

# 土壤中非传统稳定同位素研究进展

黄方,南晓云

(中国科学院壳幔物质与环境重点实验室,中国科学技术大学地球和空间科学学院,安徽合肥 230026)

**摘要:**过去十几年来,非传统稳定同位素在地球表生环境中的应用得到广泛关注.土壤处于地球表层特殊的空间位置,与其他各圈层不间断地进行物质和能量交换.结合已有的相关研究,本文对非传统稳定同位素在土壤中的分馏行为和重要应用潜力进行了论述,重点以 Mg, Fe, Si 和 Hg 等元素同位素为代表,从风化和成土过程、营养元素在植物-土壤之间的循环及重金属污染三个方向阐述土壤基础研究存在的重要科学问题.简要总结了近几年的研究现状,指出目前土壤中非传统稳定同位素值得深入研究的方向.非传统稳定同位素在土壤研究中的应用,是将稳定同位素地球化学与土壤学、环境生态学等学科交叉与融合的典型范例,是土壤学科发展的一个重要趋势.

**关键词:**土壤;非传统稳定同位素;同位素分馏;风化-成土过程;植物;重金属污染

**中图分类号:**P597+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2015.02.001

**引用格式:** Huang Fang, Nan Xiaoyun. Advance in applications of non-traditional stable isotopes in soil studies [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(2): 87-100.

黄方,南晓云. 土壤中非传统稳定同位素研究进展[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(2): 87-100.

特  
约  
评  
述

## Advance in applications of non-traditional stable isotopes in soil studies

HUANG Fang, NAN Xiaoyun

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Non-traditional stable isotopes have been widely applied to the studies on the Earth's surface environment during the last ten years. In the critical zone, soils continuously exchange materials and energy with the atmosphere and lithosphere with the aid of water and biota. A brief review was presented of the fractionation and potential applications of non-traditional stable isotope in soil studies. Taking Mg, Fe, Si and Hg isotope systematics as examples, a few important scientific problems of soil research were discussed, including weathering and pedogenesis, the cycle of nutrient elements between plants and soils, and heavy metal pollution. The current progresses of non-traditional stable isotopes in soil research was

**收稿日期:**2014-11-18; **修回日期:**2015-01-28

**基金项目:**国家自然科学基金(41173031), 国家杰出青年科学基金(41325011)资助.

**作者简介:**黄方(通讯作者),中国科学技术大学教授,国家杰出青年科学基金获得者,中国科学院“百人计划”和中组部首批“青年千人计划”入选者. 2007年获得伊利诺伊大学香槟分校博士学位. 主要从事土壤地球化学、实验岩石学、铀系不平衡和非传统稳定同位素地球化学研究. 在微量元素在矿物-熔体间分配系数的实验测定、俯冲带岩浆作用的过程和时间尺度和稳定同位素在高温下的分馏机制等方面取得一系列原创成果. 近几年在 Nature, Earth and Planetary Science Letters, Geochimica et Cosmochimica Acta, Geology, Chemical Geology 等国内外一流期刊上发表第一作者文章 10 余篇. 2012 年获第 14 届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖和“孙贤鉢”奖, 2013 年获第 13 届中国青年科技奖. E-mail: fhuang@ustc.edu.cn



briefly reviewed and future directions in this field were outlined. The application of non-traditional stable isotopes in soil is a nice example of the multi-disciplinary studies combining stable isotope geochemistry, soil science, and environmental ecology.

**Key words:** soil; non-traditional stable isotope; isotopic fractionation; weathering and pedogenesis; plant; heavy metal pollution

## 0 引言

土壤是地球的皮肤,是人类和其他生物赖以生存的基石<sup>[1]</sup>.作为地球各圈层的连接界面,土壤圈是最活跃、最富生命力的圈层之一,对人类生存和环境演化具有重要影响.土壤的形成是地球表面周而复始的地质大循环和大气-生物-土壤体系间生物小循环共同作用的结果.成土过程主要受到母质、气候、生物、地形和时间等因素的影响.近半个世纪以来,随着快速工业化、城市化以及全球气候变化,土壤酸化、沙化、盐渍化、重金属污染等一系列土壤问题日益凸显,威胁人类健康及生态安全.因此,保护土壤是当前土壤研究的重中之重,而理解土壤演化的控制机制和过程是一项重要的科学挑战,是土壤保护的先决条件.在这一领域,稳定同位素地球化学有着广泛的应用前景.

非传统稳定同位素地球化学是近十几年建立并迅速蓬勃发展起来的一个新的分支学科<sup>[2]</sup>.由于早期实验技术和分析方法的限制,人们只能精确测量 C, H, O, N 和 S 等几个轻元素的同位素组成.到 20 世纪末期,随着同位素质谱技术的革命性发展,尤其是多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的应用,使得更多的元素同位素得以被精确地测定,例如 Mg, Ca, Fe, Si 和 Hg 等,这些统称为“非传统稳定同位素”<sup>[3]</sup>.非传统稳定同位素为研究土壤过程提供了一个新的研究手段<sup>[4]</sup>.在从高温岩浆作用到表生环境各种复杂的生物化学作用等领域得到了广泛的应用.相关研究表明,非传统稳定同位素在土壤参与的一系列复杂过程中会发生重要的同位素分馏<sup>[5-11]</sup>,这为土壤生物地球化学过程的研究提供了一个全新视角.本文以 Mg, Fe, Si 和 Hg 同位素为例,从风化和成土过程、营养元素在植物-土壤之间的循环以及土壤的重金属污染三个方面,阐述土壤研究中的一些重要科学问题.

首先,了解地质历史时期风化成土过程是研究土壤发生学的基础,还能够从时间和空间上提供土壤形成和演化、土壤性质等一些重要信息. Mg 是流

体活动元素,地表风化作用可以产生较大 Mg 同位素分馏,一般会导致轻 Mg 同位素随流体迁移而重 Mg 同位素残留在风化产物中<sup>[7,12-16]</sup>;变价元素 Fe 在土壤结构中扮演着重要角色,氧化还原性土壤的 Fe 同位素分馏行为可以反映土壤理化性质的变化<sup>[11,17-19]</sup>.因此这两种元素的同位素组成变化可用来示踪风化成土过程中土壤与流体相间的元素运移.

其次,作为植物营养的重要来源,土壤通过植物根系与植物之间不断地进行营养元素的循环.植物-土壤间营养元素迁移的研究是植物营养学的重要组成部分,也是地球表生环境中元素地球化学循环的一部分.例如, Si 是植物生长需要的营养元素,但是目前对土壤中生物利用性 Si 的研究很少.事实上,植物对土壤中溶解态 Si 的吸收、运移和以植硅体形式沉淀到土壤的过程中都会产生 Si 同位素分馏,因此 Si 同位素在植物-土壤间 Si 循环和陆地生态系统 Si 同位素平衡的研究中具有重要意义<sup>[20-22]</sup>.

最后,土壤重金属污染已成为世界各国广泛关注的问题.随着现代工业和农业的发展,含有重金属的污染物通过各种途径进入土壤,不仅降低了土壤的质地,还影响了农作物生产和品质以及大气和水环境质量,最终危害人体健康. Hg 作为全球性污染物,可用来示踪土壤中汞污染来源,指示环境中汞的生物地球化学过程<sup>[9,23-24]</sup>.

本文着重介绍土壤环境中同位素的分馏行为、机制研究和应用潜力,以期对土壤的重要过程有更全面深入的认识.

## 1 分析方法

精确地测定土壤的非传统稳定同位素组成是研究土壤问题的先决条件.随着分析技术的突飞猛进,尤其是 MC-ICP-MS 的应用, Mg, Fe, Si 和 Hg 等非传统稳定同位素的分析方法不断得到改善和突破.精度和准确度的提高利于有效识别地质样品中同位素组成的微小变化,使得这些元素的同位素数据在土壤的研究中得到广泛应用.一套完整的同位素组

成测定流程包括化学分离和质谱分析,二者均能影响同位素测量结果,因此需要尽量避免或精确校正化学流程和仪器造成的分馏。

### 1.1 Mg 同位素

Mg 有 3 种稳定同位素:<sup>24</sup>Mg (相对丰度 78.99%),<sup>25</sup>Mg (10.00%) 和 <sup>26</sup>Mg (11.01%)。精确的 Mg 同位素分析方法到 21 世纪初才得以建立。早期 Mg 同位素组成的分析使用热电离质谱 (TIMS)<sup>[25-26]</sup>, 这种分析方法精度很低 (约 0.1%~0.5%), 因此未能发现地球上明显的 Mg 同位素分馏。随着 MC-ICP-MS 技术的发展, Mg 同位素测量精度提高了一个数量级, 由此揭示了地质样品中存在显著的 Mg 同位素分馏<sup>[27-32]</sup>。Mg 同位素结果的准确性受到仪器分馏的影响。由于 Mg 只有 3 个稳定同位素, 因此不能用双稀释剂法校正仪器分馏。在 MC-ICP-MS 分析 Mg 同位素组成的过程中, 通常采用“样品-标样”间插法进行校正。鉴于基质元素的存在会影响 Mg 同位素的测量结果<sup>[27]</sup>, 需要利用阳离子交换柱进行 Mg 的化学提纯, 并保证 Mg 的纯度接近 100%。由于树脂柱分离 Mg 的过程中会产生明显的 Mg 同位素分馏<sup>[28-29]</sup>, 要求 Mg 的化学分离回收率接近 100%。

Mg 同位素结果表示为  $\delta^x \text{Mg}/\text{‰} = [({}^x \text{Mg}/{}^{24} \text{Mg})_{\text{样品}} / ({}^x \text{Mg}/{}^{24} \text{Mg})_{\text{DSM3}} - 1] \times 1000$ ,  $x$  为 25 或 26, 标样 DSM-3 来自以色列死海镁业公司<sup>[33]</sup>。目前  $\delta^{26} \text{Mg}$  的测量精度可高达 0.05‰ (2SD)<sup>[32]</sup>。

### 1.2 Fe 同位素

自然界中 Fe 有 <sup>54</sup>Fe (相对丰度 5.84%), <sup>56</sup>Fe (91.76%), <sup>57</sup>Fe (2.12%) 和 <sup>58</sup>Fe (0.28%) 4 个稳定同位素。Fe 同位素测量最早采用 TIMS 法<sup>[34]</sup>, 但是其较大的分析误差, 因此无法有效识别地质样品中的 Fe 同位素分馏。20 世纪末, 双稀释剂-TIMS 法的建立, 将 Fe 同位素分析精度提升至 0.5‰ ( $\delta^{56} \text{Fe}$ , 2SD)<sup>[35]</sup>。直到 MC-ICP-MS 的出现, Fe 同位素分析技术迎来了革命性的进展<sup>[36-44]</sup>。与 Mg 类似, Fe 同位素测量过程中需采用“样品-标样”间插法校正仪器自身的分馏<sup>[38-40]</sup>, 利用阴离子交换树脂去除杂质干扰和保证接近 100% 的回收率。Fe 有 4 个稳定同位素, 因此也可采用添加双稀释剂法提升长期测量精度<sup>[42]</sup>。

Fe 同位素结果通常相对于国际标样 IRMM014 来表示:  $\delta^x \text{Fe}_{\text{IRMM014}}/\text{‰} = [({}^x \text{Fe}/{}^{54} \text{Fe})_{\text{样品}} / ({}^x \text{Fe}/{}^{54} \text{Fe})_{\text{IRMM014}} - 1] \times 1000$ ,  $x$  为 56 或 57。目前  $\delta^{56} \text{Fe}$

的组成测量精度已提高到 0.03‰ (2SD)<sup>[40,44]</sup>。

### 1.3 Si 同位素

Si 同位素比值的测定最早开始于 1953 年<sup>[45]</sup>。随后的研究中曾采用气体源质谱<sup>[46]</sup> 和离子探针<sup>[47]</sup>, 但都有一定的局限性。MC-ICP-MS 出现后, 避免了 SiF<sub>4</sub> 的产生, 并将精度提升至 0.07‰~0.5‰ ( $\delta^{30} \text{Si}$ , 2SD)<sup>[48-53]</sup>。该方法需要注意一些重要的技术细节: ①使用高温碱融法来消解样品, 避免使用 HF; ②<sup>30</sup>Si 受到多原子干扰<sup>[50,52-53]</sup>, 因此需要在高分辨率下测定; ③某些情况下, 硫酸盐、溶解性有机物等杂质可能对 Si 同位素组成的测定产生非质谱基质效应的影响<sup>[54]</sup>。

Si 同位素结果表示为  $\delta^x \text{Si}/\text{‰} = [({}^x \text{Si}/{}^{28} \text{Si})_{\text{样品}} / ({}^x \text{Si}/{}^{28} \text{Si})_{\text{NBS-28}} - 1] \times 1000$ ,  $x$  为 29 或 30。国际常用标样为 NIST SRM-8546 (NBS-28)。

### 1.4 Hg 同位素

Hg 有 7 个稳定同位素 (196, 198, 199, 200, 201, 202 和 204)。Hg 同位素分析方法的研究始于上世纪初, 之后人们尝试用不同的方法测定 Hg 同位素组成<sup>[55]</sup>。由于自然界 Hg 含量很低, 因此其分析精度也很差。直到 MC-ICP-MS 的出现, 才能够精确地确定自然界中 Hg 同位素比值。Lauretta<sup>[56]</sup> 等于 2001 年首次利用 MC-ICP-MS 得到高精度的陨石 Hg 同位素组成。之后的学者不断优化 Hg 的质谱分析技术, 采用连续流进样系统, 极大地减少了直接高温加热产生 Hg<sup>0</sup> 所带来的不确定性; 将 Hg<sup>0</sup> 直接引入等离子体源, 能够降低同位素干扰和基体效应<sup>[55,57-59]</sup>。

Hg 同位素组成结果表示为  $\delta^x \text{Hg}/\text{‰} = [({}^x \text{Hg}/{}^{198} \text{Hg})_{\text{样品}} / ({}^x \text{Hg}/{}^{198} \text{Hg})_{\text{SRMM 3133}} - 1] \times 1000$ ,  $x$  为 199, 200, 201 或 202。目前,  $\delta^{202} \text{Hg}$  的长期测量精度优于 0.06‰ (2SD)<sup>[59]</sup>。

## 2 风化和成土过程: Mg, Fe 同位素

了解土壤在时间和空间上的发生过程是当今土壤学面临的重大科学挑战之一。土壤是地球表面岩石风化、搬运、再沉积体在地表环境下形成的疏松物质, 成土过程主要经历了岩石-母质-土壤的演化阶段, 并包含一系列物理、化学和生物作用过程。风化作用是将土壤圈与大气圈、水圈、岩石圈和生物圈紧密联系的重要地质过程, 例如, 地壳硅酸盐岩石的风化程度能直接影响碳酸岩的沉积速率和大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度<sup>[60]</sup>。风化过程还影响地表环境的变更, 是控

制水-岩相互作用及风化产物中元素的迁移和同位素分馏的重要因素. 因此, 土壤中同位素组成的变化可以反映土壤风化和成土过程, 示踪大陆地壳的演化. 本文根据具有主要代表性的 Mg, Fe 同位素的研究现状, 对风化作用和成土过程中的非传统稳定同位素分馏进行简要论述.

## 2.1 Mg 同位素

Mg 是重要的造岩元素, 广泛分布于地球各个储库. 一般认为高温过程(如部分熔融、岩浆结晶分异等)中 Mg 同位素组成在目前的测量精度下不发生显著分馏. 地幔 Mg 同位素组成约  $-0.25\text{‰}$  ( $\delta^{26}\text{Mg}$ )<sup>[61]</sup>, 橄榄石和玄武岩与地幔组成基本一致, 花岗岩 Mg 同位素组成范围相对较大<sup>[30-31, 61-66]</sup>. 相比较而言, 硅酸质沉积岩、黄土和土壤的 Mg 同位素分馏较为显著, 且整体上富集重同位素<sup>[14, 62, 67-69]</sup>; 现代海水具有均一的 Mg 同位素组成 ( $\delta^{26}\text{Mg}$  为  $-0.83\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ )<sup>[28, 61-62, 70]</sup>, 河水 Mg 同位素组成变化较大且相对偏轻<sup>[12-13, 62, 67-69, 71]</sup> (图 1).

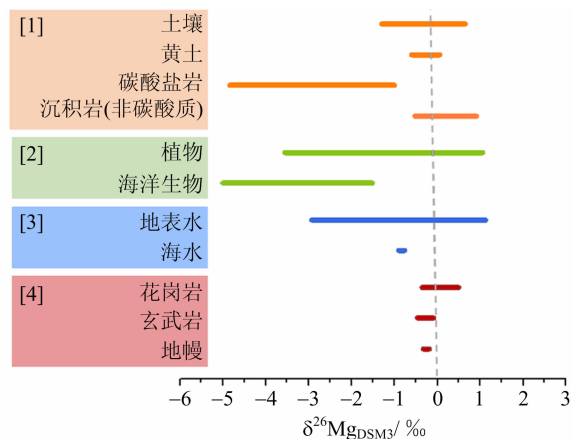


图 1 不同地质储库的 Mg 同位素组成

Fig. 1 Mg isotopic compositions ( $\delta^{26}\text{Mg}$ ) in major terrestrial reservoirs

Mg 是流体活动性元素, 含 Mg 矿物(如橄榄石、辉石、角闪石等)在地表风化过程分解, 发生水岩交换作用, 形成粘土等次生矿物, 从而导致显著的 Mg 同位素分馏: 重 Mg 同位素相对富集于风化残留物, 而轻 Mg 同位素优先进入水体<sup>[7, 10, 12, 14-16, 67-68, 72]</sup>. 目前主要通过风化层-河水体系和土壤风化剖面两种模式来探究风化过程中 Mg 同位素的变化行为. 现有研究表明, 低温水岩交换作用使得大部分河水的 Mg 同位素组成轻于流域大陆岩石和土壤, 而流经硅酸岩的水体 Mg 同位素组成要重于流经碳酸盐岩流域的水体<sup>[67-68, 73]</sup>. 风化过程

Mg 同位素的分馏行为解释了河水中的 Mg 同位素为什么偏轻而且变化范围较大, 也解释了为什么硅酸盐沉积岩和土壤的 Mg 同位素重于地幔而轻于河水 ( $\delta^{26}\text{Mg} = -1.09\text{‰}$ )<sup>[13]</sup>.

风化剖面能够直接反映不同气候、岩性条件下土壤物理性质的变化和矿物组合的改变等对元素迁移转化和同位素组成变化的影响. 研究表明, Mg 同位素分馏程度随风化强度的增加而增加<sup>[7, 14]</sup>. Teng 等<sup>[14]</sup>对一套辉绿岩风化壳的 Mg 同位素组成进行系统研究, 发现剖面自下而上,  $\delta^{26}\text{Mg}$  变化为  $-0.30\text{‰}$  (接近母岩值) 至  $+0.65\text{‰}$ . 风化过程中土壤 Mg 同位素分馏过程相对复杂, 目前 Mg 同位素分馏程度及其产生机制仍存在争议. 次生矿物形成会使黏土矿物和土壤相对母岩富集重 Mg 同位素, 其原因可能是重 Mg 同位素优先进入次生矿物晶格中或者吸附到矿物表面<sup>[7, 12, 14-15, 68, 70, 74]</sup>. 土壤固相 Mg 主要包括进入黏土矿物晶格的“结构”Mg 和吸附到次生矿物表面的“交换态”Mg. Pogge von Strandmann 等<sup>[7]</sup>和 Huang 等<sup>[74]</sup>认为形成“结构”Mg 不会造成明显分馏, 次生矿物的重 Mg 同位素组成是由于表面优先吸附重的“交换态”Mg 同位素. 与此相反, Opfergelt 等<sup>[15]</sup>和 Wimpenny 等<sup>[10]</sup>认为吸附本身不发生分馏, 因“交换态”Mg 与土壤溶液 Mg 同位素组成相对次生矿物较轻, 导致吸附态的次生矿物同位素组成发生变化. 另外, 植物根部优先吸收土壤溶液中重的 Mg 同位素<sup>[72, 75]</sup>.

Mg 同位素可以很好地示踪大陆风化过程, 指示土壤剖面 Mg 的迁移转化过程. 因为土壤的成因如此复杂, 土壤中 Mg 同位素组成变化还需要进一步测定. 目前关于 Mg 同位素分馏的产生原因主要有进入次生矿物晶格、吸附、淋滤和 Mg 的生物循环等, 这些仍是讨论的热点. 为了更好地理解风化和成土过程中土壤 Mg 同位素的变化机制, 今后还有很多工作需要进一步探究. 例如实验和理论计算相结合研究 Mg 同位素在矿物和矿物之间以及矿物和流体之间的分馏系数, 测定土壤不同形态的镁以及孔隙水的同位素组成, 风化过程对 Mg 同位素的分馏等.

## 2.2 Fe 同位素

铁是地球上丰度最高的变价金属元素, 广泛分布于地球各储库并参与各种生物化学过程. 高精度的同位素数据使得 Fe 同位素广泛应用于研究古环境演化等地质过程, 并在示踪成矿作用, 岩石圈与生

物圈、水圈的演化和相互作用等方面具有重要潜力<sup>[5,76-82]</sup>。

铁在土壤结构中扮演重要角色,土壤中Fe的迁移和转化是土壤形成和分类的关键过程<sup>[17]</sup>。在成土过程中,母岩如玄武岩和碎屑沉积物的Fe同位素组成比较均一, $\delta^{56}\text{Fe}=0.0\pm 0.3\text{‰}$ <sup>[5,83]</sup>。大量研究表明,土壤中存在Fe同位素组成的系统性变化( $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化为 $-0.62\text{‰}\sim 0.72\text{‰}$ )<sup>[5,11,17-19,78,84-87]</sup>,说明成土过程发生了Fe同位素分馏。例如,Thompson等<sup>[11]</sup>测量了夏威夷不同剖面一系列降水量不同的玄武岩风化土壤表面(10~20 cm)和地下(50~70 cm)的Fe同位素组成,发现风化过程中土壤相对富集重Fe同位素,且随着降水量增加,Fe同位素变重( $\delta^{56}\text{Fe}=0.16\text{‰}\sim 0.44\text{‰}$ )。这主要是因为,在风化过程中,土壤原生矿物在配位基或还原菌作用下部分溶解并释放至流体,轻Fe同位素更易进入流体,而残留物富集重的Fe同位素,导致Fe同位素发生分馏<sup>[79,88-89]</sup>。这与含铁矿物溶解的实验结果相一致<sup>[35,85]</sup>。

在土壤风化过程中,铁主要涉及溶解-沉淀、氧化还原、吸附和生物作用等过程,其分馏机制较为复杂。风化作用下,不同土壤中全Fe同位素分馏 $\delta^{57}\text{Fe}$ 可高达 $1.5\text{‰}$ <sup>[79]</sup>。前人研究发现:①质子控制(酸)的溶解过程不产生Fe同位素分馏,而配位体控制或还原菌参与的溶解均优先释放轻Fe同位素;②无价态变化的沉淀过程中优先沉淀轻Fe同位素;③重Fe同位素优先在高价态中富集,例如非生物条件下水溶性 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 氧化成针铁矿过程 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化近 $1.0\text{‰}$ <sup>[90]</sup>;④Balistieri等<sup>[91]</sup>认为 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 类似,在无定形的氢氧化铁表面吸附时优先富集重同位素;⑤生物过程也是土壤中影响Fe同位素分馏的重要因素,如土壤中的细菌参与的 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 的异化还原、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 的生物氧化过程<sup>[92-93]</sup>、植物根部的吸收<sup>[94]</sup>等都会造成明显的Fe同位素分馏。在氧化还原型土壤中,Fe同位素分馏较大,但是在亚马逊的红土中分馏不明显,表明氧化还原作用是控制Fe同位素分馏的主要因素之一<sup>[17,19]</sup>。实验和理论研究表明,土壤中移动态Fe一般富集轻同位素组成<sup>[17]</sup>。

图2是土壤中Fe所参与的不同生物化学过程及表生环境不同储库Fe同位素组成情况<sup>[5,11,17-19,95-99]</sup>。Fe同位素组成的变化为研究Fe在土壤中涉及铁的迁移行为及Fe的生物地球化学循环提供了新的视角。目前对土壤中Fe同位素组成

的变化与Fe元素迁移之间的关系仍不很清楚,氧化还原、溶解沉淀、土壤吸附和生物作用等过程都可以导致Fe同位素的分馏,因此控制Fe同位素分馏的主要机制和影响因素仍需要进一步研究。此外,Fe同位素结合一些环境学、土壤学等特征可以区分土壤演化过程不同的变化机制。

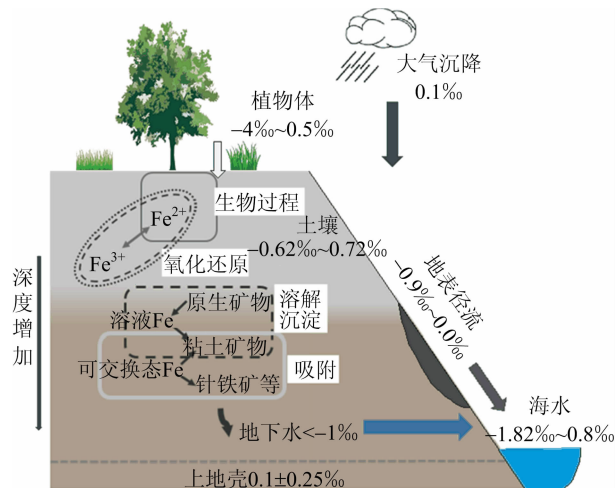


图2 土壤中Fe循环过程及表生环境不同储库铁同位素组成

Fig. 2 Fe cycling in the soils and Fe isotopic composition ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ) in surface environment

### 3 营养元素在植物-土壤之间的循环: Si同位素

土壤提供了陆地生物所必需的重要营养物质,是陆地生态系统中物质和能量交换的重要场所。植物从土壤中吸收Mg、Ca、Fe和Si等营养元素的过程中会发生同位素分馏。实验结果和理论计算都表明,植物根部从土壤中吸收重的水合态镁同位素<sup>[100-101]</sup>,钙则相反<sup>[102-103]</sup>。溶解性的硅能够促进植物生长发育、抵抗病菌入侵,是植物可吸收利用的重要营养物质,硅对植物的有益作用日益明显<sup>[104]</sup>。植物根部吸收土壤中硅的过程会发生Si同位素分馏<sup>[46]</sup>在很早之前就已报道。植物在陆地上分布广泛,对于土壤中硅的吸取、运移和沉淀作用对大陆Si同位素平衡和Si循环有举足轻重的影响<sup>[105-111]</sup>,因此,本文仅就Si同位素在植物-土壤循环过程中的研究现状及其分馏机制作以总结。

硅在地壳中含量约为 $28.8\%$ <sup>[112]</sup>,仅次于氧。构成地壳的岩石大部分是硅酸盐矿物,几乎所有成土母质都含有硅,因此它是大多数土壤的基本成分<sup>[113]</sup>。土壤中硅的循环比较复杂,其赋存状态主要

包括:硅酸盐矿物(包括源自母质的原生矿物和成土过程形成的次生矿物)、生物沉淀(主要包括植物、微生物或原生动动物形成的生物沉淀)和溶解态硅。溶解态硅的丢失途径包括:形成次生矿物、植物提取、吸附和脱硅作用丢失。近年来学者们开展了大量的 Si 稳定同位素研究,基本得到了表生环境各个主要储库的 Si 同位素组成,并利用地表风化和生物过程中 Si 同位素的分馏行为研究硅的生物地球化学循环。土壤中硅储库、转化和土壤参与的各个过程中 Si 同位素组成见图 3。大陆风化作用导致含硅岩石、土壤和生物残体中硅部分溶解于水而流失,并随地表径流进入海洋中,构成地球表层硅循环。已有研究数据显示,溶解态 Si 相对富集重 Si 同位素<sup>[20,108,110,114-120]</sup>,而固态 Si 相对偏轻<sup>[46,79,111,121-123]</sup>。

陆地植物主要以溶解态的单硅酸( $H_4SiO_4$ )通过主动和被动形式吸收土壤中的营养元素硅<sup>[124]</sup>,并以溶解态硅运输至各组织器官,最后植物残体通过无定形硅( $SiO_2 \cdot nH_2O$ )沉淀的形式返回土壤,如植物化石<sup>[125]</sup>。目前植物-土壤体系中 Si 同位素的研究包括植物吸收土壤中溶解态硅时 Si 同位素的分馏,以及植物-土壤内循环 Si 同位素组成的变化对表生环境地球化学过程的制约。植物吸收硅时,植物-溶液之间会发生显著的 Si 同位素分馏,并且不同类型的植物间 Si 同位素分馏程度不同,对高等植物的实验室培养结果显示,植物优先吸收溶液中轻的 Si 同位素<sup>[21,107,109,116,119,126-129]</sup>。Ding 等<sup>[127]</sup>发现,实验室水稻在生长过程中,营养液中 Si 同位素逐渐变重( $> 1.4\text{‰}$ ), $\delta^{30}Si_{\text{植物-溶液}}$ 持续在  $-1.7\text{‰} \sim -$

$0.5\text{‰}$ 之间变化,并且符合平衡分馏模型。Opfergelt 等<sup>[128]</sup>在香蕉幼苗的水培试验中也发现植株与营养液之间存在同样的分馏现象( $\sim 0.78\text{‰}$ )。植物不同器官之间 Si 同位素组成变化也较大,例如在竹子内部, Si 同位素组成为从茎到枝、叶逐渐加重, $\delta^{30}Si$  的变化范围是  $-2.3\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$ <sup>[109]</sup>。此外,植物对硅的吸收方式还受到外界硅浓度的影响,并因此影响植物 Si 同位素组成<sup>[130]</sup>。

研究植物与土壤、植物内部不同器官之间的 Si 同位素分馏机制,对了解硅从土壤向植物的迁移过程,探究高等植物内部硅的营养作用都有重要意义。植物-土壤之间的 Si 循环可以减缓土壤硅向河流的流失,将大量硅保存于土壤中。已有研究发现,植物中 Si 同位素组成与土壤的风化程度有一定关系<sup>[107,131]</sup>。因此,植物-土壤体系 Si 同位素分馏对于表生生物地球化学循环的研究有重要意义。目前对土壤硅参与的生物过程和非生物过程还缺乏系统的研究,需进一步了解植物吸收过程中硅同位素分馏机理和影响因素,同时建立植物和水相互作用以及岩石分解形成土壤过程中 Si 同位素的分馏模型,以便定量研究表生 Si 同位素地球化学。此外,风化过程中 Si 同位素的分馏也值得进一步的研究,这涉及 Si 元素的全球循环问题。

#### 4 土壤中的重金属污染:Hg 同位素

土壤重金属污染元素主要包括 Hg, Cd, Pb, Cr 等生物毒性显著的元素,类金属 As 和有一定毒性的 Zn, Cu, Ni 等。随着全球经济化的进程不断加快,

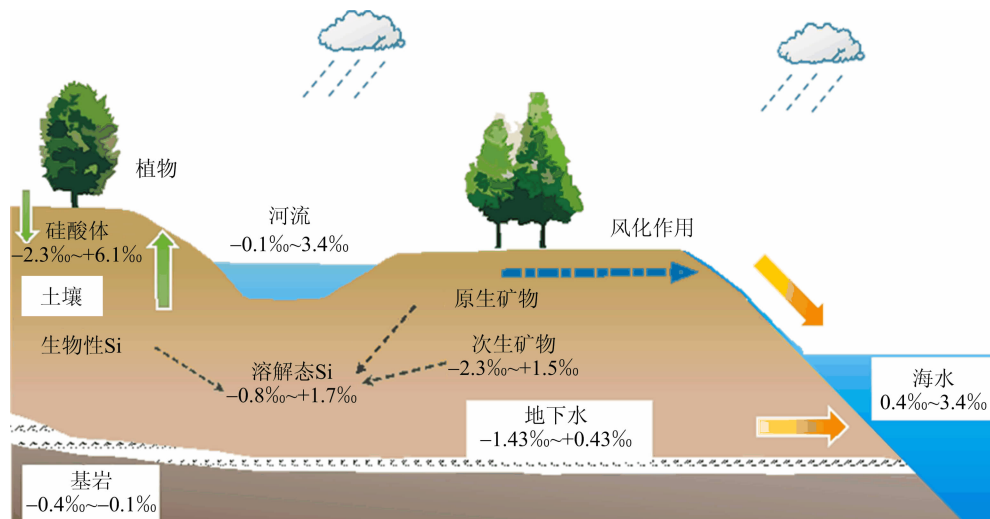


图3 硅的生物地球化学循环以及地壳样品的 Si 同位素组成 ( $\delta^{30}Si$ )

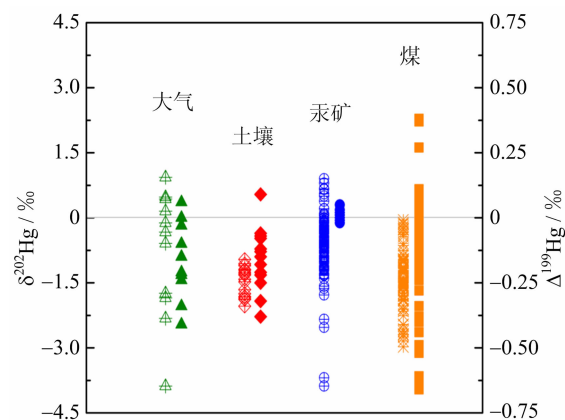
Fig. 3 Biogeochemical cycle of Si and Si isotope composition of the crust samples

含重金属的污染物通过各种途径进入土壤并滞留,致使其含量超过土壤容量,造成土壤严重污染。土壤重金属污染可导致农作物产量和质量的下降,并通过食物链危害人体健康,也可以导致大气和水环境质量的进一步恶化。因此引起世界各国的广泛重视。

汞是毒性最强的金属污染物之一。由于其挥发性极强,汞污染的严重性和复杂性远远超过一般污染物。汞的形态包括无机态( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{\text{I}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ )和有机态(MeHg等),不同形态的汞毒性不同。已有研究发现,一系列涉及汞形态转化的生物和非生物过程都能导致显著的 Hg 同位素质量分馏(MDF),如挥发过程<sup>[132]</sup>、蒸发过程<sup>[133]</sup>、吸附过程<sup>[134-135]</sup>、氧化/还原<sup>[136-137]</sup>和甲基化/去甲基化过程<sup>[138]</sup>等。一些特殊的生物化学过程,如  $\text{Hg}^{\text{II}}$  光致还原/氧化<sup>[136]</sup>、甲基汞光降解等过程能引起奇数同位素的非质量相关分馏(MIF)。目前,对大气<sup>[139]</sup>、土壤/沉积物<sup>[9,23,55,140-141]</sup>、水<sup>[142]</sup>、热液汞矿<sup>[143-146]</sup>及煤<sup>[9,24,147]</sup>等样品的 Hg 同位素组成已有大量报道,并发现较大 Hg 同位素组成变化。这些工作充分表明,Hg 同位素可以用来示踪汞的污染源和自然界汞生物地球化学反应及其发生程度。

土壤既是大气汞沉降的汇,也是动植物、水及大气中汞的源,在汞的生物地球化学循环中扮演非常重要的角色<sup>[148]</sup>。研究指出,土壤是地球上最大的 Hg 储库(90%)<sup>[149]</sup>,因此近年来,土壤汞污染研究备受国内外学者关注,取得了一系列进展。目前,土壤中 Hg 污染研究的一个重要方向是定量示踪特定污染源区。土壤 Hg 源主要包括继承于母岩、大气干湿沉降和各种人为活动(如燃煤、有色金属冶炼以及污水灌溉等)<sup>[150]</sup>。其中大气干、湿沉降是土壤 Hg 的重要污染来源之一<sup>[9]</sup>,大气汞可直接沉降于土壤表层,被粘土矿物和有机物吸附或固定,造成土壤 Hg 浓度增高。Zhang 等<sup>[151]</sup>结合“质量分馏-非质量分馏”(MDF-MIF)模型发现,大气 Hg 对山地土壤的影响随海拔增加而加重。工业化以来,大规模的有色金属冶炼和燃煤活动等造成的 Hg 排放问题尤为严重。研究人员测得了世界各地含汞污染源的 Hg 同位素特征,例如,Smith 等<sup>[144]</sup>测得地壳中 Hg 同位素组成约为  $0.6\% \pm 0.2\%$  ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ),无明显非质量相关分馏。全球绝大多数汞矿样品都与之相似<sup>[24,136,143-144]</sup>。煤中汞同位素组成特征与热液矿床明显不同<sup>[9,147]</sup>,并且煤中 Hg 同位素非质量分馏相对明显<sup>[24]</sup>。

近年来,研究人员利用土壤汞不同源之间可能存在的明显汞同位素差异,示踪区域内汞污染源,并通过 Hg 同位素“MDF-MIF”二维体系识别不同污染源的相对贡献。图 4 对比了不同地区表层土壤和主要汞污染源的  $\delta^{202}\text{Hg}$  和  $\Delta^{199}\text{Hg}$  分布特征。可以看到,汞矿的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  变化相对较小,而大气、土壤和煤中  $\Delta^{199}\text{Hg}$  的变化大。Feng 等<sup>[152]</sup>研究了 Hg 污染严重的贵州省几处主要汞排放区域土壤表层 Hg 同位素组成,发现不同汞污染源区域的土壤具有明显不同的 Hg 同位素组成特征( $\delta^{202}\text{Hg}$  变化约  $2.0\%$ ;  $\Delta^{199}\text{Hg}$  变化  $0.25\%$ ),表明大气汞沉降是该地区表层土壤的一个重要汞污染来源,也证明了 Hg 同位素“MDF-MIF”二维体系作为未来示踪土壤汞来源有效工具的潜力。



空心表示  $\delta^{202}\text{Hg}$ , 实心表示  $\Delta^{199}\text{Hg}$

图 4 表层土壤及主要汞污染源的  $\delta^{202}\text{Hg}$  和  $\Delta^{199}\text{Hg}$  分布特征

Fig. 4 Comparison of  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  in soils from different Hg sources

土壤汞的来源复杂,对土壤和主要汞污染源的 Hg 同位素特征深入研究,有利于区别自然和人为源的相对贡献,为土壤保护提供重要的科学依据。目前研究人员已经意识到,作为存在同位素非质量分馏的重金属,汞的“MDF-MIF”二维同位素体系在表生环境 Hg 地球化学研究方面具有广泛的应用前景。但是从全球尺度来看,作为汞的源和汇,土壤与大气间 Hg 的交换过程和机制,尚有大量的工作需要开展。

## 5 结论与展望

土壤学的发展已过百年,目前土壤研究的主要趋向是土壤圈与其他各圈层的相互联系,及其对人

类活动和环境的影响. 以 Mg, Fe, Si 和 Hg 等为代表的非传统稳定同位素体系, 为研究土壤重要科学问题提供了新的手段. Mg 同位素在地表风化过程发生显著的分馏, 能够用来示踪土壤风化过程中水岩交换作用、次生矿物形成以及活动性元素的迁移和流失; Fe 同位素分馏反映了由于土壤氧化还原性的变化导致的不同价态 Fe 的转化和迁移过程; Si 同位素组成的变化为植物-土壤间营养元素的运移机制提供重要的科学依据; 而 Hg 的“MDF-MIF”二维同位素体系对于定量示踪土壤汞污染源发挥了重要作用. 总之, 地表低温环境中不同生物地球化学过程会导致 Mg, Fe, Si 和 Hg 及其他一些稳定同位素(如 Li, Ca, Cu, Zn, Cr 等)发生不同程度的分馏. 结合这些稳定同位素组成的变化, 为探究土壤的生物地球化学过程提供了前所未有的新工具和机会. 例如, 由于氧化 Hg 的光致还原造成了 Hg 同位素的非质量相关分馏, 这种特征可以更好地制约潜在的 Hg 污染来源.

虽然非传统稳定同位素在土壤中的研究已取得很大进展, 今后仍有很多重要的方向需要进一步研究: (I) 完善不同地质背景、不同类型土壤中同位素组成数据; (II) 非传统稳定同位素在土壤中的分馏受多个过程(风化、吸附、生物作用等)的影响, 为更好地理解风化成土过程, 我们需要进一步确定同位素的分馏机制; (III) 通过实验和理论计算建立同位素分馏模型, 加深理解土壤-植物-水-大气以及其他圈层间的元素迁移; (IV) 积极开拓多元素同位素体系的联合示踪, 实现优势互补, 更好地研究土壤科学问题. 非传统稳定同位素在土壤学研究中的应用必将是一种趋势, 在未来有很好的发展前景.

#### 参考文献(References)

- [1] Zhao Qiguo. Improving knowledge of soil, innovating modern pedology [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(5): 771-777.  
赵其国. 提升对土壤认识, 创新现代土壤学[J]. *土壤学报*, 2008, 45(5): 771-777.
- [2] Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, et al. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(6): 919-940.
- [3] Johnson C M, Beard B L, Albarède F. Overview and general concepts [J]. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 2004, 55(1): 1-24.
- [4] Fry B. *Stable Isotope Ecology*[M]. Springer, 2007.
- [5] Fantle M S, DePaolo D J. Iron isotopic fractionation during continental weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 228(3/4): 547-562.
- [6] Ewing S A, Yang W, DePaolo D J, et al. Non-biological fractionation of stable Ca isotopes in soils of the Atacama Desert, Chile [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(4): 1 096-1 110.
- [7] Pogge von Strandmann P A E, Opfergelt S, Lai Y J, et al. Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 339: 11-23.
- [8] Juillot F, Marechal C, Morin G, et al. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(9): 2 295-2 308.
- [9] Biswas A, Blum J D, Bergquist B A, et al. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8 303-8 309.
- [10] Wimpenny J, Colla C A, Yin Q Z, et al. Investigating the behaviour of Mg isotopes during the formation of clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128: 178-194.
- [11] Thompson A, Ruiz J, Chadwick O A, et al. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt [J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(1): 72-83.
- [12] Tipper E T, Galy A, Bickle M J. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 247(3/4): 267-279.
- [13] Tipper E T, Galy A, Bickle M J. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: Lithological or fractionation control[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(4): 1 057-1 075.
- [14] Teng F Z, Li W Y, Rudnick R L, et al. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(1/2): 63-71.
- [15] Opfergelt S, Georg R B, Delvaux B, et al. Mechanisms of magnesium isotope fractionation in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 341: 176-185.



- [16] Trostle K, Derry L, Vigier N, et al. Magnesium isotope fractionation during arid pedogenesis on the Island of Hawaii (USA) [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2014, 10: 243-248.
- [17] Fekiacova Z, Pichat S, Cornu S, et al. Inferences from the vertical distribution of Fe isotopic compositions on pedogenetic processes in soils [J]. *Geoderma*, 2013, 209: 110-118.
- [18] Wiederhold J G, Teutsch N, Kraemer S M, et al. Iron isotope fractionation during pedogenesis in redoximorphic soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(6): 1 840-1 850.
- [19] Wiederhold J G, Teutsch N, Kraemer S M, et al. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(23): 5 821-5 833.
- [20] Georg R B, Zhu C, Reynolds B C, et al. Stable silicon isotopes of groundwater, feldspars, and clay coatings in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(8): 2 229-2 241.
- [21] Opfergelt S, Cardinal D, André L, et al. Variations of  $\delta^{30}\text{Si}$  and Ge/Si with weathering and biogenic input in tropical basaltic ash soils under monoculture [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (1): 225-240.
- [22] Reynolds B. Silicon isotopes as tracers of terrestrial processes [M]//*Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 2012: 87-104.
- [23] Feng X, Foucher D, Hintelmann H, et al. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions [J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(9): 3 363-3 368.
- [24] Yin R, Feng X, Wang J, et al. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 80-86.
- [25] Daughtry A, Perry D, Williams M. Magnesium isotopic distribution in dolomite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1962, 26(8):857-866.
- [26] Shima M. The isotopic composition of magnesium in terrestrial samples [J]. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 1964, 37(2):284-285.
- [27] Galy A, Belshaw N S, Halicz L, et al. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 208(1): 89-98.
- [28] Chang V T C, Makishima A, Belshaw N S, et al. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(4): 296-301.
- [29] Teng F Z, Wadhwa M, Helz R T. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261(1/2):84-92.
- [30] Huang F, Glessner J, Ianno A, et al. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(1): 15-23.
- [31] Liu S A, Teng F Z, He Y S, et al. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: Implication for Mg isotopic composition of the continental crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297(3/4):646-654.
- [32] An Y J, Wu F, Xiang Y X, et al. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2014,390:9-21.
- [33] Galy A, Yoffe O, Janney P E, et al. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(11): 1 352-1 356.
- [34] Taylor P, Maeck R, De Bièvre P. Determination of the absolute isotopic composition and atomic weight of a reference sample of natural iron [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1992, 121(1):111-125.
- [35] Beard B L, Johnson C M, Cox L, et al. Iron isotope biosignatures [J]. *Science*, 1999, 285 (5435):1 889-1 892.
- [36] Anbar A D, Roe J E, Barling J, et al. Nonbiological fractionation of iron isotopes [J]. *Science*, 2000, 288 (5463):126-128.
- [37] Belshaw N, Zhu X, Guo Y, et al. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 197(1):191-195.
- [38] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200 (1): 47-62.
- [39] Schoenberg R, von Blanckenburg F. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS [J]. *International*

- Journal of Mass Spectrometry, 2005, 242 (2/3): 257-272.
- [40] Dauphas N, Pourmand A, Teng F Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? [J]. Chemical Geology 2009, 267(3-4): 175-184.
- [41] Poitrasson F, Freyrier R. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2005, 222(1/2): 132-147.
- [42] Millet M A, Baker J A, Payne C E. Ultra-precise stable Fe isotope measurements by high resolution multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a  $\delta^{57}\text{Fe} - \delta^{58}\text{Fe}$  double spike[J]. Chemical Geology, 2012, 304: 18-25.
- [43] Liu S A, Li D, Li S, et al. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS [ J ]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(1): 122-133.
- [44] He Y S, Ke S, Teng F Z, et al. High precision iron isotope analysis of geological reference materials by high resolution MC - ICP - MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015; doi: 10. 1111/j. 1751-908X. 2014. 00304. x.
- [45] Reynolds J H, Verhoogen J. Natural variations in the isotopic constitution of silicon [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, 3(5):224-234.
- [46] Douthitt C B. The geochemistry of the stable isotopes of silicon [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(8): 1 449-1 458.
- [47] Basile-Doelsch I, Meunier J D, Parron C. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle [J]. Nature, 2005, 433(7024): 399-402.
- [48] De la Rocha CL. Measurement of silicon stable isotope natural abundances via multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2002, 3(8): 1-8.
- [49] Cardinal D, Alleman L Y, de Jong J, et al. Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source mass spectrometry in dry plasma mode [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(3): 213-218.
- [50] Engström E, Rodushkin I, Baxter D C, et al. Chromatographic purification for the determination of dissolved silicon isotopic compositions in natural waters by high-resolution multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(1): 250-257.
- [51] van den Boorn S H J M, Vroon P Z, van Belle C C, et al. Determination of silicon isotope ratios in silicate materials by high-resolution MC-ICP-MS using a sodium hydroxide sample digestion method[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21(8): 734-742.
- [52] Reynolds B C, Georg R B, Oberli F, et al. Re-assessment of silicon isotope reference materials using high-resolution multi-collector ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21 ( 3 ): 266-269.
- [53] Zambardi T, Poitrasson F. Precise determination of silicon isotopes in silicate rock reference materials by MC-ICP-MS [ J ]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011, 35(1): 89-99.
- [54] Hughes H J, Delvigne C, Korntheuer M, et al. Controlling the mass bias introduced by anionic and organic matrices in silicon isotopic measurements by MC-ICP-MS [ J ]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(9): 1 892-1 896.
- [55] Foucher D, Hintelmann H. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 384(7/8):1 470-1 478.
- [56] Lauretta D S, Klaue B, Blum J D, et al. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65 (16) : 2 807-2 818.
- [57] Xie Q, Lu S, Evans D, et al. High precision Hg isotope analysis of environmental samples using gold trap-MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20(6): 515-522.
- [58] Sonke J E, Zambardi T, Toutain J P. Indirect gold trap - MC-ICP-MS coupling for Hg stable isotope analysis using a syringe injection interface[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23(4): 569-573.
- [59] YIN R S, FENG X B, Foucher D, et al. High precision determination of mercury isotope ratios using online mercury vapor generation system coupled with multicollector inductively coupled plasma-mass spectrometer [ J ]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(7): 929-934.
- [60] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. Journal of the Chemical Society, 1947: 562-581.
- [61] Teng F Z, Li W Y, Ke S, et al. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74 (14) :

- 4 150-4 166.
- [62] Young E D, Galy A. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 197-230.
- [63] Bourdon B, Tipper E T, Fitoussi C, et al. Chondritic Mg isotope composition of the Earth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(17): 5 069-5 083.
- [64] Teng F Z, Dauphas N, Helz R T, et al. Diffusion-driven magnesium and iron isotope fractionation in Hawaiian olivine [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 308(3): 317-324.
- [65] Li W Y, Teng F Z, Ke S, et al. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6 867-6 884.
- [66] Yang W, Teng F Z, Zhang H F. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288(3/4):475-482.
- [67] Tipper E T, Galy A, Gaillardet J, et al. The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 250(1/2): 241-253.
- [68] Brenot A, Cloquet C, Vigier N, et al. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(20):5 070-5 089.
- [69] Higgins J A, Schrag D P. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(17): 5 039-5 053.
- [70] Tipper E T, Gaillardet J, Louvat P, et al. Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: Evidence from Santa Cruz, California [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14): 3 883-3 896.
- [71] Pogge von Strandmann P A E, Burton K W, James R H, et al. The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 276(1): 187-197.
- [72] Bolou-Bi E B, Vigier N, Poszwa A, et al. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 87: 341-355.
- [73] Wimpenny J, Yin Q Z, Tollstrup D, et al. Using Mg isotope ratios to trace Cenozoic weathering changes: A case study from the Chinese Loess Plateau [J]. *Chemical Geology*, 2014, 376: 31-43.
- [74] Huang K J, Teng F Z, Wei G J, et al. Adsorption-and desorption-controlled magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt in Hainan Island, China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 359: 73-83.
- [75] Opfergelt S, Burton K W, Georg R B, et al. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125: 110-130.
- [76] Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe [J]. *Chemical Geology* 2003, 195(1/4):87-117.
- [77] Anbar A D. Iron stable isotopes: Beyond biosignatures [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 217(3/4):223-236.
- [78] Johnson C M, Beard B L, Roden E E, et al. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 359-408.
- [79] Yesavage T, Fantle M S, Vervoort J, et al. Fe cycling in the Shale Hills Critical Zone Observatory, Pennsylvania: An analysis of biogeochemical weathering and Fe isotope fractionation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 99: 18-38.
- [80] Dauphas N, van Zuilen M, Busigny V, Lepland A, et al. Iron isotope, major and trace element characterization of early Archean supracrustal rocks from SW Greenland: Protolith identification and metamorphic overprint [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(19):4 745-4 770.
- [81] Duan Y, Severmann S, Anbar A D, et al. Isotopic evidence for Fe cycling and repartitioning in ancient oxygen-deficient settings: Examples from black shales of the mid-to-late Devonian Appalachian basin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 290(3/4): 244-253.
- [82] Guo H M, Liu C, Lu H, et al. Pathways of coupled arsenic and iron cycling in high arsenic groundwater of the Hetao basin, Inner Mongolia, China: An iron isotope approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 112:130-145.
- [83] Beard B L, Johnson C M. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1):319-357.
- [84] Brantley S L, Liermann L, Bullen T D. Fractionation

- of Fe isotopes by soil microbes and organic acids[J]. *Geology*, 2001, 29(6):535-538.
- [85] Brantley S L, Liermann L J, Guynn R L, et al. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(15):3 189-3 204.
- [86] Mansfeldt T, Schuth S, Häusler W, et al. Iron oxide mineralogy and stable iron isotope composition in a Gleysol with petroglycic properties[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(1): 97-114.
- [87] Akerman A, Poitrasson F, Oliva P, et al. The isotopic fingerprint of Fe cycling in an equatorial soil - plant - water system: The Nsimi watershed, South Cameroon [J]. *Chemical Geology*, 2014, 385:104-116.
- [88] Kiczka M, Wiederhold J G, Frommer J, et al. Iron isotope fractionation during proton- and ligand-promoted dissolution of primary phyllosilicates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (11): 3 112-3 128.
- [89] Liermann L J, Mathur R, Wasylenki L E, et al. Extent and isotopic composition of Fe and Mo release from two Pennsylvania shales in the presence of organic ligands and bacteria[J]. *Chemical Geology*, 2011, 281 (3): 167-180.
- [90] Li Jin, Zhu Xiangkun, Tang Suohan. Fe isotope fractionation during low temperature process[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 305-316.  
李津, 朱祥坤, 唐索寒. 低温环境下铁同位素分馏的若干重要过程[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 305-306.
- [91] Balistrieri L S, Borrok D M, Wanty R B, et al. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 311-328.
- [92] Balci N, Bullen T D, Witte-Lien K, et al. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe (II) oxidation and Fe (III) precipitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(3):622-639.
- [93] Crosby H A, Johnson C M, Roden E E, et al. Coupled Fe (II)-Fe (III) electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6 698-6 704.
- [94] Guelke M, von Blanckenburg F, Schoenberg R, et al. Determining the stable Fe isotope signature of plant-available iron in soils[J]. *Chemical Geology*, 2010, 277(3):269-280.
- [95] Bergquist B A, Boyle E A. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 248(1/2):54-68.
- [96] Anbar A D, Rouxel O. Metal stable isotopes in paleoceanography[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2007, 35:717-746.
- [97] Emmanuel S, Erel Y, Matthews A, et al. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils[J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(1):23-34.
- [98] Poitrasson F, Viers J, Martin F, et al. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle[J]. *Chemical Geology*, 2008, 253(1):54-63.
- [99] Conway T M, John S G. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean[J]. *Nature*, 2014, 511(7508):212-215.
- [100] Bolou-Bi E B, Poszwa A, Leyval C, et al. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (9): 2 523-2 537.
- [101] Li W, Beard B L, Li C, et al. Magnesium isotope fractionation between brucite [Mg(OH)<sub>2</sub>] and Mg aqueous species: Implications for silicate weathering and biogeochemical processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 394:82-93.
- [102] Holmden C, Bélanger N. Ca isotope cycling in a forested ecosystem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(3):995-1 015.
- [103] Schmitt A-D, Cobert F, Bourgeade P, et al. Calcium isotope fractionation during plant growth under a limited nutrient supply [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 110:70-83.
- [104] Ma J, Miyake Y, Takahashi E. Silicon as a beneficial element for crop plants[J]. *Studies in plant Science* 2001, 8:17-39.
- [105] Alexandre A, Meunier J D, Colin F, et al. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(3):677-682.
- [106] Fraysse F, Pokrovsky O S, Schott J, et al. Surface chemistry and reactivity of plant phytoliths in aqueous solutions[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258 (3): 197-206.
- [107] Opfergelt S, Delvaux B, André L, et al. Plant silicon isotopic signature might reflect soil weathering degree [J]. *Biogeochemistry*, 2008, 91(2/3):163-175.
- [108] Ding T, Gao J, Tian S, et al. Silicon isotopic composition of dissolved silicon and suspended particulate matter in the Yellow River, China, with

- implications for the global silicon cycle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(21):6 672-6 689.
- [109] Ding T P, Zhou J X, Wan D F, et al. Silicon isotope fractionation in bamboo and its significance to the biogeochemical cycle of silicon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(5):1 381-1 395.
- [110] Ding T, Wan D, Wang C, et al. Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(2):205-216.
- [111] Ding T, Tang L. *Silicon Isotope Geochemistry*[M]. Geological Publishing House, 1996.
- [112] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 3: 1-64.
- [113] Sommer M, Kaczorek D, Kuzyakov Y, et al. Silicon pools and fluxes in soils and landscapes: A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2006, 169(3):310-329.
- [114] De la Rocha C L, Brzezinski M A, DeNiro M J. A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(14):2 467-2 477.
- [115] Alleman L Y, Cardinal D, Cocquyt C, et al. Silicon isotopic fractionation in Lake Tanganyika and its main tributaries[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2005, 31(4):509-519.
- [116] Ziegler K, Chadwick O A, Brzezinski M A, et al. Natural variations of  $\delta^{30}\text{Si}$  ratios during progressive basalt weathering, Hawaiian Islands[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(19):4 597-4 610.
- [117] Georg R B, Reynolds B C, Frank M, et al. Mechanisms controlling the silicon isotopic compositions of river waters[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 249(3/4):290-306.
- [118] Georg R B, Reynolds B C, West A J, et al. Silicon isotope variations accompanying basalt weathering in Iceland[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261(3/4):476-490.
- [119] Cornelis J-T, Delvaux B, Cardinal D, et al. Tracing mechanisms controlling the release of dissolved silicon in forest soil solutions using Si isotopes and Ge/Si ratios[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14):3 913-3 924.
- [120] Hughes H, Sondag F, Santos R, et al. The riverine silicon isotope composition of the Amazon Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 121: 637-651.
- [121] Demarest M S, Brzezinski M A, Beucher C P. Fractionation of silicon isotopes during biogenic silica dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(19):5 572-5 583.
- [122] Pokrovsky O, Reynolds B, Prokushkin A, et al. Silicon isotope variations in Central Siberian rivers during basalt weathering in permafrost-dominated larch forests [J]. *Chemical Geology*, 2013, 355: 103-116.
- [123] Savage P S, Georg R B, Williams H M, et al. The silicon isotope composition of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 109:384-399.
- [124] Zhang Y, Wang X, Liu M. The research status and prospects about plant silicon nutrition and soil silicon fertility[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 35(6):785-788.
- [125] Conley D J. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16 ( 4 ): 1121; doi: 10. 1029/2002GB001894.
- [126] Ding T, Wan D, Bai R, et al. Silicon isotope abundance ratios and atomic weights of NBS-28 and other reference materials [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(23):5 487-5 494.
- [127] Ding T P, Tian S H, Sun L, et al. Silicon isotope fractionation between rice plants and nutrient solution and its significance to the study of the silicon cycle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (23):5 600-5 615.
- [128] Opfergelt S, Cardinal D, Henriot C, et al. Silicon Isotopic Fractionation by Banana (*Musa spp.*) Grown in a Continuous Nutrient Flow Device[J]. *Plant Soil*, 2006, 285(1/2):333-345.
- [129] Opfergelt S, Cardinal D, Henriot C, et al. Silicon isotope fractionation between plant parts in banana: In situ vs. in vitro [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1): 224-227.
- [130] Weiss D, Mason T F, Zhao F, et al. Isotopic discrimination of zinc in higher plants [J]. *New Phytologist*, 2005, 165(3):703-710.
- [131] Bern C R, Brzezinski M A, Beucher C, et al. Weathering, dust, and biocycling effects on soil silicon isotope ratios[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(3):876-889.
- [132] Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg (0) from solution into the gas phase [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(9): 1 097-1 104.
- [133] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, et al. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation

- experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(10): 2 693-2 711.
- [134] Wiederhold J G, Cramer C J, Daniel K, et al. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg ( II ) species and thiol-bound Hg[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4 191-4 197.
- [135] Jiskra M, Wiederhold J G, Bourdon B, et al. Solution speciation controls mercury isotope fractionation of Hg ( II ) sorption to goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6 654-6 662.
- [136] Bergquist B A, Blum J D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 417-420.
- [137] Yang L, Sturgeon R. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393 (1): 377-385.
- [138] Kritee K, Barkay T, Blum J D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during *mer* mediated microbial degradation of monomethylmercury [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(5): 1 285-1 296.
- [139] Carignan J, Estrade N, Sonke J E, et al. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5 660-5 664.
- [140] Erickson J A, Gustin M S, Lindberg S E, et al. Assessing the potential for re-emission of mercury deposited in precipitation from arid soils using a stable isotope [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(20): 8 001-8 007.
- [141] Liu J, Feng X, Yin R, et al. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China [J]. *Chemical Geology*, 2011, 287(1): 81-89.
- [142] Gratz L E, Keeler G J, Blum J D, et al. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20): 7 764-7 770.
- [143] Hintelmann H, Lu S Y. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2003, 128(6): 635-639.
- [144] Smith C N, Kesler S E, Blum J D, et al. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(3): 399-407.
- [145] Stetson S J, Gray J E, Wanty R B, et al. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste calcine from areas mined for mercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7 331-7 336.
- [146] Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(16): 4 577-4 590.
- [147] Lefticariu L, Blum J D, Gleason J D. Mercury isotopic evidence for multiple mercury sources in coal from the Illinois Basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1 724-1 729.
- [148] Reis A T, Rodrigues S M, Davidson C M, et al. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(11): 1 369-1 377.
- [149] Obrist D. Mercury distribution across 14 US forests. Part II : Patterns of methyl mercury concentrations and areal mass of total and methyl mercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 5 921-5 930.
- [150] Stein E D, Cohen Y, Winer A M. Environmental distribution and transformation of mercury compounds [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1996, 26(1): 1-43.
- [151] Zhang H, Yin R, Feng X, et al. Atmospheric mercury inputs in montane soils increase with elevation; Evidence from mercury isotope signatures [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 3322; doi: 10.1038/srep03322.
- [152] Feng X B, Yin R S, Yu B, et al. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(2): 249-255.