Blamart D, Coplen T B, Lartaud F, Zanchetta G. 2019. Most Earth-surface calcites precipitate out of isotopic equilibrium. *Nature Communications*, 10: 429
- Degryse P, Lobo L, Shortland A, Vanhaecke F, Blomme A, Painter J, Gimeno D, Eremin K, Greene J, Kirk S, Walton M. 2015. Isotopic investigation into the raw materials of Late Bronze Age glass making. *Journal of Archaeological Science*, 62: 153–160
- Deng T H B, Cloquet C, Tang Y T, Sterckeman T, Echevarria G, Estrade N, Morel J L, Qiu R L. 2014. Nickel and zinc isotope fractionation in hyperaccumulating and nonaccumulating plants. *Environmental Science & Technology*, 48(20): 11926–11933
- Dennis K J, Affek H P, Passey B H, Schrag D P, Eiler J M. 2011. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7117–7131
- Ding L, Ge T, Wang X. 2019. Dissolved organic carbon dynamics in the East China Sea and the northwest Pacific Ocean. *Ocean Science*, 15(5): 1177–1190
- Ding L, Qi Y Z, Shan S, Ge T T, Luo C L, Wang X C. 2020. Radio-carbon in dissolved organic and inorganic carbon of the South China Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125(4): e2020JC016073
- Dong Z W, Kang S C, Qin D H, Li Y, Wang X J, Ren J W, Li X F, Yang J, Qin X. 2016. Provenance of cryoconite deposited on the glaciers of the Tibetan Plateau: New insights from Nd–Sr isotopic composition and size distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(12): 7371–7382
- Durnford D, Dastoor A, Figueras-Nieto D, Ryjkov A. 2010. Long range transport of mercury to the Arctic and across Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13): 6063–6086
- Eichler A, Tobler L, Eyrikh S, Malygina N, Papina T, Schwikowski M. 2014. Ice-core based assessment of historical anthropogenic heavy metal (Cd, Cu, Sb, Zn) emissions in the soviet union. *Environmental Science & Technology*, 48(5): 2635–2642
- Eiler J M, Schauble E. 2004. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth’s atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4767–4777
- Eiler J M. 2007. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3–4): 309–327
- Fan H F, Wen H J, Xiao C Y, Zhou T, Cloquet C, Zhu X K. 2018. Zinc geochemical cycling in a phosphorus-rich ocean during the early ediacaran. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(8): 5248–5260
- Fang L, Lee S, Lee S A, Hahn D, Kim G, Druffel E R, Hwang J. 2020. Removal of refractory dissolved organic carbon in the Amundsen Sea, Antarctica. *Scientific Reports*, 10: 1213
- Feng J L, Pei L L, Zhu X K, Ju J T, Gao S P. 2018. Absolute accumulation and isotope fractionation of Si and Fe during dolomite weathering and terra rossa formation. *Chemical Geology*, 496: 43–56
- Feng X B, Foucher D, Hintelmann H, Yan H Y, He T R, Qiu G L. 2010. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions. *Environmental Science & Technology*, 44(9): 3363–3368
- Feng X B, Yin R S, Yu B, Du B Y. 2013. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China. *Chinese Science Bulletin*, 58(2): 249–255
- Fouskas F, Ma L, Engle M A, Ruppert L, Geboy N J, Costa M A. 2018. Cadmium isotope fractionation during coal combustion: Insights from two U. S. coal-fired power plants. *Applied Geochemistry*, 96: 100–112
- Fu W J, Qi Y Z, Liu Y G, Wang X C, Druffel E M, Xu X M, Ren P, Sun S W, Fan D. 2020. Production of ancient dissolved organic carbon in Arctic Ocean sediment: A pathway of carbon cycling in the extreme environment. *Geophysical Research Letters*, 47(5): e2020GL087119
- Fu X W, Feng X, Dong Z Q, Yin R S, Wang J X, Yang Z R, Zhang H. 2010. Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and mercury depositions at a high-altitude mountain peak in south China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(5): 2425–2437
- Fu X W, Feng X, Liang P, Deliger, Zhang H, Ji J, Liu P. 2012a. Temporal trend and sources of speciated atmospheric mercury at

- Waliguan GAW station, Northwestern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12: 1951–1964
- Fu X W, Feng X, Shang L H, Wang S F, Zhang H. 2012b. Two years of measurements of atmospheric total gaseous mercury (TGM) at a remote site in Mt. Changbai area, Northeastern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(4): 4215–4226
- Fu X W, Heimbürger L E, Sonke J E. 2014. Collection of atmospheric gaseous mercury for stable isotope analysis using iodine- and chlorine-impregnated activated carbon traps. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(5): 841–852
- Fu X W, Zhang H, Lin C J, Feng X B, Zhou L X, Fang S X. 2015a. Correlation slopes of GEM/CO, GEM/CO₂, and GEM/CH₄ and estimated mercury emissions in China, South Asia, the Indochinese Peninsula, and Central Asia derived from observations in northwestern and southwestern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(2): 1013–1028
- Fu X W, Zhang H, Yu B, Wang X, Lin C J, Feng X B. 2015b. Observations of atmospheric mercury in China: A critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(16): 9455–9476
- Fu X W, Maruscak N, Wang X, Gheusi F, Sonke J E. 2016a. Isotopic composition of gaseous elemental mercury in the free troposphere of the pic du midi observatory, France. *Environmental Science & Technology*, 50(11): 5641–5650
- Fu X W, Zhu W, Zhang H, Sommar J, Yu B, Yang X, Wang X, Lin C J, Feng X B. 2016b. Depletion of atmospheric gaseous elemental mercury by plant uptake at Mt. Changbai, Northeast China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(20): 12861–12873
- Fu X W, Yang X, Tang Q Y, Ming L L, Lin T, Lin C J, Li X D, Feng X B. 2018. Isotopic composition of gaseous elemental mercury in the Marine boundary layer of East China Sea. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(14): 7656–7669
- Fu X W, Zhang H, Feng X B, Tan Q Y, Ming L L, Liu C, Zhang L M. 2019a. Domestic and transboundary sources of atmospheric particulate bound mercury in remote Areas of China: Evidence from mercury isotopes. *Environmental Science & Technology*, 53(4): 1947–1957
- Fu X W, Zhang H, Liu C, Zhang H, Lin C J, Feng X B. 2019b. Significant seasonal variations in isotopic composition of atmospheric total gaseous mercury at forest sites in China caused by vegetation and mercury sources. *Environmental Science & Technology*, 53(23): 13748–13756
- Fujii T, Moynier F, Dauphas N, Abe M. 2011. Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 469–482
- Gabrieli J, Barbante C. 2014. The Alps in the age of the Anthropocene: The impact of human activities on the cryosphere recorded in the Colle Gnifetti glacier. *Rendiconti Lincei*, 25(1): 71–83
- Gabrielli P, Wegner A, Sierra-Hernández M R, Beaudon E, Davis M, Barker J, Thompson L. 2020. Early atmospheric contamination on the top of the Himalayas since the onset of the European Industrial Revolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(8): 3967–3973
- Gao B, Zhou H D, Liang X R, Tu X L. 2013. Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments. *Environmental Pollution*, 181: 340–343
- Geyman B M, Ptacek J L, LaVigne M, et al. 2019. Barium in deep-sea bamboo corals: Phase associations, barium stable isotopes, & prospects for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, 525: 115751
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, Balta B, Guo W F, Schauble E A, Schrag D, Eller J M. 2006a. ¹³C–¹⁸O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1439–1456
- Ghosh P, Garzzone C N, Eiler J M. 2006b. Rapid uplift of the Altiplano revealed through ¹³C–¹⁸O bonds in paleosol carbonates. *Science*, 311(5760): 511–515
- Gong P, Wang X P, Pokhrel B, Wang H L, Liu X D, Liu X B, Wania F. 2019a. Trans-himalayan transport of organochlorine compounds: Three-year observations and model-based flux estimation. *Environmental Science & Technology*, 53(12): 6773–6783
- Gong Y Z, Zeng Z, Zhou C, Nan X Y, Yu H M, Lu Y, Li W Y, Gou W X, Cheng W H, Huang F. 2019b. Barium isotopic fractionation in latosol developed from strongly weathered basalt. *Science of the Total Environment*, 687: 1295–1304
- Gueguen B, Rouxel O, Ponzevera E, Bekker A, Fouquet Y. 2013. Nickel isotope variations in terrestrial silicate rocks and geological reference materials measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(3): 297–317
- Guinoiseau D, Galer S J G, Abouchami W. 2018. Effect of cadmium sulphide precipitation on the partitioning of Cd isotopes: Implications for the oceanic Cd cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 498: 300–308
- Guo W F, Zhou C. 2019. Triple oxygen isotope fractionation in the DIC–H₂O–CO₂ system: A numerical framework and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246: 541–564
- Guo Y R, Deng W F, Wei G J. 2019. Kinetic effects during the experimental transition of aragonite to calcite in aqueous solution: Insights from clumped and oxygen isotope signatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248: 210–230
- Guo Z B, Li Z Q, Farquhar J, Kaufman A J, Wu N P, Li C, Dickerson R R, Wang P C. 2010. Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D7): D00K07
- Gili S, Gaiero D M, Goldstein S L, Jr F C, Koester E, Jweda J, Vallenga P, Kaplan M R. 2016. Provenance of dust to Antarctica: A lead isotopic perspective: Pb Isotopic Signature in Antarctic Dust. *Geophysical Research Letters*, 43(5): 2291–2298
- Haghnegahdar M A, Schauble E A, Young E D. 2017. A model for ¹²CH₂D₂ and ¹³CH₃D as complementary tracers for the budget of atmospheric CH₄. *Global Biogeochemical Cycles*, 31(9): 1387–1407
- Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. 2006. Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environmental Science & Technology*, 40(24): 7764–7770

- Han X K, Guo Q J, Strauss H, et al. 2017. Multiple sulfur isotope constraints on sources and formation processes of sulfate in Beijing PM_{2.5} aerosol. *Environmental Science & Technology*, 51(14): 7794–7803
- Harris E, Sinha B, Van Pinxteren D, et al. 2013a. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO₂. *Science*, 340(6133): 727–730
- Harris E, Sinha B, Hoppe P, Ono S. 2013b. High-precision measurements of ³³S and ³⁴S fractionation during SO₂ oxidation reveal causes of seasonality in SO₂ and sulfate isotopic composition. *Environmental Science & Technology*, 47(21): 12174–12183
- Harris R C, Rudd J W M, Amyot M, Babiarz C L, Beaty K G, Blanchfield P J, Bodaly R A, Branfiren B A, Gilmour C C, Graydon J A, Heyes A, Hintelmann H, Hurley J P, Kelly C A, Krabbenhof D P, Lindberg S E, Mason R P, Paterson M J, Podemski C L, Robinson A, Sandilands K A, Southworth G R, Louis V L St, Tate M T. 2007. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(42): 16586–16591
- He B, Olack G A, Colman A S. 2012. Pressure baseline correction and high-precision CO₂ clumped-isotope (Δ_{47}) measurements in bellows and micro-volume modes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(24): 2837–2853
- Henkes G A, Passey B H, Grossman E L, Shenton B J, Yancey T E, Pérez-Huerta A. 2018. Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 490: 40–50
- Herwartz D, Surma J, Voigt C, Assonov S, Staubwasser M. 2017. Triple oxygen isotope systematics of structurally bonded water in gypsum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209: 254–266
- Hoefs J. 2018. Stable Isotope Geochemistry. In: Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-78527-1>
- Hohl S V, Galer S J G, Gamper A, Becker H. 2016. Cadmium isotope variations in Neoproterozoic carbonates—A tracer of biologic production? *Geochemical Perspective Letters*, 3(1): 32–44
- Holmes C D, Jacob D J, Yang X. 2006. Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters*, 33(20): L20808
- Holmes C D, Jacob D J, Corbitt E S, Mao J, Yang X, Talbot R, Slemr F. 2010. Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(24): 12037–12057
- Hong B, Hong Y T, Lin Q H, Shibata Y, Uchida M, Zhu Y X, Leng X T, Wang Y, Cai C C. 2010. Anti-phase oscillation of Asian monsoons during the Younger Dryas period: Evidence from peat cellulose $\delta^{13}\text{C}$ of Hani, northeast China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 297(1): 214–222
- Hong B, Gasse F, Uchida M, Hong Y T, Leng X T, Shibata Y, An N, Zhu Y X, Wang Y. 2014a. Increasing summer rainfall in arid eastern-Central Asia over the past 8500 years. *Scientific Reports*, 4: 5279
- Hong B, Hong Y T, Uchida M, Shibata Y, Cai C, Peng H J, Zhu Y X, Wang Y, Yuan L G. 2014b. Abrupt variations of Indian and East Asian summer monsoons during the last deglacial stadial and interstadial. *Quaternary Science Reviews*, 97: 58–70
- Hong B, Uchida M, Hong Y T, Peng H J, Kondo M, Ding H W. 2018. The respective characteristics of millennial-scale changes of the India summer monsoon in the Holocene and the Last Glacial. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 496: 155–165
- Hong B, Rabassa J, Uchida M, Hong Y T, Peng H J, Ding H W, Guo Q, Yao Y. 2019. Response and feedback of the Indian summer monsoon and the Southern Westerly Winds to a temperature contrast between the hemispheres during the last glacial-interglacial transitional period. *Earth-Science Reviews*, 197: 102917
- Hong S, Soyol-Erdene T O, Hwang H J, Hong S B, Do Hur S, Motoyama H. 2012. Evidence of global-scale As, Mo, Sb, and Tl atmospheric pollution in the Antarctic snow. *Environmental Science & Technology*, 46(12): 11550–11557
- Hong S B, Lee K, Hur S D, Hong S, Soyol-Erdene T O, Kim S M, Chung J W, Jun S J, Kang C H. 2015. Development of melting system for measurement of trace elements and ions in ice core. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 36(4): 1069–1081
- Hong Y T, Jiang H B, Liu T S, Zhou L P, Beer J, Li H D, Leng X T, Hong B, Qin X G. 2000. Response of climate to solar forcing recorded in a 6000-year $\delta^{18}\text{O}$ time-series of Chinese peat cellulose. *The Holocene*, 10(1): 1–7
- Hong Y T, Wang Z G, Jiang H B, Lin Q H, Hong B, Zhu Y X, Wang Y, Xu L S, Leng X T, Li H D. 2001. A 6000-year record of changes in drought and precipitation in northeastern China based on a $\delta^{13}\text{C}$ time series from peat cellulose. *Earth and Planetary Science Letters*, 185(1–2): 111–119
- Hong Y T, Hong B, Lin Q H, Zhu Y X, Shibata Y, Hirota M, Uchida M, Leng X T, Jiang H B, Xu H, Wang H, Yi L. 2003. Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(3–4): 371–380
- Hong Y T, Hong B, Lin Q H, Shibata Y, Hirota M, Zhu Y X, Leng X T, Wang Y, Wang H, Yi L. 2005. Inverse phase oscillations between the East Asian and Indian Ocean summer monsoons during the last 12 000 years and paleo-El Niño. *Earth and Planetary Science Letters*, 231(3–4): 337–346
- Hong Y T, Hong B, Lin Q H, Shibata Y, Zhu Y X, Leng X T, Wang Y. 2009. Synchronous climate anomalies in the western North Pacific and North Atlantic regions during the last 14, 000 years. *Quaternary Science Reviews*, 28(9–10): 840–849
- Horner T J, Rickaby R E M, Henderson G M. 2011. Isotopic fractionation of cadmium into calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1–2): 243–253
- Horner T J, Kinsley C W, Nielsen S G. 2015. Barium-isotopic fractionation in seawater mediated by barite cycling and oceanic circulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 511–522
- Horowitz H M, Jacob D J, Zhang Y X, Dibble T S, Slemr F, Amos H M, Schmidt J A, Corbitt E S, Marais E A, Sunderland E M. 2017. A new mechanism for atmospheric mercury redox chemistry: Implications for the global mercury budget. *Atmospheric Chemistry and*

- Physics, 17(10): 6353–6371
- Howarth S, Prytulak J, Little S H, Hammond S J, Widdowson M. 2018. Thallium concentration and thallium isotope composition of lateritic terrains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239: 446–462
- Hsieh Y T, Henderson G M. 2017. Barium stable isotopes in the global ocean: Tracer of Ba inputs and utilization. *Earth and Planetary Science Letters*, 473: 269–278
- Hu C C, Lei Y B, Tan Y H, Sun X C, Xu H, Liu C Q, Liu X Y. 2019. Plant nitrogen and phosphorus utilization under invasive pressure in a montane ecosystem of tropical China. *Journal of Ecology*, 107(1): 372–386
- Huang Y M, Li J, Xu Y, Xu W H, Cheng Z N, Liu J W, Wang Y, Tian C G, Luo C L, Zhang G. 2014. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in the equatorial Indian Ocean: Temporal trend, continental outflow and air–water exchange. *Marine Pollution Bulletin*, 80(1–2): 194–199
- Imseng M, Wigganhauser M, Keller A, Müller M, Rehkämper M, Murphy K, Kreissig K, Frossard E, Wilcke W, Bigalke M. 2019. Towards an understanding of the Cd isotope fractionation during transfer from the soil to the cereal grain. *Environmental Pollution*, 244: 834–844
- IPCC. 2018. Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization
- Jamieson-Hanes J H, Lentz A M, Amos R T, Ptacek C J, Blowes D W. 2014. Examination of Cr(VI) treatment by zero-valent iron using in situ, real-time X-ray absorption spectroscopy and Cr isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142: 299–313
- Jiang Y J, Wu Y X, Yuan D X. 2009. Human impacts on karst groundwater contamination deduced by coupled nitrogen with strontium isotopes in the Nandong underground river system in Yunan, China. *Environmental Science & Technology*, 43(20): 7676–7683
- John S G, Helgoe J, Townsend E. 2017. Biogeochemical cycling of Zn and Cd and their stable isotopes in the Eastern Tropical South Pacific. *Marine Chemistry*, 201: 256–262
- Kim S H, Han Y J, Holsen T M, Yi S M. 2009. Characteristics of atmospheric speciated mercury concentrations (TGM, Hg(II) and Hg(p)) in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 43(20): 3267–3274
- Kwon S Y, Blum J D, Yin R S, Tsui M T K, Yang Y H, Choi J W. 2020. Mercury stable isotopes for monitoring the effectiveness of the Minamata Convention on Mercury. *Earth-Science Reviews*, 203: 103111
- Lambelet M, Rehkämper M, Van Der Fliedert T, Xue Z C, Kreissig K, Coles B, Porcelli D, Andersson P. 2013. Isotopic analysis of Cd in the mixing zone of Siberian rivers with the Arctic Ocean—New constraints on marine Cd cycling and the isotope composition of riverine Cd. *Earth and Planetary Science Letters*, 361: 64–73
- Li C L, Chen P F, Kang S C, Yan F P, Tripathee L, Wu G J, Qu B, Sillanpää M, Yang D, Dittmar T, Stubbin A, Raymond P A. 2018. Fossil fuel combustion emission from South Asia influences precipitation dissolved organic carbon reaching the remote Tibetan Plateau: Isotopic and Molecular evidence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(11): 6248–6258
- Li D D, Liu S A, Li S G. 2015c. Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: experimental approach and applications. *Chemical Geology*, 396: 74–82
- Li J, Li Q L, Gioia R, Zhang Y L, Zhang G, Li X D, Spiro B, Bhatia R S, Jones K C. 2011. PBDEs in the atmosphere over the Asian marginal seas, and the Indian and Atlantic oceans. *Atmospheric Environment*, 45(37): 6622–6628
- Li K, Lin C J, Yuan W, Sun G Y, Fu X W, Feng X B. 2019a. An improved method for recovering and preconcentrating mercury in natural water samples for stable isotope analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(11): 2303–2313
- Li P, Du B Y, Maurice L, Laffont L, Lagane C, Point D, Sonke J E, Yin R S, Lin C J, Feng X B. 2017b. Mercury isotope signatures of methylmercury in rice samples from the Wanshan mercury mining area, China: environmental implications. *Environmental Science & Technology*, 51(21): 12321–12328
- Li S L, Liu C Q, Li J, Liu X L, Chetelat B, Wang B L, Wnag F S. 2010. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach. *Environmental Science & Technology*, 44(5): 1573–1578
- Li S N, Levin NE, Chesson LA. 2015b. Continental scale variation in ¹⁷O-excess of meteoric waters in the United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 110–126
- Li W, Gou W X, Li W Q, Zhang T Y, Yu B, Liu Q, Shi J B. 2019b. Environmental applications of metal stable isotopes: Silver, mercury and zinc. *Environmental Pollution*, 252: 1344–1356
- Li Y F, Ma W L, Yang M. 2015a. Prediction of gas/particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in global air: A theoretical study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(4): 1669–1681
- Li Y F, Qiao L N, Ren N Q, Sverko E, Mackay D, Macdonald R W. 2017a. Decabrominated diphenyl ethers (BDE-209) in Chinese and global air: levels, gas/particle partitioning, and long-range transport: is long-range transport of BDE-209 really governed by the movement of particles? *Environmental Science & Technology*, 51(2): 1035–1042
- Lin B Z, Liu Z F, Eglinton T I, Kandasamy S, Blattmann T M, Haghypour N, De Lange G J. 2019b. Perspectives on provenance and alteration of suspended and sedimentary organic matter in the subtropical Pearl River system, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 259: 270–287
- Lin H M, Tong Y D, Yin X F, Zhang Q G, Zhang H, Zhang H R, Chen L, Kang S C, Zhang W, Schauer J, De Foy B, Bu X G, Wang X J. 2019a. First measurement of atmospheric mercury species in Qomolangma Natural Nature Preserve, Tibetan Plateau, and evidence of transboundary pollutant invasion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(2): 1373–1391
- Lin H T, Repeta D J, Xu L, Rappé M S. 2019c. Dissolved organic carbon in basalt-hosted deep subseafloor fluids of the Juan de Fuca Ridge flank. *Earth and Planetary Science Letters*, 513: 156–165

- Lin M, Kang S C, Shaheen R, Li C L, Hsu S C, Thiemens M H. 2018. Atmospheric sulfur isotopic anomalies recorded at Mt. Everest across the Anthropocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(27): 6964–6969
- Lin T, Li J, Xu Y, Liu X, Luo C L, Cheng H R, Chen Y J, Zhang G. 2012. Organochlorine pesticides in seawater and the surrounding atmosphere of the marginal seas of China: Spatial distribution, sources and air-water exchange. *Science of the Total Environment*, 435–436: 244–252
- Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, Engstrom D, Feng X B, Fitzgerald W, Pirrone N, Prestbo E, Seigneur C. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*, 36(1): 19–32
- Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, Timm B, Aastrup M, Andersson A, Hovsenius G, Håkanson L, Iverfeldt Å, Meili M. 1991. Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, 55(1): R11–+
- Liu C, Fu X W, Zhang H, Ming L L, Xu H, Zhang L M, Feng X B. 2019a. Sources and outflows of atmospheric mercury at Mt. Changbai, northeastern China. *Science of the Total Environment*, 663: 275–284
- Liu C Q, Li S L, Lang Y C, Xiao H Y. 2006. Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, southwest China. *Environmental Science & Technology*, 40(22): 6928–6933
- Liu C S, Gao T, Liu Y H, Liu J Y, Li F B, Chen Z W, Li Y Z, Lv Y W, Song Z Y, Reinfelder J, Huang W L. 2019b. Isotopic fingerprints indicate distinct strategies of Fe uptake in rice. *Chemical Geology*, 524: 323–328
- Liu D, Li J, Zhang Y L, Xu Y, Liu X, Ding P, Shen C D, Chen Y J, Tian C G, Zhang G. 2013a. The Use of Levoglucosan and radiocarbon for source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ carbonaceous aerosols at a background site in East China. *Environmental Science & Technology*, 47(18): 10454–10461
- Liu E F, Zhang E L, Li K, Nath B, Li Y L, Shen J. 2013f. Historical reconstruction of atmospheric lead pollution in central Yunnan province, southwest China: an analysis based on lacustrine sedimentary records. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12): 8739–8750
- Liu J, Yin M L, Xiao T F, Zhang C S, Tsang D C W, Bao Z A, Zhou Y T, Chen Y H, Luo X W, Yuan W H, Wang J. 2020c. Thallium isotopic fractionation in industrial process of pyrite smelting and environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 384: 121378
- Liu J F, Che J B, Zhang T, Wang Y N, Yuan W, Lang Y C, Tu C L, Liu L Z, Birck J L. 2020a. Chromatographic purification of antimony for accurate isotope analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35 (7): 1360 – 1367, doi: 10.1039/D0JA00136H
- Liu J L, Feng X B, Yin R S, Zhu W, Li Z G. 2011. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China. *Chemical Geology*, 287(1–2): 81–89
- Liu J W, Mo Y Z, Ding P, Li J, Shen C D, Zhang G. 2018b. Dual carbon isotopes (^{14}C and ^{13}C) and optical properties of WSOC and HULIS-C during winter in Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*, 633: 1571–1578
- Liu M, Chen L G, Xie D H, Sun J R, He Q S, Cai L M, Gao Z Q, Zhang Y Q. 2016. Monsoon-driven transport of atmospheric mercury to the South China Sea from the Chinese mainland and Southeast Asia—Observation of gaseous elemental mercury at a background station in South China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (21): 21631–21640
- Liu M S, Zhang Q, Zhang Y N, Zhang Z F, Huang F, Yu H M. 2020b. High-precision Cd isotope measurements of soil and rock reference materials by MC-ICP-MS with double spike correction. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 169–182
- Liu Q, Liu Y. 2016. Clumped-isotope signatures at equilibrium of CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2S and SO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175: 252–270
- Liu S A, Teng F Z, Li S G, Wei G J, Ma J L, Li D D. 2014b. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146: 59–75
- Liu S A, Wu H C, Shen S Z, Jiang G Q, Zhang S H, Lv Y W, Zhang H, Li S G. 2017c. Zinc isotope evidence for intensive magmatism immediately before the end-Permian mass extinction. *Geology*, 45 (4): 343–346
- Liu T, Wang F, Michalski G, et al. 2013e. Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China. *Environmental Science & Technology*, 47(23): 13412–13421
- Liu T B, Zhou W J, Cheng P, Burr G S. 2018a. A survey of the ^{14}C content of dissolved inorganic carbon in Chinese lakes. *Radiocarbon*, 60(2): 705–716
- Liu X, Ming L L, Nizzetto L, Borgà K, Larssen T, Zheng Q, Li J, Zhang G. 2013b. Critical evaluation of a new passive exchange-meter for assessing multimedia fate of persistent organic pollutants at the air-soil interface. *Environmental Pollution*, 181: 144–150
- Liu X, Li J, Zheng Q, Bing H J, Zhang R J, Wang Y, Luo C L, Wu Y H, Pan S H, Zhang G. 2014a. Forest filter effect versus cold trapping effect on the altitudinal distribution of PCBs: a case study of Mt. Gongga, Eastern Tibetan Plateau. *Environmental Science & Technology*, 48(24): 14377–14385
- Liu X Y, Koba K, Takebayashi Y, Liu C Q, Fang Y T, Yoh M. 2013d. Dual N and O isotopes of nitrate in natural plants: first insights into individual variability and organ-specific pattern. *Biogeochemistry*, 114(1–3): 399–411
- Liu X Y, Koba K, Makabe A, Li X D, Yoh M, Liu C Q. 2013c. Ammonium first: natural mosses prefer atmospheric ammonium but vary utilization of dissolved organic nitrogen depending on habitat and nitrogen deposition. *New Phytologist*, 199(2): 407–419
- Liu X Y, Xiao H W, Xiao H Y, Song W, Sun X C, Zheng X D, Liu C Q, Koba K. 2017a. Stable isotope analyses of precipitation nitrogen sources in Guiyang, southwestern China. *Environmental Pollution*, 230: 486–494
- Liu X Y, Koba K, Koyama L A, Hobbie S E, Weiss M S, Inagaki Y,

- Shaver G R, Giblin A E, Hobara S, Nadelhoffer K J, Sommerkorn M, Rastetter E B, Kling G W, Laundre J A, Yano Y, Makabe A, Yano M, Liu C Q. 2018c. Nitrate is an important nitrogen source for arctic tundra plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(13): 3398–3403
- Liu X Y, Yin Y M, Song W. 2020d. Nitrogen isotope differences between major atmospheric NO_y species: Implications for transformation and deposition processes. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(4): 227–233
- Liu Z H, Zhao M, Sun H L, Yang R, Chen B, Yang M X, Zeng Q R, Zeng H T. 2017b. “Old” carbon entering the South China Sea from the carbonate-rich Pearl River Basin: Coupled action of carbonate weathering and aquatic photosynthesis. *Applied Geochemistry*, 78: 96–104
- Liang L L, Liu C, Zhu X, Ngwenya B, Wang Z, Song L, Li J. 2020. Zinc isotope characteristics in the biogeochemical cycle as revealed by analysis of suspended particulate matter (SMP) in Aha Lake and Hongfeng Lake, Guizhou, China. *Journal of Earth Science*, 31, 126–140
- Lobo L, Devulder V, Degryse P, Vanhaecke F. 2012. Investigation of natural isotopic variation of Sb in stibnite ores *via* multi-collector ICP-mass spectrometry—perspectives for Sb isotopic analysis of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(8): 1304–1310
- Lobo L, Degryse P, Shortlan A, Vanhaecke F. 2013. Isotopic analysis of antimony using multi-collector ICP-mass spectrometry for provenance determination of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(8): 1213–1219
- Lobo L, Degryse P, Shortland A, Eremin K, Vanhaecke F. 2014. Copper and antimony isotopic analysis *via* multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(1): 58–64
- Loveluck C, McCormick M, Spaulding N E, Clifford H, Handley M J, Hartman L, Hoffmann H, Korotkikh E V, Kurbatov A V, More A F, Sneed S B, Mayewski P A. 2018. Alpine ice-core evidence for the transformation of the European monetary system, AD 640–670. *Antiquity*, 92(366): 1571–1585
- Lu D W, Liu Q, Zhang T Y, Cai Y, Yin Y G, Jiang G B. 2016. Stable silver isotope fractionation in the natural transformation process of silver nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 11(8): 682–686
- Lu Y Z, Chen G J, Bai Y N, Fu L, Qin L P, Zeng R J. 2018. Chromium isotope fractionation during Cr(VI) reduction in a methane-based hollow-fiber membrane biofilm reactor. *Water Research*, 130: 263–270
- Luo Y W, Lima I D, Karl D M, Doney S C. 2013. Data-based assessment of environmental controls on global marine nitrogen fixation. *Biogeosciences Discussions*, 10(4): 7367–7412
- Luz B, Barkan E, Bender M L, Thieme M H, Boering K A. 1999. Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity. *Nature*, 400(6744): 547–550
- Luz B, Barkan E. 2000. Assessment of oceanic productivity with the triple-isotope composition of dissolved oxygen. *Science*, 288(5473): 2028–2031
- Luz B, Barkan E. 2005. The isotopic ratios $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in molecular oxygen and their significance in biogeochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5): 1099–1110
- Lv Y W, Liu S A, Zhu J M, Li S G. 2016. Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China. *Chemical Geology*, 445: 24–35
- Lv Y W, Liu S A, Wu H C, Hohl S V, Chen S M, Li S G. 2018. Zn–Sr isotope records of the Ediacaran Doushantuo formation in South China: diagenesis assessment and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 239: 330–345
- Lv Y W, Liu S A, Teng F Z, Wei G J, Ma J L. 2020. Contrasting zinc isotopic fractionation in two mafic-rock weathering profiles induced by adsorption onto Fe (hydr) oxides. *Chemical Geology*, 539: 119504
- Lyman S N, Jaffe D A. 2012. Formation and fate of oxidized mercury in the upper troposphere and lower stratosphere. *Nature Geoscience*, 5(2): 114–117
- Ma J M, Hung H, Tian C G, Kallenborn R. 2011. Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change. *Nature Climate Change*, 1(5): 255–260
- Ma L, Li Y L, Wang W, Weng N Y, Evans R D, Wang W X. 2019. Zn isotope fractionation in the oyster *Crassostrea hongkongensis* and implications for contaminant source tracking. *Environmental Science & Technology*, 53(11): 6402–6409
- Ma L, Wang W, Xie M W, Wang W X, Evans R D. 2020. Using Zn isotopic signatures for source identification in a contaminated estuary of Southern China. *Environmental Science and Technology*, 54(8): 5140–5149
- Mao H T, Cheng I, Zhang L M. 2016. Current understanding of the driving mechanisms for spatiotemporal variations of atmospheric speciated mercury: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(20): 12897–12924
- Marx S K, McGowan H A. 2010. Long-distance transport of urban and industrial metals and their incorporation into the environment: sources, transport pathways and historical trends. In: Zereini F, Wiseman C, eds. *Urban Airborne Particulate Matter*. Berlin, Heidelberg: Springer
- Marx S K, McGowan H A, Kamber B S, Knight J M, Denholm J, Zawadzki A. 2014. Unprecedented wind erosion and perturbation of surface geochemistry marks the Anthropocene in Australia. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 119(1): 45–61
- Marx S K, Rashid S, Stromsoe N. 2016. Global-scale patterns in anthropogenic Pb contamination reconstructed from natural archives. *Environmental Pollution*, 213: 283–298
- Mason R P, Choi A L, Fitzgerald W F, Hammerschmidt C R, Lamborg C H, Soerensen A L, Sunderland E M. 2012. Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research*, 119: 101–117
- Mavromatis V, Van Zuilen K, Blanchard M, Van Zuilen M, Dietzel M, Schott J. 2020. Experimental and theoretical modelling of kinetic and equilibrium Ba isotope fractionation during calcite and aragonite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269: 566–580
- McConnell J R, Chellman N J, Wilson A I, Stohl A, Arienzo M M,

- Eckhardt S, Fritzsche D, Kipfstuhl S, Opel T, Place P F, Steffensen J P. 2019. Pervasive Arctic lead pollution suggests substantial growth in medieval silver production modulated by plague, climate, and conflict. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(30): 14910–14915
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- Miller M F. 2002. Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O anomalies in the oxygen three-isotope system: an appraisal and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(11): 1881–1889
- Mitchell K, Mason P R D, Van Cappellen P, Johnson T M, Gill B C, Owens J D, Diaz J, Ingall E D, Reichart G J, Lyons T W. 2012. Selenium as paleo-oceanographic proxy: A first assessment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89: 302–317
- Miyazaki T, Kimura J I, Chang Q. 2014. Analysis of stable isotope ratios of Ba by double-spike standard-sample bracketing using multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3): 483–490
- More A F, Spaulding N E, Bohleber P, Handley M J, Hoffmann H, Korotkikh E V, Kurbatov A V, Loveluck C P, Sneed S B, McCormick M, Mayewski P A. 2017. Next-generation ice core technology reveals true minimum natural levels of lead (Pb) in the atmosphere: Insights from the Black Death. *GeoHealth*, 1(4): 211–219
- Nguyen H T, Kim M Y, Kim K H. 2010. The influence of long-range transport on atmospheric mercury on Jeju Island, Korea. *Science of the Total Environment*, 408(6): 1295–1307
- Pan Y P, Wang Y S, Sun Y, Tian S L, Cheng M T. 2013. Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: importance of regional transport. *Science of the Total Environment*, 461–462: 761–771
- Pan Y P, Wang Y S. 2014. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(2): 951–972
- Passey B H, Henkes G A. 2012. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 351–352: 223–236
- Passey B H, Hu H T, Ji H Y, Montanari S, Li S N, Henkes G A, Levin N E. 2014. Triple oxygen isotopes in biogenic and sedimentary carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 1–25
- Passey B H, Ji H Y. 2019. Triple oxygen isotope signatures of evaporation in lake waters and carbonates: A case study from the western United States. *Earth and Planetary Science Letters*, 518: 1–12
- Porter S J, Selby D, Cameron V. 2014. Characterising the nickel isotopic composition of organic-rich marine sediments. *Chemical Geology*, 387: 12–21
- Preunkert S, McConnell J R, Hoffmann H, Legrand M, Wilson A I, Eckhardt S, Stohl A, Chellman N J, Arienzo M M, Friedrich R. 2019. Lead and antimony in basal ice from Col Du dome (French Alps) dated with radiocarbon: a record of pollution during antiquity. *Geophysical Research Letters*, 46(9): 4953–4961
- Pritzkow W, Wunderli S, Vogl J, Fortunato G. 2007. The isotope abundances and the atomic weight of cadmium by a metrological approach. *International Journal of Mass Spectrometry*, 261(1): 74–85
- Qi Y H, Cheng W H, Nan X Y, Yang F, Li J, Li D C, Lundstrom C C, Yu H M, Zhang G L, Huang F. 2020. Iron stable isotopes in bulk soil and sequential extracted fractions trace Fe redox cycling in paddy soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(31): 8143–8150
- Qin C Y, Chen M, Yan H Y, Shang L H, Yao H, Li P, Feng X B. 2018. Compound specific stable isotope determination of methylmercury in contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 644: 406–412
- Qin L P, Wang X L. 2017. Chromium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 379–414
- Qu B, Sillanpää M, Li C L, Kang S C, Stubbins A, Yan F P, Aho K S, Zhou F, Raymond P A. 2017. Aged dissolved organic carbon exported from rivers of the Tibetan Plateau. *PLoS One*, 12(5): e0178166
- Qu Y X, Jin Z D, Wang J, Wang Y Q, Xiao J, Gou L F, Zhang F, Liu C Y, Gao Y L, Suarez M B, Xu X M. 2020. The sources and seasonal fluxes of particulate organic carbon in the Yellow River. *Earth Surface Processes and Landforms*, 45(9): 2004–2019, doi: 10.1002/esp.4861
- Rao Z G, Huang C, Xie L H, Shi F X, Zhao Y, Cao J T, Gou X H, Chen J H, Chen F H. 2019. Long-term summer warming trend during the Holocene in central Asia indicated by alpine peat α -cellulose $\delta^{13}\text{C}$ record. *Quaternary Science Reviews*, 203: 56–67
- Ren N Q, Que M X, Li Y F, Liu Y, Wan X N, Xu D D, Sverko E, Ma J M. 2007. Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils. *Environmental Science & Technology*, 41(11): 3871–3876
- Ren Y F, Xu Z W, Zhang X Y, Wang X K, Sun X M, Ballantine D J, Wang S Z. 2014. Nitrogen pollution and source identification of urban ecosystem surface water in Beijing. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8(1): 106–116
- Resongles E, Freydier R, Casiot C, Viers J, Chmeleff J, Elbaz-Poulichet F. 2015. Antimony isotopic composition in river waters affected by ancient mining activity. *Talanta*, 144: 851–861
- Rouxel O, Ludden J, Carignan J, Marin L, Fouquet Y. 2002. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18): 3191–3199
- Saad E M, Wang X L, Planavsky N J, Reinhard C T, Tang Y Z. 2017. Redox-independent chromium isotope fractionation induced by ligand-promoted dissolution. *Nature Communications*, 8: 1590
- Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. 2006. Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2510–2529
- Schauer A J, Kelson J, Saenger C, Huntington K W. 2016. Choice of ^{17}O correction affects clumped isotope (Δ_{47}) values of CO_2 measured with mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 30(24): 2607–2616
- Schilling K, Johnson T M, Wilcke W. 2013. Isotope fractionation of selenium by biomethylation in microcosm incubations of soil. *Chemical*

- Geology, 352: 101–107
- Selin N E. 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annual Review of Environment and Resources*, 34: 43–63
- Sheng J J, Wang X P, Gong P, Joswiak D R, Tian L D, Yao T D, Jones K C. 2013. Monsoon-driven transport of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Tibetan plateau: three year atmospheric monitoring study. *Environmental Science & Technology*, 47(7): 3199–3208
- Shiel A E, Weis D, Cossa D, Orians K J. 2013. Determining provenance of marine metal pollution in French bivalves using Cd, Zn and Pb isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121: 155–167
- Shrimpton H K, Blowes D W, Ptacek C J. 2015. Fractionation of Selenium during Selenate Reduction by Granular Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology*, 49(19): 11688–11696
- Shu Y C, Nielsen S G, Marschall H R, John T, Blusztajn J, Auro M. 2019. Closing the loop: subducted eclogites match thallium isotope compositions of ocean island basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250: 130–148
- Sieber M, Conway T M, De Souza G F, Hassler C S, Ellwood M J, Vance D. 2019. High-resolution Cd isotope systematics in multiple zones of the southern ocean from the Antarctic circumnavigation expedition. *Earth and Planetary Science Letters*, 527: 115799
- Sierra-Hernandez M R, Gabrielli P, Beaudon E, Wegner A, Thompson L G. 2018. Atmospheric depositions of natural and anthropogenic trace elements on the Guliya ice cap (northwestern Tibetan Plateau) during the last 340 years. *Atmospheric Environment*, 176: 91–102
- Song W, Wang Y L, Yang W, Sun X C, Tong Y D, Wang X M, Liu C Q, Bai Z P, Liu X Y. 2019. Isotopic evaluation on relative contributions of major NO_x sources to nitrate of PM_{2.5} in Beijing. *Environmental Pollution*, 248: 183–190
- Song W, Liu X Y, Wang Y L, Tong Y D, Bai Z P, Liu C Q. 2020. Nitrogen isotope differences between atmospheric nitrate and corresponding nitrogen oxides: A new constraint using oxygen isotopes. *Science of the Total Environment*, 701: 134515
- Sprovieri F, Pirrone N, Bencardino M, D'Amore F, Carbone F, Cinnirella S, Mannarino V, Landis M, Ebinghaus R, Weigelt A, Brunke E G, Labuschagne C, Martin L, Munthe J, Wängberg I, Artaxo P, Morais F, Barbosa H D M J, Brito J, Cairns W, Barbante C, Diéguez M D, Garcia P E, Dommergue A, Angot H, Magand O, Skov H, Horvat M, Kotnik J, Read K A, Neves L M, Gawlik B M, Sena F, Mashyanov N, Obolkin V, Wip D, Feng X B, Zhang H, Fu X W, Ramachandran R, Cossa D, Knoery J, Maruszak N, Norentorp M, Norstrom C. 2016. Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18): 11915–11935
- Stüeken E E. 2017. Selenium isotopes as a biogeochemical proxy in deep time. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 657–682
- Streets D G, Horowitz H M, Lu Z F, Levin L, Thackray C P, Sunderland E M. 2019. Global and regional trends in mercury emissions and concentrations, 2010–2015. *Atmospheric Environment*, 201: 417–427
- Strode S A, Jaeglé L, Jaffe D A, Swartzendruber P C, Selin N E, Holmes C, Yantosca R M. 2008. Trans-Pacific transport of mercury. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D15): D15305
- Su Y L, Hu E, Liu Z W, Jeppesen E, Middelburg J J. 2018. Assimilation of ancient organic carbon by zooplankton in Tibetan Plateau lakes is depending on watershed characteristics. *Limnology and Oceanography*, 63(6): 2359–2371
- Sun G Y, Feng X B, Yin R S, Zhao H F, Zhang L M, Sommar J, Li Z G, Zhang H. 2019. Corn (*Zea mays* L.): A low methylmercury staple cereal source and an important biospheric sink of atmospheric mercury, and health risk assessment. *Environment International*, 131: 104971
- Sun G Y, Feng X B, Yang C M, Zhang L M, Yin R S, Li Z G, Bi X Y, Wu Y J. 2020. Levels, sources, isotope signatures, and health risks of mercury in street dust across China. *Journal of Hazardous Materials*, 392: 122276
- Sun R Y, Wang B L. 2018. Iron isotope fractionation during uptake of ferrous ion by phytoplankton. *Chemical Geology*, 481: 65–73
- Sunderland E M, Mason R P. 2007. Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(4): Gb4022, doi 10.1029/2006gb002876
- Tan D C, Zhu J M, Wang X L, Han G L, Lu Z, Xu W P. 2020. High-sensitivity determination of Cd isotopes in low-Cd geological samples by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4): 713–727
- Tang J W, Dietzel M, Fernandez A, Tripathi A K, Rosenheim B E. 2014. Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation (Δ_{47}) during inorganic calcite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134: 120–136
- Tang Y T, Cloquet C, Sterchewan T, Echevarria G, Carignan J, Qiu R L, Morel J L. 2012. Fractionation of stable zinc isotopes in the field-grown zinc hyperaccumulator *noccaea caerulea* and the zinc-tolerant plant *silene vulgaris*. *Environmental Science & Technology*, 46, 9972–9979
- Tanimizu M, Araki Y, Asaoka S, Takahashi Y. 2011. Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony. *Geochemical Journal*, 45(1): 27–32
- Travnikov O. 2005. Contribution of the intercontinental atmospheric transport to mercury pollution in the Northern Hemisphere. *Atmospheric Environment*, 39(39): 7541–7548, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.07.066
- Tu Y J, You C F, Kuo T Y. 2020. Source identification of Zn in erren river, Taiwan: An application of Zn isotopes. *Chemosphere*, 248, 126044
- Uechi Y, Uemura R. 2019. Dominant influence of the humidity in the moisture source region on the ¹⁷O-excess in precipitation on a subtropical island. *Earth and Planetary Science Letters*, 513: 20–28
- Uglietti C, Gabrielli P, Cooke C A, Vallelonga P, Thompson L. 2015. Widespread pollution of the South American atmosphere predates the industrial revolution by 240 y. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(8): 2349–2354
- Vaněk A, Holubík O, Oborná V, Mihaljevič M, Trubač J, Ettlér V Pavl

- ú L , Vokurková P , Penížek V , Zádorová T , Voegelin A. 2019. Thallium stable isotope fractionation in white mustard: Implications for metal transfers and incorporation in plants. *Journal of Hazardous Materials* , 369: 521–527
- Wang C M , Liu Y P , Zhang W B , Hong S M , Do Hur S , Lee K , Pang H X , Hou S G. 2016e. High-resolution atmospheric cadmium record for AD 1776–2004 in a high-altitude ice core from the eastern Tien Shan , central Asia. *Annals of Glaciology* , 57(71) : 265–272
- Wang P , Li Y , Zhang Q , Yang Q , Zhang L , Liu F , Fu J , Meng W , Wang D , Sun H , Zheng S , Hao Y , Liang Y , Jiang G. (2017) Three-year monitoring of atmospheric PCBs and PBDEs at the Chinese Great Wall Station , West Antarctica: Levels , chiral signature , environmental behaviors and source implication. *Atmospheric Environment* 150 , 407–416
- Wang J , Hilton R G , Jin Z D , Zhang F , Densmore A L , Gröcke D R , Xu X M , Li G , West A J. 2019a. The isotopic composition and fluxes of particulate organic carbon exported from the eastern margin of the Tibetan Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 252: 1–15
- Wang N , Shen C D , Sun W D , Ding P , Zhu S Y , Yi W X , Yu Z Q , Sha Z L , Mi M , He L S , Fang J S , Liu K X , Xu X M , Druffel E R M. 2019e. Penetration of bomb ^{14}C into the deepest ocean trench. *Geophysical Research Letters* , 46(10) : 5413–5419
- Wang P , Li Y M , Zhang Q H , Yang Q H , Zhang L , Liu F B , Fu J J , Meng W Y , Wang D , Sun H Z , Zheng S C , Hao Y F , Liang Y , Jiang G B. 2017c. Three-year monitoring of atmospheric PCBs and PBDEs at the Chinese Great Wall Station , West Antarctica: Levels , chiral signature , environmental behaviors and source implication. *Atmospheric Environment* , 150: 407–416
- Wang P C , Li Z G , Liu J L , Bi X Y , Ning Y Q , Yang S C , Yang X J. 2019h. Apportionment of sources of heavy metals to agricultural soils using isotope fingerprints and multivariate statistical analyses. *Environmental Pollution* , 249: 208–216
- Wang Q , Zhou L , Little S H , Liu J H , Feng L P , Tong S Y. 2020b. The geochemical behavior of Cu and its isotopes in the Yangtze river. *Science of the Total Environment* , 728: 138428
- Wang Q Z , Zhuang G S , Li J , Huang K , Zhang R , Jiang Y L , Lin Y F , Fu J S. 2011. Mixing of dust with pollution on the transport path of Asian dust: Revealed from the aerosol over Yulin , the north edge of Loess Plateau. *Science of the Total Environment* , 409(3) : 573–581
- Wang R M , Archer C , Bowie A R , Vance D. 2019d. Zinc and nickel isotopes in seawater from the Indian Sector of the Southern Ocean: The impact of natural iron fertilization versus Southern Ocean hydrography and biogeochemistry. *Chemical Geology* , 511: 452–464
- Wang X , Zhang H , Lin C J , Fu X W , Zhang Y P , Feng X B. 2015. Transboundary transport and deposition of Hg emission from spring-time biomass burning in the Indo-China Peninsula. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* , 120(18) : 9758–9771
- Wang X , Cui L L , Zhai J X , Ding Z L. 2016b. Stable and clumped isotopes in shell carbonates of land snails *Cathaica* sp. and *Bradybaena* sp. in north China and implications for ecophysiological characteristics and paleoclimate studies. *Geochemistry , Geophysics , Geosystems* , 17(1) : 219–231
- Wang J C , Xie Z Q , Wang F Y , Kang H. 2017a. Gaseous elemental mercury in the marine boundary layer and air-sea flux in the Southern Ocean in austral summer. *Science of The Total Environment* . 603 , 510–518
- Wang X , Luo J , Yin R S , Yuan W , Lin C J , Sommar J , Feng X B , Wang H M , Lin C. 2017b. Using mercury isotopes to understand mercury accumulation in the montane forest floor of the Eastern Tibetan Plateau. *Environmental Science & Technology* , 51(2) : 801–809
- Wang X , Lin C J , Feng X B , Yuan W , Fu X W , Zhang H , Wu Q R , Wang S X. 2018. Assessment of regional mercury deposition and emission outflow in Mainland China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* , 123(17) : 9868–9890
- Wang X , Yuan W , Lu Z Y , Lin C J , Yin R S , Li F , Feng X B. 2019b. Effects of precipitation on mercury accumulation on subtropical Montane forest floor: implications on climate forcing. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* , 124(4) : 959–972
- Wang X , Yuan W , Lin C J , Zhang L M , Zhang H , Feng X B. 2019c. Climate and vegetation as primary drivers for global mercury storage in surface soil. *Environmental Science & Technology* , 53(18) : 10665–10675
- Wang X , Luo J , Yuan W , Lin C J , Wang F Y , Liu C , Wang G X , Feng X B. 2020a. Global warming accelerates uptake of atmospheric mercury in regions experiencing glacier retreat. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 117(4) : 2049–2055
- Wang X C , Ge T T , Xu C L , Xue Y J , Luo C L. 2016d. Carbon isotopic (^{14}C and ^{13}C) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong province , China. *Journal of Atmospheric Chemistry* , 73(2) : 207–221
- Wang X C , Luo C L , Ge T T , Xu C L , Xue Y J. 2016c. Controls on the sources and cycling of dissolved inorganic carbon in the Changjiang and Huanghe River estuaries , China: ^{14}C and ^{13}C studies. *Limnology and Oceanography* , 61(4) : 1358–1374
- Wang X P , Xu B Q , Kang S C , Cong Z Y , Yao T D. 2008. The historical residue trends of DDT , hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest , central Himalayas , China. *Atmospheric Environment* , 42(27) : 6699–6709
- Wang X P , Halsall C , Codling G , Xie Z Y , Xu B Q , Zhao Z , Xue Y G , Ebinghaus R , Jones K C. 2014. Accumulation of Perfluoroalkyl Compounds in Tibetan Mountain Snow: Temporal Patterns from 1980 to 2010. *Environmental Science & Technology* , 48(1) : 173–181
- Wang X P , Ren J , Gong P , Wang C F , Xue Y G , Yao T D , Lohmann R. 2016a. Spatial distribution of the persistent organic pollutants across the Tibetan Plateau and its linkage with the climate systems: a 5-year air monitoring study. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 16(11) : 6901–6911
- Wang X P , Chen M K , Gong P , Wang C F. 2019g. Perfluorinated alkyl substances in snow as an atmospheric tracer for tracking the interactions between westerly winds and the Indian Monsoon over western China. *Environment International* , 124: 294–301
- Wang Y L , Liu X Y , Song W , Yang W , Han B , Dou X Y , Zhao X D , Song Z L , Liu C Q , Bai Z P. 2017d. Source appointment of nitrogen in $\text{PM}_{2.5}$ based on bulk $\delta^{15}\text{N}$ signatures and a Bayesian isotope

- mixing model. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 69 (1): 1299672
- Wang Y L, Song W, Yang W, Sun X C, Tong Y D, Wang X M, Liu C Q, Bai Z P, Liu X Y. 2019f. Influences of atmospheric pollution on the contributions of major oxidation pathways to PM_{2.5} nitrate formation in Beijing. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124 (7): 4174–4185
- Wang Z R, Schauble E A, Eiler J M. 2004. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4779–4797
- Wei R F, Guo Q J, Wen H J, Yang J X, Peters M, Zhu C W, Ma J, Zhu G X, Zhang H Z, Tian L Y, Wang C Y, Wan Y X. 2015. An analytical method for precise determination of the cadmium isotopic composition in plant samples using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Methods*, 7(6): 2479–2487
- Wei R F, Guo Q J, Tian L Y, Kong J, Bai Y, Okoli C P, Wang L Y. 2019b. Characteristics of cadmium accumulation and isotope fractionation in higher plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174: 1–11
- Wei T, Dong Z W, Kang S C, Ulbrich S. 2018. Tracing the provenance of long-range transported dust deposition in cryospheric basins of the northeast Tibetan plateau: REEs and trace element evidences. *Atmosphere*, 9(12): 461
- Wei T, Dong Z W, Kang S C, Zong C L, Rostami M, Shao Y P. 2019a. Atmospheric deposition and contamination of trace elements in snowpacks of mountain glaciers in the northeastern Tibetan Plateau. *Science of the Total Environment*, 689: 754–764
- Wen H J, Zhang Y X, Cloquet C, Zhu C W, Fan H F, Luo C G. 2015. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes. *Applied Geochemistry*, 52: 147–154
- Wiggenhauser M, Bigalke M, Imseng M, Müller M, Keller A, Murphy K, Kreissig K, Rehkämper M, Wileke W, Frossard E. 2016. Cadmium isotope fractionation in soil-wheat systems. *Environmental Science & Technology*, 50(17): 9223–9231
- Wu J, Gao W, Liang Y, Fu J J, Gao Y, Wang Y W, Jiang G B. 2017. Spatiotemporal distribution and alpine behavior of short chain chlorinated paraffins in air at Shergyla mountain and lhasa on the Tibetan Plateau of China. *Environmental Science & Technology*, 51(19): 11136–11144
- Wu J, Gao W, Liang Y, Fu J J, Shi J B, Lu Y, Wang Y W, Jiang G B. 2020. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in multi-environmental matrices in the Tibetan Plateau environment of China: A regional scale study. *Environment International*, 140: 105767
- Wu Q R, Wang S X, Li G L, Liang S, Lin C J, Wang Y F, Cai S Y, Liu K Y, Hao J M. 2016. Temporal trend and spatial distribution of speciated atmospheric mercury emissions in China during 1978–2014. *Environmental Science & Technology*, 50(24): 13428–13435
- Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, Wang Y L. 2012. Who controls the monthly variations of NH₄⁺ nitrogen isotope composition in precipitation?. *Atmospheric Environment*, 54: 201–206
- Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, Wang Y L, Liu C Q. 2013. Chemical composition and source apportionment of rainwater at Guiyang, SW China. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 70(3): 269–281
- Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, Liu C Q. 2015. δ¹⁵N-NH₄⁺ variations of rainwater: application of the Rayleigh model. *Atmospheric Research*, 157: 49–55
- Xiao W J, Xu Y P, Haghypour N, Montluçon D B, Pan B B, Jia Z H, Ge H M, Yao P, Eglinton T I. 2020. Efficient sequestration of terrigenous organic carbon in the New Britain Trench. *Chemical Geology*, 533: 119446
- Xu F, Ma T, Zhou L, Hu Z F, Shi L. 2015. Chromium isotopic fractionation during Cr(VI) reduction by *Bacillus* sp. under aerobic conditions. *Chemosphere*, 130: 46–51
- Xu H, Hong Y T, Lin Q H, Zhu Y X, Hong B, Jiang H B. 2006. Temperature responses to quasi-100-yr solar variability during the past 6000 years based on δ¹⁸O of peat cellulose in Hongyuan, eastern Qinghai-Tibet plateau, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 230(1–2): 155–164
- Xu H, Zhou K E, Lan J H, Zhang G L, Zhou X Y. 2019. Arid central Asia saw mid-Holocene drought. *Geology*, 47(3): 255–258
- Xu W P, Zhu J M, Johnson T M, Wang X L, Lin Z Q, Tan D C, Qin H B. 2020. Selenium isotope fractionation during adsorption by Fe, Mn and Al oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 272: 121–136
- Xu Y, Tian C G, Ma J M, Zhang G, Li Y F, Ming L L, Li J, Chen Y J, Tang J H. 2012. Assessing environmental fate of β-HCH in asian soil and association with environmental factors. *Environmental Science & Technology*, 46(17): 9525–9532
- Xu Y, Tian C G, Zhang G, Ming L L, Wang Y, Chen Y J, Tang J H, Li J, Luo C L. 2013. Influence of monsoon system on α-HCH fate in Asia: A model study from 1948 to 2008. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(12): 6764–6770
- Xu Y, Xiao H Y, Qu L L. 2017. Nitrogen concentrations and nitrogen isotopic compositions in leaves of *Cinnamomum Camphora* and *Pinus massoniana* (Lamb.) for indicating atmospheric nitrogen deposition in Guiyang (SW China). *Atmospheric Environment*, 159: 1–10
- Xu Y, Xiao H Y. 2017. Concentrations and nitrogen isotope compositions of free amino acids in *Pinus massoniana* (Lamb.) needles of different ages as indicators of atmospheric nitrogen pollution. *Atmospheric Environment*, 164: 348–359
- Xue Y J, Zou L, Ge T T, Wang X C. 2017. Mobilization and export of millennial-aged organic carbon by the Yellow River. *Limnology and Oceanography*, 62(S1): S95–S111
- Xue Z C, Rehkämper M, Horner T J, Abouchami W, Middag R, Van De Flierdt T, De Baar H J W. 2013. Cadmium isotope variations in the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 382: 161–172
- Yan B, Zhu X K, He X X, Tang S H. 2019. Zn isotopic evolution in early Ediacaran ocean: A global signature. *Precambrian Research*, 320: 472–483
- Yang D A, Cartigny P, Desboeufs K, Widory D. 2018a. Seasonality in the Δ³³S measured in urban aerosols highlights an additional oxidation pathway for atmospheric SO₂. *Atmospheric Chemistry and Phys-*

- ics, 19(6): 3779–3796
- Yang D A, Bardoux G, Assayag N, Laskar C, Widory D, Cartigny P. 2018b. Atmospheric SO₂ oxidation by NO₂ plays no role in the mass independent sulfur isotope fractionation of urban aerosols. *Atmospheric Environment*, 193: 109–117
- Yang F, He K, Ye B, Chen X, Cha L, Cadle S H, Chan T, Mulawa P A. 2005. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(6): 1449–1457
- Yang J Y T, Kao S J, Dai M H, Yan X L, Lin H L. 2017. Examining N cycling in the northern South China Sea from N isotopic signals in nitrate and particulate phases. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 122(8): 2118–2136
- Yang R Q, Wang Y W, Li A, Zhang Q H, Jing C Y, Wang T, Wang P, Li Y M, Jiang G B. 2010. Organochlorine pesticides and PCBs in fish from lakes of the Tibetan Plateau and the implications. *Environmental Pollution*, 158(6): 2310–2316
- Yang S C, Lee D C, Ho T Y. 2012. The isotopic composition of Cadmium in the water column of the South China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98: 66–77
- Yang S C, Lee D C, Ho T Y. 2015. Cd isotopic composition in the suspended and sinking particles of the surface water of the South China Sea: The effects of biotic activities. *Earth and Planetary Science Letters*, 428: 63–72
- Yang W J, Ding K B, Zhang P, Qiu H, Cloquet C, Wen H J, Morel J L, Qiu R L, Tang Y T. 2019. Cadmium stable isotope variation in a mountain area impacted by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 646: 696–703
- Yang Y Y, Toor G S. 2016. $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ reveal the sources of nitrate-nitrogen in urban residential stormwater runoff. *Environmental Science & Technology*, 50(6): 2881–2889
- Yeung L Y, Murray L T, Martinerie P, Witrant E, Hu H T, Banerjee A, Orsi A, Chappellaz J. 2019. Isotopic constraint on the twentieth-century increase in tropospheric ozone. *Nature*, 570(7760): 224–227
- Yin R S, Feng X B, Foucher D, Shi W F, Zhao Z Q, Wang J. 2010. High precision determination of mercury isotope ratios using online mercury vapor generation system coupled with multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 38(7): 929–934
- Yin R S, Feng X B, Wang J X, Li P, Liu J L, Zhang Y, Chen J B, Zheng L R, Hu T D. 2013a. Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mining area, SW China. *Chemical Geology*, 336: 72–79
- Yin R S, Feng X B, Wang J X, Bao Z D, Yu B, Chen J B. 2013b. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China. *Chemical Geology*, 336: 80–86
- Yin R S, Feng X B, Meng B. 2013c. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan mercury mining district, SW China. *Environmental Science & Technology*, 47(5): 2238–2245
- Yin R S, Feng X B, Chen J B. 2014. Mercury stable isotopic compositions in coals from major coal producing fields in China and their geochemical and environmental implications. *Environmental Science & Technology*, 48(10): 5565–5574
- Yin R S, Feng X B, Chen B W, Zhang J J, Wang W X, Li X D. 2015. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using Hg isotopic composition. *Environmental Science & Technology*, 49(3): 1347–1355
- Yin R S, Feng X B, Hurley J P, Krabbenhoft D P, Lepak R F, Hu R Z, Zhang Q, Li Z G, Bi X W. 2016a. Mercury isotopes as proxies to identify sources and environmental impacts of mercury in sphalerites. *Scientific Reports*, 6: 18686
- Yin R S, Feng X B, Hurley J P, Krabbenhoft D P, Lepak R F, Kang S C, Yang H D, Li X D. 2016b. Historical records of mercury stable isotopes in sediments of Tibetan lakes. *Scientific Reports*, 6: 23332
- Yin R S, Feng X B, Zhang J J, Pan K, Wang W X, Li X D. 2016c. Using mercury isotopes to understand the bioaccumulation of Hg in the subtropical Pearl River Estuary, South China. *Chemosphere*, 147: 173–179
- Yin X F, Kang S C, De Foy B, Ma Y M, Tong Y D, Zhang W, Wang X J, Zhang G S, Zhang Q G. 2018. Multi-year monitoring of atmospheric total gaseous mercury at a remote high-altitude site (Nam Co, 4730 m a. s. l.) in the inland Tibetan Plateau region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(14): 10557–10574
- Young E D, Yeung L Y, Kohl I E. 2014. On the $\Delta^{17}\text{O}$ budget of atmospheric O₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135: 102–125
- Yu B, Wang X, Lin C J, Fu X W, Zhang H, Shang L H, Feng X B. 2015. Characteristics and potential sources of atmospheric mercury at a subtropical near-coastal site in East China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(16): 8563–8574
- Yu B, Fu X W, Yin R S, Zhang H, Wang X, Lin C J, Wu C S, Zhang Y P, He N N, Fu P Q, Wang Z F, Shang L H, Sommar J E, Sonke J E, Maurice L, Guinot B, Feng X B. 2016. Isotopic composition of atmospheric mercury in China: new evidence for sources and transformation processes in air and in vegetation. *Environmental Science & Technology*, 50(17): 9262–9269
- Yu M, Guo Z G, Wang X C, Ian Eglinton T, Yuan Z N, Xing L, Zhang H L, Zhao M X. 2018. Sources and radiocarbon ages of aerosol organic carbon along the east coast of China and implications for atmospheric fossil carbon contributions to China marginal seas. *Science of the Total Environment*, 619–620: 957–965
- Yu M, Eglinton T I, Haghpor N, Montluçon D B, Wacker L, Hou P F, Zhang H L, Zhao M X. 2019. Impacts of natural and human-induced hydrological variability on particulate organic carbon dynamics in the Yellow River. *Environmental Science & Technology*, 53(3): 1119–1129
- Yuan W, Sommar J, Lin C J, Wang X, Li K, Liu Y, Zhang H, Lu Z Y, Wu C S, Feng X B. 2019. Stable isotope evidence shows Re-emission of elemental mercury vapor occurring after reductive loss from foliage. *Environmental Science & Technology*, 53(2): 651–660
- Zeng J, Han G L. 2020. Preliminary copper isotope study on particulate matter in Zhujiang River, southwest China: application for source i-

- dentification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 198: 110663
- Zhang H, Yin R, Feng X B, Sommar J, Anderson C W N, Sapkota A, Fu X W, Larssen T. 2013a. Atmospheric mercury inputs in montane soils increase with elevation: evidence from mercury isotope signatures. *Scientific Reports*, 3: 3322
- Zhang H, Fu X W, Lin C J, Wang X, Feng X B. 2015a. Observation and analysis of speciated atmospheric mercury in Shangri-La, Tibetan Plateau, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(2): 653–665
- Zhang H, Fu X W, Lin C J, Shang L H, Zhang Y P, Feng X B, Lin C. 2016a. Monsoon-facilitated characteristics and transport of atmospheric mercury at a high-altitude background site in southwestern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(20): 13131–13148
- Zhang L, Wang L, Wang S X, Dou H Y, Li J F, Li S, Hao J M. 2017a. Characteristics and sources of speciated atmospheric mercury at a coastal site in the East China Sea region. *Aerosol and Air Quality Research*, 17(12): 2913–2923
- Zhang R, Chen M, Yang Q, Lin Y S, Mao H B, Qiu Y S, Tong J L, Lv E, Yang Z, Yang W F, Cao J P. 2015b. Physical-biological coupling of N₂ fixation in the northwestern South China Sea coastal upwelling during summer. *Limnology and Oceanography*, 60(4): 1411–1425
- Zhang S T, Liu Q, Tang M, Liu Y. 2020. Molecular-level mechanism of phosphoric acid digestion of carbonates and recalibration of the ¹³C–¹⁸O clumped isotope thermometer. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(3): 420–433
- Zhang T Y, Lu D W, Zeng L X, Yin Y G, He Y J, Liu Q, Jiang G B. 2017b. Role of secondary particle formation in the persistence of silver nanoparticles in humic acid containing water under light irradiation. *Environmental Science & Technology*, 51(24): 14164–14172
- Zhang X Y, Xu Z W, Sun X M, Dong W Y, Ballantine D. 2013b. Nitrate in shallow groundwater in typical agricultural and forest ecosystems in China, 2004–2010. *Journal of Environmental Sciences*, 25(5): 1007–1014
- Zhang Y L, Perron N, Ciobanu V G, Zotter P, Minguillón M C, Wacker L, Prévôt A S H, Baltensperger U, Szidat S. 2012. On the isolation of OC and EC and the optimal strategy of radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(22): 10841–10856
- Zhang Y L, Kang S C, Chen P F, Li X F, Liu Y J, Gao T G, Guo J M, Sillanpää M. 2016e. Records of anthropogenic antimony in the glacial snow from the southeastern Tibetan Plateau. *Journal of Asian Earth Sciences*, 131: 62–71
- Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, Fan H F, Luo C G, Liu J, Cloquet C. 2016b. Cd isotope fractionation during simulated and natural weathering. *Environmental Pollution*, 216: 9–17
- Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, Fan H F, Cloquet C. 2018. Cadmium isotopic evidence for the evolution of marine primary productivity and the biological extinction event during the Permian-Triassic crisis from the Meishan section, South China. *Chemical Geology*, 481: 110–118
- Zhang Z Y, Xiao H Y, Zheng N J, Gao X F, Zhu R G. 2016d. Compound-specific isotope analysis of amino acid labeling with stable isotope nitrogen (¹⁵N) in higher plants. *Chromatographia*, 79(17–18): 1197–1205
- Zhang Z Y, Tian J, Xiao H W, Zheng N J, Gao X F, Zhu R G, Xiao H Y. 2016c. A reliable compound-specific nitrogen isotope analysis of amino acids by GC-C-IRMS following derivatisation into *N*-pivaloyl-*iso*-propyl (NPIP) esters for high-resolution food webs estimation. *Journal of Chromatography B*, 1033–1034: 382–389
- Zhang Z Y, Tian J, Cao Y S, Zheng N J, Zhao J J, Xiao H W, Guo W, Zhu R G, Xiao H Y. 2019. Elucidating food web structure of the Poyang Lake ecosystem using amino acid nitrogen isotopes and Bayesian mixing model. *Limnology and Oceanography: Methods*, 17(11): 555–564
- Zhang Z Y, Wang W X, Zheng N J, Cao Y S, Xiao H W, Zhu R G, Guan H, Xiao H Y. 2021. Methylmercury biomagnification in aquatic food webs of Poyang Lake, China: Insights from amino acid signatures. *Journal of Hazardous Materials*, 404: 123700
- Zheng Q, Nizzetto L, Mulder M D, Sũnka O, Lammel G, Li J, Bing H J, Liu X, Jiang Y S, Luo C L, Zhang G. 2014. Does an analysis of polychlorinated biphenyl (PCB) distribution in mountain soils across China reveal a latitudinal fractionation paradox?. *Environmental Pollution*, 195: 115–122
- Zheng Q, Nizzetto L, Liu X, Borgã K, Starrfelt J, Li J, Jiang Y S, Liu X, Jones K C, Zhang G. 2015. Elevated mobility of persistent organic pollutants in the soil of a tropical rainforest. *Environmental Science & Technology*, 49(7): 4302–4309
- Zheng X D, Liu X Y, Song W, Sun X C, Liu C Q. 2018. Nitrogen isotope variations of ammonium across rain events: Implications for different scavenging between ammonia and particulate ammonium. *Environmental Pollution*, 239: 392–398
- Zheng X D, Teng Y G, Song L T. 2019. Iron isotopic composition of suspended particulate matter in Hongfeng lake. *Water*, 11(2): 396
- Zhou W J, Wu S G, Huo W W, Xiong X H, Cheng P, Lu X F, Niu Z C. 2014. Tracing fossil fuel CO₂ using Δ¹⁴C in Xi'an City, China. *Atmospheric Environment*, 94: 538–545
- Zhou W J, Niu Z C, Wu S G, Xiong X H, Hou Y Y, Wang P, Feng T, Cheng P, Du H, Lu X F, An Z S, Burr G S, Zhu Y Z. 2020. Fossil fuel CO₂ traced by radiocarbon in fifteen Chinese cities. *Science of the Total Environment*, 729: 138639
- Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Yin R S, Cloquet C. 2018a. Cd isotope fractionation during sulfide mineral weathering in the Fule Zn–Pb–Cd deposit, Yunnan Province, Southwest China. *Science of The Total Environment*, 616–617: 64–72
- Zhu G H, Ma J L, Wei G J, An Y J. 2020b. A novel procedure for separating iron from geological materials for isotopic analysis using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(5): 873–877
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K, Wang X L. 2014. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 228–249
- Zhu R G, Xiao H Y, Zhang Z Y, Lai Y Y. 2018c. Compound-specific δ¹⁵N composition of free amino acids in moss as indicators of atmospheric nitrogen sources. *Scientific Reports*, 8: 14347
- Zhu R G, Xiao H Y, Lv Z, Xiao H, Zhang Z Y, Zheng N J, Xiao H W.

2019. Nitrogen isotopic composition of free Gly in aerosols at a forest site. *Atmospheric Environment*, 222: 117179
- Zhu R G, Xiao H Y, Zhu Y W, Wen Z Q, Fang X Z, Pan Y Y. 2020a. Sources and transformation processes of proteinaceous matter and free amino acids in PM_{2.5}. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125(5): e2020JD032375
- Zhu W, Li Z G, Li P, Yu B, Lin C J, Sommar J, Feng X B. 2018b. Re-emission of legacy mercury from soil adjacent to closed point sources of Hg emission. *Environmental Pollution*, 242: 718-727
- Zink S, Schoenberg R, Staubwasser M. 2010. Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5729-5745
- Zou X, Hou S G, Wu S Y, Zhang W B, Liu K, Yu J H, Liu Y P, Pang H X. 2020. An assessment of natural and anthropogenic trace elements in the atmospheric deposition during 1776-2004 A. D. using the Miaogou ice core, eastern Tien Shan, China. *Atmospheric Environment*, 221: 117112
- 郭照冰, 吴梦龙, 刘凤玲, 魏英. 2014. 北京大气气溶胶中硫氧稳定同位素组成研究. *中国科学: 地球科学*, 44(7): 1556-1560
- 洪义国. 2013. 硝酸盐氮氧稳定同位素分馏过程记录的海洋氮循环研究进展. *地球科学进展*, 28(7): 751-764
- 黄汝锦, 郭洁, 倪海燕, 曹军骥. 2019. 西安冬季元素碳气溶胶的碳同位素组成及来源变化. *矿物岩石地球化学通报*, 38(6): 1073-1080, 1046
- 贾小妨, 李玉中, 徐春英, 李巧珍, 倪秀菊. 2010. 水样硝酸盐离子交换色层法氮、氧同位素分析预处理条件试验. *中国农学通报*, 26(16): 99-102
- 姜珊. 2012. 过去3000年南北极典型地区生态环境变化的沉积记录及对比. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学
- 江星星. 2018. 南极中山站至 Dome A 表层雪痕量元素空间变化特征. 硕士学位论文. 南京: 南京大学
- 康世昌, 丛志远, 王小萍, 张强弓, 吉振明, 张玉兰, 徐柏青. 2019. 大气污染物跨境传输及其对青藏高原环境影响. *科学通报*, (27): 2876-2884
- 李芳柏, 李勇珠. 2019. 稻田体系中铁的生物地球化学过程及铁同位素分馏机制研究进展. *生态环境学报*, 28(6): 1251-1260
- 李思亮, 刘丛强. 2006. 贵阳地下水硝酸盐氮同位素特征及应用. *中国岩溶*, 25(2): 108-111
- 林官明, 蔡旭晖, 胡敏, 李惠君. 2018. 大气气溶胶干沉降研究进展. *中国环境科学*, 38(9): 3211-3220
- 刘丛强, 洪业汤, 冯新斌, 肖化云, 陈玖斌, 李社红, 王仕禄, 洪冰, 傅长青, 李思亮, 徐海, 骆永明, 汪福顺, 李向东, 李高军, 吴卫华, 腾彦国. 2018. 环境地球化学. 见: 欧阳自远, 胡瑞忠, 徐义刚, 主编. *中国地球化学学科发展史(上册)*. 北京: 科学出版社, 331-392
- 刘君, 陈宗宇. 2009. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中的硝酸盐来源. *环境科学*, 30(6): 1602-1607
- 刘伟明, 马明, 王定勇, 孙涛, 魏世强. 2016. 中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征. *环境科学*, 37(5): 1639-1645
- 刘咸德, 郑晓燕, 王宝盛, 江桂斌. 2015. 持久性有机污染物被动采样与区域大气传输. 2版. 北京: 科学出版社
- 路凯. 2016. 元素硒的无机氧化动力学及其同位素分馏. 硕士学位论文. 北京: 中国科学院大学
- 孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 毕献武, 黄小文. 2016. 锑的地球化学行为以及锑同位素研究进展. *岩矿测试*, 35(4): 339-348
- 牛振川, 周卫健, 程鹏, 吴书刚, 卢雪峰, 杜花, 付云翀, 熊晓虎. 2016. 北京市冬季大气化石源 CO₂ 典型日变化的¹⁴C 示踪研究. *地球环境学报*, 7(5): 487-493
- 秦燕, 徐衍明, 侯可军, 李延河, 陈蕾. 2020. 铁同位素分析测试技术研究进展. *岩矿测试*, 39(2): 151-161
- 孙剑, 朱祥坤. 2015. 表生过程中铁的同位素地球化学. *地质论评*, 61(6): 1370-1382
- 唐茂, 赵辉, 刘耘. 2007. 天然气中甲烷和 CO₂ 的二元同位素特征. *矿物学报*, 27(3-4): 396-399
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 闫斌, 李世珍, 李志红, 王跃, 孙剑. 2016. 用于多接收器等离子体质谱测定的铁铜锌同位素标准溶液研制. *岩矿测试*, 35(2): 127-133
- 王超敏. 2017. 青藏高原及周边区域冰心放射性同位素定年及近两百年环境记录研究. 博士学位论文. 南京: 南京大学
- 王梦梦, 原梦云, 苏德纯. 2017. 中国大气重金属干湿沉降特征及时空变化规律. *中国环境科学*, 37(11): 4085-4096
- 王训, 袁巍, 冯新斌. 2017. 森林生态系统汞的生物地球化学过程. *化学进展*, 29(9): 970-980
- 王松, 裴建国, 梁建宏. 2010. 利用氮氧同位素研究桂林寨底地下河硝酸盐来源. *地质灾害与环境保护*, 21(4): 54-56, 81
- 王世霞, 朱祥坤. 2013. 广东湛江湖光岩地区玄武岩风化壳 Fe 同位素研究. *地质学报*, 87(9): 1461-1468
- 王相力, 卫伟. 2020. 铬稳定同位素地球化学. *地学前缘*, 27(3): 78-103
- 王倩, 侯清华, 张婷, 刘金华, 陶云, 周炼. 2016. 铜同位素测定方法研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 35(3): 497-506
- 王泽洲, 刘盛邀, 李丹丹, 吕逸文, 吴松, 赵云. 2015. 铜同位素地球化学及研究新进展. *地学前缘*, 22(005): 72-83
- 王中伟. 2019. 珠江中的锌及其同位素地球化学研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学
- 吴庆乐. 2015. 太湖西部南河水系及入湖区域氮污染物来源及转化途径研究. 硕士学位论文. 南京: 南京大学
- 吴寨. 2018. 白令海-西北冰洋和中国南海沉积物中金属的来源解析与沉降历史: 基于同位素的应用. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学
- 肖化云, 刘丛强. 2004. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染. *地球与环境*, 32(1): 71-75
- 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 2010. 沪河、滂河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪. *环境科学*, 31(10): 2305-2310
- 杨仲康. 2019. 南北极与中国近海典型地区全新世气候变化与环境事件研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学
- 岳甫均, 李军, 刘小龙, 朱兆洲. 2010. 利用氮同位素技术探讨天津地表水氮污染. *生态学杂志*, 29(7): 1403-1408
- 岳甫均, 李思亮, 刘丛强, 安宁, 蔡虹明. 2012. 利用反硝化细菌法测试水体硝酸盐氮氧同位素. *生态学杂志*, 31(8): 2152-2157
- 张翠云, 张俊霞, 马琳娜, 张胜, 殷密英, 李政红. 2010. 硝酸盐氮氧同位素反硝化细菌法测试研究. *地球科学进展*, 25(4): 360-364
- 张干, 李军, 田崇国. 2019. 持久性有机污染物的地球化学. 北京: 科学出版社

张丽娟, 巨晓棠, 刘辰琛, 寇长林. 2010. 北方设施蔬菜种植区地下水硝酸盐来源分析: 以山东省惠民县为例. 中国农业科学, 43(21): 4427-4436

张晓文. 2019. 湖南某工业区土壤及水稻重金属污染源解析. 硕士学位论文. 北京: 农产品加工研究所

赵博, 朱建明, 秦海波, 谭德灿, 徐文坡. 2018. 铈同位素测试方法及其应用研究. 矿物岩石地球化学通报, 37(6): 1183-1189

周涛, 蒋壮, 耿雷. 2019. 大气氧化态活性氮循环与稳定同位素过程: 问题与展望. 地球科学进展, 34(9): 922-935

朱建明, 谭德灿, 王静, 曾理. 2015. 铈同位素地球化学研究进展与应用. 地学前缘, 22(5): 102-114

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 肖保华)

• 亮点速读 •

中科院地化所: 辉钼矿 Re-Os 同位素定年分析方法取得重要进展

精确厘定金属矿床的成矿时代对揭示成矿动力学背景, 探讨成矿物质、成矿流体来源和建立切合实际的矿床成因模式具有重要意义。矿石矿物或金属矿物的 Re-Os 同位素体系是金属矿床直接定年和示踪的重要手段, 辉钼矿含有较高的 Re 含量 (ppm 级别) 且基本不含普通 Os, 是最理想的定年对象。目前常用的辉钼矿 Re-Os 同位素分析方法是卡洛斯管密闭酸溶法, 该方法具有空白低的优点, 但流程相对复杂且卡洛斯管有发生爆炸的危险, 需要专业人士操作, 同时分析成本较高。

传统的碱熔法具有较高的过程空白和复杂的操作流程而很少使用。该方法首先称量合适的 Re 和 Os 稀释剂置于 35 mL 锆坩埚中, 在电热板上 50 °C 蒸干。将辉钼矿样品、1 g 的 NaOH、1 mL 水加入坩埚, 在电热板上蒸干。然后加入 3.3 g 的 NaOH, 在马弗炉中加热到 350 °C, 在 1 h 的熔融过程, 每 20 min 将坩埚取出一次, 摇匀, 且进行两次升温, 增量为 25 °C, 达到 400 °C。待熔融结束坩埚冷却后, 加入 4 g 的 Na₂O₂, 加热至 550 °C, 在 1 h 的熔融过程, 需升温两次, 每次升高 25 °C, 直至 600 °C。后经 Os 蒸馏和 Re 的阴离子交换, 将两者分离, 用 NTIMS 进行同位

素组成测定。该方法自 20 世纪 90 年代建立以来, 由于碱熔过程相对复杂, 并没有得到推广使用。

近期中科院地化所黄小文研究员课题组对传统的碱熔法进行了改进。他们采用 NaOH 一步溶样, 省去了 Na₂O₂, 用 1 mL 50% NaOH 熔融 20~50 mg 辉钼矿; 采用逆向思维将食用面粉作为还原剂首次引入 Re-Os 同位素分析, 而不采用 Na₂O₂ 作为氧化剂, 实现了样品和稀释剂的同位素平衡; 采用离心管内阴离子交换树脂动力吸附 Re 替代交换柱, 节约了树脂, 避免了交叉污染 (图 1)。



图 1 成果以 JAAS 封面文章发表

改进的方法较传统的碱熔法使用较少的试剂而降低了流程空白, Os 的流程空白大约为 2 pg, 明显低于传统碱熔法 (10~30 pg), 与 Carius 管法和高压灰化法接近 (0.7~5 pg)。Re 的空白为 62 pg, 略低于传统碱熔法 (100~700 pg), 高于 Carius 管法和高压灰化法 (2~20 pg), 但该空白水平对于 ppm 级别 Re 的辉钼矿来说可忽略不计。利用该方法对辉钼矿标样 JDC 进行了多次分析, 获得了与推荐值一致的年龄结果, 从而验证了该方法的可靠性。改进的方法简化了流程、节约了溶样时间 (~2 h), 适合大批量辉钼矿样品的快速分析。另外采用食用面粉为还原剂, 易获取、成本低, 相对于使用 Na₂O₂ 作为氧化剂而更安全、绿色。

上述成果以封面文章形式发表在国际著名分析期刊 *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 上 (图 1)。该研究得到中科院战略先导 B 项目 (XDB18000000) 和中科院人才引进计划项目 (Y9CJ034000) 的资助。

[原文: Huang X, Qi L, Gao J, Hu J, Huang Y. 2021. Re-Os dating of molybdenite via improved alkaline fusion. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 36, 64-69]

(黄小文 供稿)

特约主题信息

【编者按】从上世纪 80 年代起,我会就形成了依靠专业委员会及各学科专家,每十年对所属学科领域发展动向进行学术性回顾的传统。四十年来这一传统的坚持及发扬,对于帮助广大科技人员了解各分支学科研究进展、展望发展趋势和推进各学科领域发展起到了重要作用。这不仅是科学发展史研究的一个重要组成部分,也是学术团体的重要责任和义务。自我会成立至今,已相继编辑出版了 4 部有关学科十年进展的专著,三百余万字。进入 21 世纪以来,我国在矿物学、岩石学、地球化学、沉积学及其相关领域的研究都已取得长足的进展,在一些领域还有重大突破。对这些进展及时进行总结,无疑将对学科发展有着十分重要的意义。2019 年 4 月,我会第九届理事会第五次常务理事(扩大)会议讨论决定,以专业委员会为基础,启动《2011-2020 中国矿物学、岩石学、地球化学研究进展与展望》(暂定)文稿的编撰工作。接受写作任务的专业委员会和有关专家及科技人员积极努力、相互沟通,坚持不懈、克服困难,相继提交了文稿。经专家评审,这些文稿将陆续在会刊《矿物岩石地球化学通报》上刊出。我们可以期待,将向广大会员读者奉献一册高质量的新世纪第二个十年矿物学、岩石学与地球化学进展综述结集。它将与前四册十年进展文集一起,构成迈向中华民族伟大复兴及迎接两个百年的征程上学科建设的一片基石。

本期刊发环境地质化学专业委员会、海洋地球化学专业委员会、非金属矿物资源高效利用专业委员会和新矿物专业委员会关于本学科领域近十年的主要研究进展文章,以飨读者。

特约作者简介



冯新斌,1968 年 2 月生,中国科学院地球化学研究所所长,研究员、博导。环境地球化学国家重点实验室主任,国家自然科学基金委杰出青年基金获得者,创新群体首席科学家,中组部首批“万人计划”入选者,曾任国家“973”项目首席科学家。中国矿物岩石地球化学学会秘书长、环境地球化学专业委员会主任委员,中国环境学会重金属污染防治专业委员会副主任;《Journal of Geochemical Exploration》《Science of the Total Environment》副主编,《Environmental Science and Technology》编委,第九届汞全球污染物、第十七届环境中重金属国际学术大会主席,国际医学地质学会理事和中国-爱尔兰分会主席。主要从事环境中汞、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。发表论文 500 余篇,其

中 SCI 收录 330 余篇,专著 3 部,主持完成国家级项目 40 余项。曾获全国优秀科技工作者、中科院王宽诚西部学者突出贡献、侯德封奖等荣誉称号 20 余项。主要学术成果包括:(1)在国内率先开展大气汞的区域分布特征和长距离传输规律研究,建立自然源排汞估算模型,获得我国自然源排汞清单,创建了背景区域大气汞观测网,揭示我国区域大气汞质量平衡;建立全球森林植被吸收大气汞清单,发现森林生态系统是大气重要汞汇的新认识;(2)开发环境样品不同形态汞同位素分析方法,创建了不同排放源的汞同位素“指纹”谱,开展了汞在大气和陆地生态系统生物地球化学循环过程汞同位素分馏特征研究;(3)揭示水稻富集甲基汞的过程和机制,证实食用稻米是我国内陆人群甲基汞暴露的主要途径,阐明了水稻富集甲基汞的过程,评估了我国人群食用稻米甲基汞暴露的健康风险;(4)建立了汞矿区污染土壤修复技术体系,探索出了以“风险管控”(“农艺调控+X”)技术模式为核心思路的创新模式

III
和技术路径,创新性设计提出的“风险管控”三步曲(①稻改旱;②单季种植改多季轮种低汞积累高经济作物;③休耕期无土栽培菌类),理论结合实际指导土壤污染防治攻坚战取得重大突破。该成果发展了汞生物地球化学研究方法和理论,为我国汞污染防控和水俣公约履约提供了重要科技支撑。



董发勤,1963年生,西南科技大学校长,教授,博导。国际应用矿物学委员会副主席、主席(10th、11th ICAM),中国非金属矿工业协会副理事长,中国矿物岩石地球化学学会非金属矿物资源高效利用

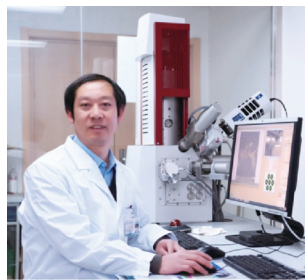
专业委员会主任,国家环境科学与工程教指委委员。多次发起矿物资源与循环利用等国内外学术会议并担任主席和副主席。负责完成国家重点基金项目近20项。入选国家“百千万人才工程”和四川省领军人物;曾获全国建材系统先进教育工作者、四川省劳动模范和学术与技术带头人等荣誉称号。获国家优秀教学二等奖,省部级一、二、三等成果奖近20项,授权发明专利40余项,发表论文200余篇(SCI等检索80余篇),主编专著、教材7部,中外论文集6部。在国内最先提出矿物材料学科思想和矿物超细效应概念,建立了应用矿物学教材体系。对生态功能基元材料与复合研发进行了跨学科的实践并产生了较大的社会效益和经济效益。率先在国内开展纤维水镁石材料、核废物环境安全研究并得到应用;填补了矿物粉尘、微生物-矿物-核素相互作用研究的空白。从矿物-材料-生态环境-健康合一的新理念开创环境协调、矿物资源循环利用的新方向。



石学法,1965年生,博士、研究员,自然资源部第一海洋研究所海洋地质室主任、自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室主任、

青岛海洋试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室主任、中国大洋样品馆馆长;中国矿物岩石地球化学学会常务理事、海洋地球化学专业委员会主任,中国海洋学会、中国海洋湖沼学会、中国第四纪

研究会理事。主要从事海洋沉积和海底成矿作用研究。发表论文400余篇、专著3部,主持完成国家级项目30余项,担任多个航次首席科学家。先后获省部级科技奖励10余项,获全国优秀科技工作者、国家百千万人才工程、泰山学者攀登计划等荣誉称号10余项。主要学术成果包括:(1)对中国海及亚洲大陆边缘沉积地质学开展了系统研究,发起实施了“亚洲大陆边缘源-汇过程与陆海相互作用”国际合作项目,主编了多种比例尺沉积物类型图,初步阐述了亚洲大陆边缘沉积物“源-汇”过程和机制;(2)在国内率先开展了深海稀土资源调查研究,在全球划分出4个深海富稀土成矿带,首次在中印度洋海盆和东南太平洋发现大面积富稀土沉积,评估了全球深海稀土资源潜力;(3)领导团队在南大西洋开展了热液硫化物调查研究,预测发现了南大西洋中脊大范围热液成矿区,阐述了南大西洋中脊热液硫化物分布规律和成矿机理。



李国武,1964年生,教授,博士生导师,中国地质大学(北京)科学研究所X射线衍射晶体结构实验室主任。长期从事矿物X射线衍射实验及矿物晶体结构与

晶体化学研究,在新矿物发现及矿物晶体结构与晶体化学研究领域做出了卓越贡献,获得了一系列的重大原创性科学新发现,目前作为主要发现人已发现23种新矿物并被国际矿物学协会新矿物命名及分类委员会批准,是我国现今发现新矿物最多的学者之一。其中作为第一发现人发现的新矿物——碲钨矿被国际矿物学协会评为“2019年度矿物”。首次在世界上发现钨青铜型结构的天然矿物,同时发现了多种罕见矿物新结构及晶体化学新现象,首次发现了层状硅酸盐矿物中的结构新类型,首次发现碲钨矿中的钨青铜型含碲衍生新结构。主持或主研国家级科研项目十余项,主持完成的国家自然科学基金项目成果“我国烧绿石超族新矿物研究”被选为我国“2013年十大地质科技进展”,参与发现的新矿物汉江石被选为我国“2010年十大地质科技进展”。曾获省部级科技成果奖多次,发表论文130余篇。