

徐春霞, 孟郁苗, 黄诚, 等. 汞同位素地球化学研究及其在矿床学中的应用进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 173 - 186.

XU Chun-xia, MENG Yu-miao, HUANG Cheng, et al. Advances in the Study on Mercury Isotope Geochemistry and Its Application in Mineral Deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 173 - 186.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202009210125】

汞同位素地球化学研究及其在矿床学中的应用进展

徐春霞¹, 孟郁苗^{2*}, 黄诚¹, 唐春¹, 郑芳文¹

(1. 南昌工程学院水利与生态工程学院, 江西 南昌 330099;

2. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 汞作为一种重要的成矿元素, 广泛分布于不同地质体中, 并参与成岩成矿作用。随着质谱技术的飞跃发展, 汞同位素地球化学研究取得引人瞩目的进展。汞同位素被广泛地应用于示踪地球表生生物地球化学过程及汞污染等。近年来, 汞同位素又被应用于揭示行星的演化过程、识别地质历史时期大火成岩省及示踪矿床成矿物质来源等方面。本文在前人研究的基础上, 对不同地质储库汞同位素组成进行了系统总结。陨石、岩浆岩、变质岩、沉积岩、火山气体等地质储库汞同位素组成变化较大, 部分样品还显示非质量分馏信息。本文着重阐述了低温热液矿床(现代热泉、汞矿床、铅锌矿床、铋矿床、金矿床)汞的赋存状态及同位素组成特征, 构筑了汞同位素体系的基本格架。结合最新的研究成果, 较全面地总结了矿床成矿过程中可能会发生的汞同位素分馏机制。热液矿床中汞同位素的质量分馏可能由流体挥发或者沸腾作用、冷凝作用、氧化还原反应、硫化物沉淀等引起。岩矿石中汞同位素的非质量分馏信息可能是地质历史时期汞光化学作用的产物, 或者是继承某一特定的源岩信息所致。因此, 未来汞同位素在示踪低温热液矿床的成矿物质来源、刻画成矿流体演化过程方面具有较大的应用潜力。

关键词: 汞同位素; 同位素分馏; 示踪成矿过程; 地质储库; 热液矿床

要点:

(1) 近二十年来随着 MC-ICP-MS 技术的发展, 实现了对自然样品高精度的汞同位素组成分析。

(2) 不同地质端元储库的汞同位素组成具有显著差异性。

(3) 汞同位素可以示踪矿床成矿物质来源和刻画成矿流体演化过程。

中图分类号: O628; O614.243 文献标识码: A

汞具有特殊的物理化学性质, 被广泛应用于化学、医学、电器、仪表及军事工业等。地壳中的汞主要以痕量元素的形式广泛分布于大气、岩石、土壤、水体、沉积物、生物体中^[1-12]。由于汞是全球性持续污染物, 具有生物富集和放大作用, 亦是毒性最强的重金属污染物之一^[5-8,10-11], 备受环境学家的高度关注。汞同位素可以有效地示踪生物地球化学反

应过程^[5-8,10-11]、全球汞的循环过程^[13-14]和汞污染源等^[15-20]。通常情况下少部分汞可直接富集成汞矿床, 主要以辰砂形式赋存^[21]。大部分汞多与铋、砷、金、银、锌等元素组合, 形成 Pb-Zn 及 Au-As-Sb-Hg-Tl 低温热液矿床。这类矿床不仅是全球汞矿床的主要类型, 也是铋、铅、锌、金的重要来源, 同时还伴生锑、镉、硒、镉、碲、铊等战略性关键金属

收稿日期: 2020-09-21; 修回日期: 2020-12-07; 接受日期: 2020-12-18

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ190972); 江西省教育厅科技项目(GJJ190971); 江西省自然科学基金项目(20171BAB213027, 20181BAB213016); 贵州省一般项目(黔科合基础[2017]1197)

第一作者: 徐春霞, 博士, 讲师, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: xuchunxia_nit@163.com。

通信作者: 孟郁苗, 博士, 副研究员, 从事非传统稳定同位素地球化学及低温矿床成因研究。

E-mail: mengyumiao@vip.gyig.ac.cn。

资源^[21-27]。由于低温热液金属矿床成矿金属元素来源的复杂性和受传统示踪手段的限制,该类型矿床的成矿物质来源一直没有得到有效的制约^[27-29]。近年来研究表明 Zn、Cd、Hg、Sb、Fe、Mo、Cu 等非传统同位素研究手段,被证实是示踪成矿金属元素来源的直接手段^[27-46]。特别是汞同位素,是自然界唯一存在质量分馏(MDF)和非质量分馏(MIF)的金属元素,汞同位素在示踪矿床成矿过程和成矿物质来源方面具有明显的优越性^[35-40]。

Lauretta 等^[47]利用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MC)实现了高精度的汞同位素测定,随后汞同位素分析测试进入快速发展时期,已有上百篇文献就表生环境样品中的汞同位素组成特征进行了报道^[4]。同时,国内外学者也发表了多篇汞同位素在环境科学方面的综述文章。例如,Blum 等^[4,48]对汞同位素组成表达的基本术语、前人的分析方法进行总结,划分出自然界不同类型样品的汞同位素范围并讨论了实验室条件下汞同位素的分馏机制。冯新斌等^[1]分别对汞同位素的地球化学性质及其在环境科学方面应用及进展进行了详细总结。Yin 等^[49]报道了环境体系中不同储库汞同位素组成及如何利用汞同位素示踪汞污染源。Yin 等^[50]、Sun 等^[51]及李春辉等^[52]总结了国内外煤样品汞同位素比值特征及其可能的分馏机理,讨论了成煤过程、煤利用过程中汞的迁移和转化以及汞污染示踪等。近年来,汞同位素在地质学中的应用方面也取得了一些突破性进展。如汞同位素被用来揭示行星的形成及演化过程^[53-54],指示全球范围内地质历史时期大火成岩省火山活动并与多个生物灭绝事件相关联^[55-60]。另外,汞同位素在示踪热液金属矿床成矿过程和物质来源方面也表现出巨大的潜力^[35-40,61]。Hg-MDF 可以佐证成矿过程中流体的沸腾作用^[37,39,61]。Hg-MIF 能直接示踪成矿物质的来源^[36-40]。例如,Xu 等^[36]通过对比西藏昌都地区拉诺玛和错纳铅锌矿床内的地层和硫化物的汞 MIF 特征,认为矿床成矿金属主要来自吉塘群的变质基底。Fu 等^[37]通过辉锑矿及区内地层 Hg-MIF 研究认为湖南锡矿山锑矿床的金属来自元古宙的变质基底。Yin 等^[38]通过研究贵州水银洞卡林型金矿的 MIF 特征,推测金属来源于岩浆。

本文在概述汞同位素的分析方法基础之上,系统总结了各种地质储库的汞同位素的特征,重点探讨汞同位素在热液矿床成矿过程中可能存在的同位素分馏机制,并结合近年来汞同位素在矿床学方面

的进展,对可能获得突破的汞同位素研究领域和方向提出展望。

1 汞同位素分析测试方法

1.1 汞同位素表示方法

汞在元素周期表中位于第六周期第二副族(II B),原子序数 80,属于过渡金属元素,具有强烈的亲硫性和亲铜性,且其外层电子结构为一个封闭的饱和结构(5d106s2),因此,同时又具有化学惰性。汞在自然界有 7 个稳定同位素(¹⁹⁶Hg、¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg、²⁰⁴Hg),其丰度分别为 0.15%、10.04%、16.94%、23.14%、13.18%、29.74% 以及 6.82%^[62]。自然样品的汞同位素组成通常用 δ 值(即样品同位素比值相对于标准物质同位素比值的千分差)来表示:

$$\delta^{xxx}\text{Hg}(\text{‰}) = \left(\left[\frac{({}^{xxx}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{样品}}}{({}^{xxx}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{标准}}} \right] - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式中:xxx 分别指 196、199、200、201、202、204,其中, $\delta^{196}\text{Hg}$ 丰度很低,鲜有报道。目前学术界通常采用美国国家标准物质研究所(NIST)认证的 SRM3133 作为汞同位素标准物质。汞同位素的非质量分馏用 $\Delta^{xxx}\text{Hg}(\text{‰})$ 表示,计算公式分别如下^[62]。

$$\Delta^{199}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{199}\text{Hg} - (0.2520 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (2)$$

$$\Delta^{200}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{200}\text{Hg} - (0.5024 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (3)$$

$$\Delta^{201}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{201}\text{Hg} - (0.7520 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (4)$$

$$\Delta^{204}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{204}\text{Hg} - (1.4930 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (5)$$

汞同位素的质量分馏(MDF),通常用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示;汞同位素的非质量分馏(MIF),通常用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 表示^[62]。

1.2 汞同位素的测试方法

硫化物样品中汞的含量一般用冷原子荧光分析仪(Tekran2500 CVAFS 汞分析仪,Hg 检测限 <0.1pg)和汞蒸气发生源(Tekran2505 自动汞蒸气源)测定,具体分析方法见文献[63-64]。而岩石样品汞含量用 LUMEX 测汞仪(RA-915%塞曼效应汞分析仪和配套 PYRO-915 热解装置)测定,具体分析方法见文献[65-66]。

固体样品汞同位素的分析方法目前已有多篇文献^[62,67-69]作了报道。汞同位素测试采用在线汞蒸气发生系统,需要把样品中溶液状态下的汞全部氧化成二价汞(Hg^{II})。因此,对大多数固体样品(如岩石、土壤、沉积物)而言,样品需经消解并保证汞的回收率(约 100%)以减少样品消解过程导致的汞同位素变化^[1]。在已测定样品总汞浓度基础上,将

所有样品消解液稀释至 2 ~ 5 ng/mL,进行汞同位素测定。汞同位素测定采用 Nu Instruments 型或者 Neptune 型多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。待测溶液采用汞蒸气发生器(CETAC HGX-200)进行在线连续流进样,利用氯化亚锡将汞还原为 Hg^0 ;利用雾化器将 Tl(NIST 997)气溶胶引入汞蒸气发生器(例如 CETAC HGX-200)与 Hg^0 混合,并由高纯 Ar 载气将混合气体携带到等离子源进行检测。Tl 元素因原子量接近 Hg 元素,因此测得的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 值用来在计算中消除 MC-ICP-MS 可能造成的质量歧视。同位素测定使用标样-样品交叉测定法(Standard-Sample Bracketing, SSB)进行质量分馏校正^[70],主要原理如下:通过测量 2 次已知标准,中间夹一次待测样品。假定已知标准和待测样品的仪器质量分馏一样,用已知标准(NIST SRM 3133)来进行仪器的样品质量分馏校正。为保证同位素测试的准确度和精度,地质样品汞同位素通常还会使用 UM-Almadén 作为第二标准^[50],穿插于样品中进行同样的同位素测试。MC-ICP-MS 分析汞同位素的精度可达 $\pm 0.1\%$ (2σ)^[62,69]。

2 地质储库汞同位素特征

汞在不同的地质储库中含量差异较大。例如,汞在不同类型陨石中的丰度介于 10 ~ 14000 $\mu\text{g/g}$ 之间^[53,71]。地壳中 99.8% 的汞呈分散状态赋存于各类岩石之中,而仅有 0.2% 富集成汞矿床。汞在地壳中的丰度很低,约为 7 ng/g,在岩石中约为 12.5 ng/g^[72]。且各类岩石中分布不均匀,沉积岩中相对较高,为 22.6 ng/g^[72],黑色页岩汞含量最高可达 90 ~ 600 ng/g^[73-75],火成岩中为 6.9 ng/g^[72],变质岩中为 8.6 ng/g^[72]。汞在地幔中的含量很低,约为 0.4 ~ 0.6 ng/g^[76]。由于汞是中等不相容和挥发性元素,所以地壳中汞的含量相比于地幔中要高出很多^[76]。硅酸盐地球汞含量显著低于陨石,可能是由于汞的强烈亲铜性造成的,原始地球中的汞发生分异进入地核或者是由地球增生过程中去气作用造成的^[53-54,71]。

地球中自然样品的汞同位素组成变化范围很大, $\delta^{202}\text{Hg} > 10\%$, $\Delta^{199}\text{Hg} > 8\%$ ^[4]。Blum 等^[4]对环境储库包括水体、土壤、陆地沉积物、海洋沉积物、大气等汞同位素组成进行了系统总结。本文在交代不同地质储库(包括陨石、三大类岩石、火山气体)的汞同位素组成基础上,主要针对含汞热液金属矿床介绍其汞同位素特征。

2.1 陨石

陨石特别是球粒陨石已经被公认是太阳星云早期演化的产物,因而也是唯一与原始地球相近的地外物质^[77]。研究表明,碳质球粒陨石中汞主要以 HgS 的形式赋存,在其他类型陨石中,汞主要赋存在陨硫铁中,少数以 HgS 、 HgO 、 HgSe 及 HgSO_4 形式存在^[53]。Meier 等^[53]报道了碳质球粒陨石、普通球粒陨石及非球粒陨石的汞同位素组成。碳质球粒陨石 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围很大,介于 -7.13% ~ -1.29% 之间,平均值为 $-3.68\% \pm 1.67\%$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 -0.07% ~ 0.31% ,平均值为 $0.16\% \pm 0.13\%$ (1SD, $n=8$)。普通球粒陨石 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 -2.4% ~ -0.73% ,平均值为 $-1.52\% \pm 0.62\%$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 -0.26% ~ 0.06% ,平均值为 $-0.04\% \pm 0.13\%$ (1SD, $n=5$)。非球粒陨石 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 -4.65% ~ -1.2% ,平均值为 $-3.56\% \pm 2.05\%$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 0.27% ~ 0.01% ,平均值为 $0.15\% \pm 0.13\%$ (1SD, $n=3$)。不同类型陨石 $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化范围可达 7%, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围达 0.6%。陨石汞同位素质量分馏可能由两种因素导致:①早期太阳系阶段捕获汞发生动力学分馏;②小行星热演化阶段汞发生富集/亏损引起。而陨石的非质量分馏可解释为原始放射性核素加热小行星及后期撞击加热过程中的汞蒸发和再凝结所导致^[53]。

2.2 岩浆岩、变质岩、沉积岩

汞在沉积岩中主要以硫化物的形式赋存或者吸附在黏土矿物和有机质中^[73-75,78];在岩浆岩中主要以硫化物形式存在^[76];在变质岩中的赋存形式没有相关文献报道。地幔样品的汞同位素组成只有少量数据报道。4 个玄武岩样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值的变化范围为 -3.08% ~ -2.08% , $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围为 -0.03% ~ 0.04% ^[54,69]。3 个海底热液烟囱的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 -0.31% ~ -0.01% , $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围为 0.00% ~ 0.04% ^[79]。同样,中酸性岩浆岩的汞同位素数据也较少。Smith 等^[78]报道了美国加利福尼亚州 Geysers-Clear Lake 区域内安山岩、英安岩等喷出岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值,变化范围为 -1.20% ~ -0.25% ,平均值为 $-0.62\% \pm 0.26\%$ (1SD, $n=9$),该文献未报道喷出岩的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值。Moynier 等^[54]分析了 3 个花岗岩及 3 个粗面岩样品的汞同位素组成, $\delta^{202}\text{Hg}$ 值的变化范围为 -4.95% ~ -2.35% , $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的变化范围为 -0.05% ~ 0.06% 。Moynier 等^[54]认为 Smith 等^[78]报道的岩浆岩受到了地壳同化作用影

响,并不能真实地反映岩浆岩的汞同位素特征。变质岩样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围较大,从 -1.7‰ 到 1.61‰ ,平均值为 $-0.32\text{‰} \pm 0.72\text{‰}$ (1SD, $n = 11$); $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.16\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$,平均值为 $-0.04\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ (1SD, $n = 10$)^[4,36-38,79]。沉积岩中汞同位素的组成变化范围较大, $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-3.71\text{‰} \sim 1.41\text{‰}$,平均值为 $-0.96\text{‰} \pm 0.73\text{‰}$ (1SD, $n = 199$); $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.17\text{‰} \sim 0.18\text{‰}$,平均值为 $0.00\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ (1SD, $n = 162$)^[36-38,78] (图1)。

球粒陨石、地幔、岩浆岩、变质岩和沉积岩样品的汞同位素平均值具有逐渐变重的趋势。地壳中的岩石相比陨石相对富集重的汞同位素,这可解释为地表和深部地球储库的同位素分馏作用所导致^[4]。地幔样品和岩浆岩样品几乎不存在 Hg - MIF。部分沉积岩及变质岩样品有 Hg - MIF 异常特征。此外,现代大陆沉积物及大洋沉积物也存在 Hg - MIF 异常特征(图1),推测沉积岩及变质岩的 Hg - MIF 继承自地质历史时期相应的沉积物^[4]。

2.3 火山气体

Zambardi 等^[80]报道了意大利 Vulcano Island 火山喷气口气体的汞同位素组成,结果表明:火山气体 $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{T}}^{\text{T}}$ 总平均值为 $-0.74\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ (1SD, $n = 4$)。不同成分的火山气体汞同位素组成差别较大,如火山气体中气态物质 $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{g}}^{\text{g}}$ 平均值为 $-1.74\text{‰} \pm 0.18\text{‰}$ (1SD, $n = 1$),而固态颗粒 $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{p}}^{\text{p}}$ 平均值为 $-0.11\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ (1SD, $n = 4$)。固态颗粒相比气态物质富集重汞同位素,反映了火山气体在排气过程汞可以发生瑞利分馏作用^[80]。

2.4 煤矿

煤矿床中的汞主要以固溶体的形式赋存在黄铁矿中,部分与有机质或黏土以吸附态形式存在^[50]。Sun 等^[51]总结了世界范围内煤矿样品的汞同位素组成,煤矿的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值分别介于 $-3.90\text{‰} \sim 0.77\text{‰}$ (平均值 $-1.16\text{‰} \pm 0.79\text{‰}$) 和 $-0.63\text{‰} \sim 0.34\text{‰}$ (平均值 $-0.11\text{‰} \pm 0.18\text{‰}$, 1SD, $n = 216$), $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化达 4.7‰ , $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化达 1‰ 。煤矿床中的汞主要有两大来源,即来源于植物(植物叶子吸收大气汞)和同沉积矿物碎屑^[51]。前人研究表明,原始森林和植物落叶 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $-1.80\text{‰} \pm 0.42\text{‰}$ ^[52],而地壳岩石 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $-0.68\text{‰} \pm 0.45\text{‰}$ ^[4]。煤的汞同位素显示二者的组合特征。世界煤的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值为 1.08,其主要是 Hg^{II} 光致还原所致^[48]。由于成煤作用包括泥炭作用、成岩作用

和变质作用,涉及植物、基岩、热液、岩浆和生物地球化学过程,这些过程均可不同程度地影响煤中汞同位素组成,因而煤的汞同位素特征主要取决于所处区域地质特征及生物地球化学循环过程^[51-52]。

2.5 热液金属矿床

2.5.1 现代热泉

汞在现代热泉水中的赋存形式为 $\text{Hg}_{\text{aq}}^{\text{0}}$,而泉华中主要赋存在黄铁矿等硫化物中^[78-79]。地表热泉中的汞主要来自地下热液,沸腾作用或者蒸发作用使得地下热液中的 $\text{Hg}_{\text{aq}}^{\text{0}}$ 转化为 $\text{Hg}_{\text{g}}^{\text{0}}$,沿着裂隙上升至地表热泉中^[78]。Sherman 等^[79]研究美国黄石高原火山带地区现代热泉汞同位素发现,热泉及泉华的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-1.02\text{‰} \sim 0.58\text{‰}$,平均值为 $-0.08\text{‰} \pm 0.45\text{‰}$ (1SD, $n = 13$);并且所有样品均表现出轻微的 Hg - MIF, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.02\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$,平均值为 $0.12\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ (1SD, $n = 13$)。Smith 等^[78]报道了美国加利福尼亚海岸山脉 Geysers - Clear 湖区几个热泉硅质沉积物的汞同位素组成,这些沉积物 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围在 -3.42‰ 至 -0.21‰ 之间,平均值为 $-1.42\text{‰} \pm 0.82\text{‰}$ (1SD, $n = 18$)。对单个热泉而言,汞同位素分馏主要是由于轻的汞同位素以 $\text{Hg}_{\text{g}}^{\text{0}}$ 形式从热液中逃逸导致的^[75]。但是,不同地区的热泉其 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值差异较大,反映了汞同位素的分馏可能受多种因素控制。现代热泉的 Hg - MIF 主要由地质历史时期光化学还原反应所致^[79]。

2.5.2 汞矿床

世界上汞矿床主要包括三大类:热泉型汞矿床,代表性的有美国加利福尼亚海岸带的 Sulphur Bank、Manzanita 等矿床,内华达的 National 和 Ivanhoe 矿床;硅质 - 碳酸岩类型汞矿床,如加利福尼亚海岸带 New Almaden 和 New Idria 矿床;火山型汞矿床,如西班牙 Almadén 汞矿床。这三种类型汞矿床约占汞资源的 95%^[21,61,78]。中国汞矿床主要类型为碳酸岩型,占汞资源的 90% 以上,代表性矿床有万山、水银厂等^[81]。汞主要以辰砂的形式赋存在汞矿床中,少数为自然汞及含汞硫盐^[78]。热泉型汞矿石的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-3.85\text{‰} \sim 1.99\text{‰}$,平均值为 $-0.77\text{‰} \pm 1.13\text{‰}$ (1SD, $n = 61$),该类型汞矿床没有报道 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 特征^[61,78]。硅质 - 碳酸岩类型汞矿石的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-2.52\text{‰} \sim 0.85\text{‰}$,平均值为 $-0.53\text{‰} \pm 0.60\text{‰}$ (1SD, $n = 64$); $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.02\text{‰} \sim 0.05\text{‰}$,平均值为 $0.01\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ (1SD, $n = 13$)^[78,82]。火山型 Almadén 矿床辰砂的

$\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-1.73\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$ (平均值为 $-0.56\text{‰} \pm 0.47\text{‰}$, 1SD , $n = 18$); $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.12\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$ (平均值为 $-0.05\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, 1SD , $n = 18$)^[83]。不同类型汞矿床 $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化范围很大,这可能是由于各个矿床经历了不同的成矿过程以及成矿地质背景的差异造成的。Almadén 汞矿床绝大部分样品无 MIF,也进一步说明与岩浆有关的汞可能不存在非质量分馏。

2.5.3 铅锌矿床

汞在铅锌矿床中主要以固溶体的形式赋存在闪锌矿中^[21]。世界上的铅锌矿床主要分为五种类型:①沉积岩容矿的海底喷气沉积矿床(SEDEX);②火山岩容矿的海底喷气沉积矿床(VMS);③碳酸盐容矿的后生沉积矿床(密西西比河谷型,MVT);④砂页岩容矿的沉积或者变质型矿床;⑤与岩浆岩有关的斑岩、矽卡岩、热液交代型矿床和陆相火山岩型矿床(IR型)^[84]。Yin等^[85]报道了全中国不同类型(SEDEX、VMS、MVT、IR型)铅锌矿床的汞同位素组成。Tang等^[35]、Liu等^[39]、Xu等^[36]分别报道了三江地区兰坪盆地内的金顶铅锌矿床;李子坪、富隆厂、上怒洛;昌都盆地内的拉诺玛、错纳铅锌矿床中的硫化物汞同位素组成。由于金顶矿床与世界上典型的MVT型铅锌矿床有很多相似之处,Leach等^[86]认为它应属于MVT型铅锌矿床的一个亚类。Xu等^[36]据拉诺玛和错纳铅锌矿床的矿床地质特征,也将其归纳为MVT型铅锌矿床。不同类型铅锌矿床的汞同位素如下:SEDEX型铅锌矿床的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-1.60\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$,平均值为 $-0.63\text{‰} \pm 0.43\text{‰}$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.09\text{‰} \sim 0.18\text{‰}$,平均值为 $0.03\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ (1SD , $n = 19$)^[85]。MVT型铅锌矿床的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-3.17\text{‰} \sim 2.71\text{‰}$,平均值为 $-0.05\text{‰} \pm 1.32\text{‰}$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.42\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$,平均值为 $-0.08\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ (1SD , $n = 131$)^[35-37,39,85]。VMS型铅锌矿床的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.84\text{‰} \sim -0.13\text{‰}$,平均值为 $-0.52\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.06\text{‰} \sim 0.06\text{‰}$,平均值为 $0.01\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ (1SD , $n = 14$)^[85]。IR型铅锌矿床的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.96\text{‰} \sim 0.54\text{‰}$,平均值为 $-0.32\text{‰} \pm 0.38\text{‰}$ (1SD , $n = 44$); $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围为 $-0.07\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$,平均值为 $0.02\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ (1SD , $n = 44$)^[85]。不同类型铅锌矿床的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化范围较大,Yin等^[85]认为可能与这些矿床所处的大地构造背景与成矿过程相关。MVT型和SEDEX型矿床样品存

在Hg-MIF,而VMS型和IR型铅锌矿床均无MIF。VMS型和IR型铅锌矿床的成矿物质来源被认为是与岩浆有关的,而MVT型和SEDEX型矿床的成矿物质则来自变质基底或者相应的地层^[36,39,85]。对于一些成因有争议的铅锌矿床,Hg-MIF将来或许可以作为判别铅锌矿床类型的依据。

2.5.4 铋矿床

中国是全球铋资源大国和生产大国,其储量和产量均居世界首位。中国铋矿床按成因及矿体形态分为热液层带型、热液脉型、岩浆热液型及砂矿型四种^[87]。按照矿产组合分类,铋矿床有单铋型、铋金型、铋银型、铋钨金型、铋汞型和铋多金属型^[87]。中国铋矿床类型多为单铋型,即以辉铋矿为主,占全国总储量的70%左右。湖南锡矿山铋矿床是单铋型铋矿的代表性矿床,也是世界最大的铋矿床。汞主要以固溶体的形式赋存在辉铋矿中^[37]。辉铋矿的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $0.04\text{‰} \sim 1.15\text{‰}$,平均值为 $0.41\text{‰} \pm 0.34\text{‰}$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.17\text{‰} \sim -0.03\text{‰}$,平均值为 $-0.11\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ (1SD , $n = 15$)^[37]。辉铋矿间的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 分馏达 1.1‰ ,Fu等^[37]认为其是由流体沸腾作用造成,而辉铋矿的Hg-MIF继承自元古代的变质基底。

2.5.5 金矿床

世界金矿的主要类型包括造山型、浅成低温热液型、卡林型、斑岩型四种类型,前三种类型也是中国金矿的主要产出类型^[88]。汞在不同类型金矿床中赋存形式有所差异,例如在高硫化型金矿床中以辰砂形式出现,在低硫化型金矿床中以含汞硫酸盐、Au-Ag汞齐的形式存在,在卡林型金矿床中则主要以固溶体形式赋存在黄铁矿、含砷黄铁矿中^[21-22]。Yin等^[38]报道了贵州水银洞卡林型金矿床,以及黑龙江先锋、四山林场与次火山有关的浅成低温热液型金矿床的汞同位素组成。Deng等^[89]报道了东北地区七个与中生代火成岩有关的浅成低温热液型金矿床(三道湾子、永新、旁开门、团结沟、富强、金厂、四平山)矿石的汞同位素组成。水银洞、四山林场、先锋三个矿床中的金肉眼不可见,因此,Yin等^[38]选用了金矿化围岩来代表矿床的汞同位素组成。水银洞金矿的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-1.19\text{‰} \sim 0.79\text{‰}$,平均值为 $0.09\text{‰} \pm 0.43\text{‰}$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.13\text{‰} \sim 0.00\text{‰}$,平均值为 $-0.09\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ (1SD , $n = 55$)。九个浅成低温热液型金矿床的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-1.89\text{‰} \sim 0.88\text{‰}$,平均值为 $-0.65\text{‰} \pm 0.56\text{‰}$; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-0.17\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$,平均值为

0.04‰ ± 0.09‰ (1SD, n = 82)^[38,89]。卡林型金矿和低温热液型金矿的 δ²⁰²Hg 变化范围均不大,且 Δ¹⁹⁹Hg 也基本在 0 值附近,推测这两种类型金矿汞的来源均与岩浆热液有关^[38,89]。

以上总结的地质储库的汞同位素组成见图 1,低温热液矿床的汞同位素组成见图 2。

3 汞同位素在成矿过程中的分馏机制

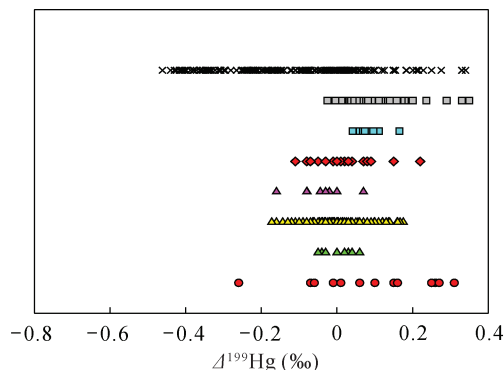
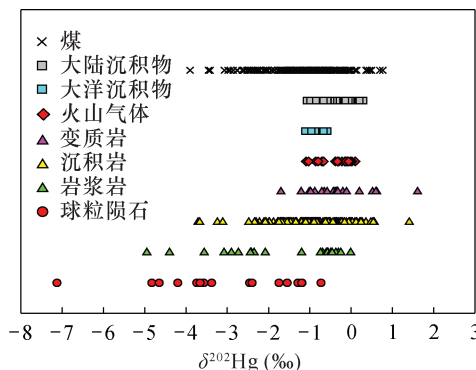
汞同位素存在质量分馏与非质量分馏两种分馏方式,并且这两种分馏方式受不同机制控制。因此,研究汞同位素的分馏机制有助于理解矿床中汞同位素的地球化学行为。Hg - MDF 可以揭示成矿流体迁移演化途径,识别某些成矿过程(如流体沸腾作

用)。Hg - MIF 对识别某些特殊地球化学过程(如光还原作用等)具有重要指示意义,因而可以有效地示踪源区的变化,判断成矿物质的来源。

3.1 汞的质量分馏机制

前人通过大量样品的分析测试及实验模拟发现,物理作用如蒸发、冷凝、吸附过程等^[90-94];化学作用如光致还原反应、氧化还原反应、配位体交换、非生物的甲基化作用、汞的去甲基化过程等^[95-96]、生物甲基化作用、脱甲基化作用等过程都可以引起汞同位素的质量分馏^[97-98]。

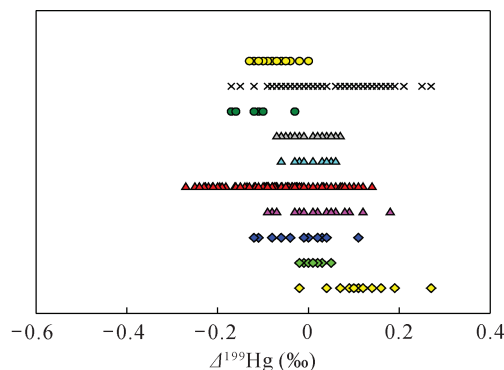
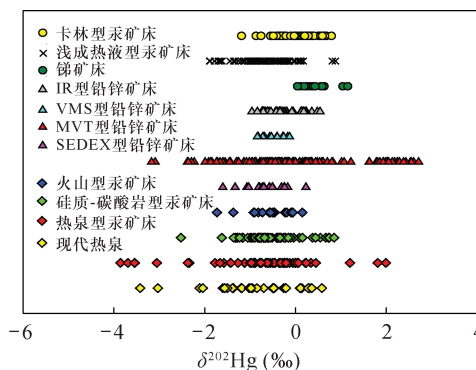
矿床中汞同位素分馏的理论体系还不是很完善,分馏机制也不是很明确。从前人的研究成果来看,以下过程可以引起较大的汞同位素质量分馏:



数据来源:球粒陨石数据引自 Meier 等^[53];岩浆岩数据引自 Moynier 等^[54]、Smith 等^[78]、Sherman 等^[79];沉积岩、变质岩数据引自 Blum 等^[4]、Xu 等^[36]、Fu 等^[37]、Yin 等^[38]、Smith 等^[78];火山气体数据引自 Zambardi 等^[80];大陆沉积物、大洋沉积物数据引自 Blum 等^[4];煤矿数据引自 Sun 等^[51]。

图1 地质储库的汞同位素组成

Fig. 1 Composition of mercury isotopes in geological reservoirs



数据来源:现代热泉数据引自 Smith 等^[78]、Sherman 等^[79];热泉型汞矿床数据引自 Smith 等^[61,78];硅质-碳酸岩型汞矿床数据引自 Smith 等^[78]、Yin 等^[82];火山型汞矿床数据引自 Gray 等^[83];SEDEX 型、VMS 型、IR 型铅锌矿床数据引自 Yin 等^[85];MVT 型铅锌矿床数据引自 Tang 等^[35]、Xu 等^[36]、Liu 等^[39]、Yin 等^[85];锑矿床数据引自 Fu 等^[37];浅成低温热液及卡林型金矿床数据引自 Yin 等^[38]、Deng 等^[89]。

图2 低温热液矿床的汞同位素组成

Fig. 2 Composition of mercury isotopes in epithermal deposits

①成矿过程中流体的沸腾作用^[37,39,61]或者挥发作用^[79];②冷凝过程^[80];③氧化还原反应^[78];④矿物沉淀过程引起动力学分馏^[35-36,39-40]。而流体从围岩萃取金属过程几乎不会发生分馏(MDF < ±0.05‰)^[78],因而推测高温条件下岩浆部分熔融及分离结晶过程所产生的汞同位素分馏可能会更小^[79]。值得注意的是,成矿过程中汞同位素的分馏往往受多个因素综合控制(图3)。

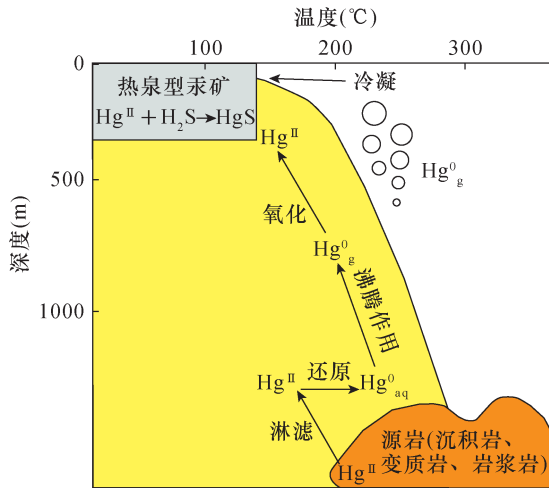


图3 热泉型汞矿床中汞同位素质量分馏图(据 Smith 等^[61]修改)

Fig. 3 Mass - dependent fractionation of mercury in hot spring mercury deposit (Modified after Smith, et al^[61])

3.1.1 沸腾作用

热液系统中流体的沸腾作用或者挥发作用可引起汞同位素发生显著的质量分馏。例如,美国内华达北部 National 矿区上部低硫型汞矿床和下部热液硫化物矿床的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 分馏可达 4.8‰^[61]。流体包裹体研究表明该矿床曾发生流体沸腾作用。汞同位素的分馏机理如下:在低硫型矿床中,汞主要以 Hg_{aq}^0 溶解气体存在于热液中, Hg_{aq}^0 可随着热液沿裂隙上升迁移,当热液上升到近地表时,压力骤降,流体冷却,导致沸腾作用发生。 Hg_{aq}^0 由液相转变为气相 Hg_{g}^0 , 轻的汞同位素优先进入气相。而下部残留相热液富集重的汞同位素,这部分汞主要以类质同象形式赋存于金银矿、硫盐及硫化物中。浅部轻的 Hg_{g}^0 被含氧地下水氧化成 Hg^{II} , 再与 H_2S 反应生成辰砂和黑辰砂。此外, Smith 等^[78] 对美国加利福尼亚海岸汞矿带内的多个地表泉华、汞矿床以及源岩样品开展了汞同位素组成研究,发现泉华比邻近的汞矿床富集轻的汞同位素,这是由沸腾作用导致的,

轻的汞同位素进入 Hg_{g}^0 , 随裂隙上升至地表以泉华的形式沉淀。汞矿床的汞同位素平均值虽然与源岩样品相近,但是矿床的汞同位素变化范围更大。流体包裹体及矿相学的证据表明这些矿床曾发生沸腾作用,因而沸腾作用可能是造成汞同位素分馏的主要因素。另外, Fu 等^[37] 报道流体沸腾作用可引起锡矿山内辉锑矿的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 分馏达到 1.1‰。 Sherman 等^[79] 发现美国黄石高原火山地区现代热泉从泉水中心、泉池中部、出水口到泉流下游,泉水和泉华的汞同位素均有变重的趋势,这是由 Hg_{aq}^0 通过挥发作用造成的。这一结论得到了实验的验证,在常温下 Hg^0 挥发可导致 MDF > 1‰^[91]。

3.1.2 冷凝过程

冷凝过程同样也可引起汞同位素瑞利分馏。 Zambardi 等^[80] 通过研究意大利 Vulcano Island 的火山气体汞同位素发现,火山气体中的气态物质 Hg_{g}^0 和固态颗粒 $\text{Hg}_{\text{p}}^{\text{II}}$ [固态颗粒 $\text{Hg}_{\text{p}}^{\text{II}}$ 以 $\text{HgCl}_{2(\text{aq})}$ 水溶性气溶胶、 $\text{HgS}(\text{s})$ 固体颗粒或者吸附态的 Hg^{II} 颗粒形式存在] $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值分别为 $-1.74\text{‰} \pm 0.18\text{‰}$ 和 $-0.11\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ 。 $\text{Hg}_{\text{p}}^{\text{II}}$ 和 Hg_{g}^0 间的分馏系数 $\alpha_{\text{cond-gas}}$ 为 1.00135 ± 0.00058 ^[80]。火山气体中的汞被氧化成 Hg^{II} 过程中,较重的汞同位素更容易进入较强化学键中,因而导致固态颗粒富集重的汞同位素。

3.1.3 氧化还原反应

到目前为止,还没有实验能定量地计算 Hg_{g}^0 被氧化成 $\text{Hg}_{\text{aq}}^{\text{II}}$ 的汞同位素分馏程度^[78]。但是,常温下它的逆反应 Hg^{II} 经有机质,或者光化学作用还原反应生成 Hg^0 , 可造成轻的汞同位素优先进入气相(MDF 最大可达 1.7‰)^[95]。在矿床形成的过程中,汞通常会经历一系列氧化还原反应,如源岩中的 Hg^{II} 被淋滤出来后还原成 Hg_{aq}^0 进入流体中,流体中的 Hg_{aq}^0 又通过挥发作用或者沸腾作用,以 Hg_{g}^0 形式进入地表或者地壳浅部, Hg_{g}^0 再被氧化成 Hg^{II} 与 H_2S 反应生成辰砂或者以固溶体的形式进入硫化物中。这些过程可以造成多大尺度的汞同位素质量分馏还需要模拟实验等进一步验证。

3.1.4 硫化物沉淀

成矿过程中硫化物沉淀可以引起汞同位素发生动力学分馏。 Tang 等^[35] 在研究金顶铅锌矿床不同成矿阶段硫化物的汞同位素组成时发现,早矿化阶段硫化物明显比晚矿化阶段要富集轻汞同位素(早矿化阶段硫化物的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为 $-3.17\text{‰} \sim -1.59\text{‰}$, 晚矿化阶段为 $-1.84\text{‰} \sim -0.57\text{‰}$)。

这一现象可解释为动力学分馏。假设早晚成矿阶段的汞都来自同一成矿流体,由于 Hg 具有很强的挥发性,在相对高温成矿流体中,轻汞同位素扩散能力明显大于重汞同位素,使得早期沉淀的硫化物相对富集轻汞同位素,而残留相则富集重汞同位素。此外, Xu 等^[36]在研究拉诺玛铅锌矿床时也发现,早期的闪锌矿比晚期的硫锑铅矿富集轻汞同位素。Zhu 等^[40]报道了西南印度洋脊现代海底热液同一块手标本样品上的黄铁矿($\delta^{202}\text{Hg}$ 变化范围为 $-0.74\% \sim -0.47\%$)比闪锌矿、黄铜矿($-0.36\% \sim -0.10\%$)要富集轻汞同位素,也说明不同的硫化物共生组合间可以发生明显的汞同位素分馏。

3.2 汞的非质量分馏机制

奇数汞同位素的非质量分馏可由两种机制解释,分别为核体积效应(Nuclear volume effect, NVE)和磁效应(magnetic isotope effect, MIE)。据 NVE 理论,奇数同位素原子核半径与原子核质量不呈线性关系^[99-100]。NVE 对于轻元素同位素影响不大,却显著地影响着像汞一类的重同位素。NVE 可以使¹⁹⁹Hg 和²⁰¹Hg 的原子半径小于与其相邻的偶同位素原子半径的平均值,导致¹⁹⁹Hg 和²⁰¹Hg 核上的电荷密度增大,在反应中价键更容易断裂,并产生奇数汞同位素的 MIF。NVE 可在物理和化学过程中发生。物理过程如 Hg⁰ 挥发作用^[92,101],化学作用如 Hg^{II} 在黑暗中还原成 Hg⁰ 等过程,都可以使汞同位素产生非质量分馏,并且使得 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值接近 1.6^[97]。MIE 效应产生的奇数汞同位素的 MIF 的理论为:偶数汞同位素的核自旋为 0,而奇数汞同位素(¹⁹⁹Hg、²⁰¹Hg)的核自旋非零(分别为 1/2 和 3/2)。奇数汞同位素具有非零的核磁瞬间,导致其原子核与核外电子发生磁耦合作用,从而产生奇数汞同位素 MIF^[102-103]。MIE 效应可在光化学还原反应过程中产生。如水体中的甲基汞(MeHg)光化学还原反应可导致 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值为 1.36;而 Hg^{II} 光化学还原反应可导致 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值介于 1.0~1.2 之间^[4,104]。综上所述,不同的分馏机制会造成不同的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值,因此可以用 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值来判断汞同位素的 MIF 分馏机制。

部分沉积岩、变质岩样品、铅锌矿床及锑矿床存在 Hg-MIF 异常现象(图 1、图 2),且 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值接近 1^[4,35-39],这些样品的 Hg-MIF 形成机制可能是某个地质历史时期经历了光化学还原反应造成的^[4]。主要原理如下: Hg_a^{II} 在光照条件下被还原成 Hg_a⁰,该过程会将奇数的汞同位素优先留在水溶液

中,而偶数汞同位素进入气相。随着反应的进行,溶液中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值会逐渐增加,气相中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值会逐渐减少^[95]。由于绝大部分沉积岩是在海相、湖相及河流相等水系中形成,汞在光照射下发生光化学还原反应,导致其产生一定程度的 Hg-MIF,沉积物继承了这些 Hg-MIF 特征,并在后期压实、成岩过程中继续保留。而赋存在沉积岩中的铅锌矿床和锑矿床的 Hg-MIF 则被认为继承自特定具有 Hg-MIF 特征的源岩^[36-37,39]。因此, Hg-MIF 可以直接示踪热液矿床的成矿物质来源,另外还可揭示汞在岩石圈中的循环过程^[89]。

4 结论及展望

鉴于 MC-ICP-MS 测试技术的飞速发展,高精度的汞同位素测定得以实现。研究者目前已获得了较为全面的天体和地球各主要储库的 Hg 同位素组成特征,对其分馏机制也有了初步认识。近十年来,汞同位素地球化学研究在矿床学领域得到广泛应用:①查明了汞在不同类型低温热液矿床中的赋存形式;②初步明确了成矿过程中汞同位素的分馏机理。成矿过程中流体的沸腾或者挥发作用、冷凝过程、氧化还原反应以及矿物沉淀过程等,是汞同位素质量分馏的主要控制因素。而汞同位素非质量分馏可能是由某个地质历史时期经历了光化学还原反应引起的。因此,汞同位素 MDF 和 MIF 二维体系可以精细地刻画汞在岩石圈中的循环过程以及各类矿床的成矿过程。汞同位素在指示低温热液金属矿床的成矿物质来源、流体迁移及沉淀途径、矿床形成机理和制约矿床成因等方面表现出巨大的潜力。

然而,汞同位素的研究仍存在以下亟待解决的问题:①汞同位素在岩浆作用过程,如地幔部分熔融、壳内部分熔融、岩浆结晶分异的分馏程度;热液作用过程,如淋滤过程、氧化还原反应、硫化物间的平衡分馏、成矿过程的物理化学条件的变化等所产生的汞同位素分馏程度缺少高温高压等模拟实验的验证和理论计算的支撑。②在利用汞同位素示踪矿床中成矿金属来源时,必须有足够的源区数据支持,现阶段各类岩石样品特别是岩浆岩和变质岩样品的汞同位素数据仍很少,需要今后工作加以补充和完善。③汞同位素地球化学在中高温热液矿床中的适用性还需进一步的实践工作加以证明。④由于矿床学研究中矿物组合非常复杂,为更好地了解和研究成矿过程中汞同位素的分馏机制以及矿床成因,开展原位汞同位素分析测试也显得尤为迫切和重要。

致谢:中国科学院地球化学研究所唐永永副研究员提供了部分数据,审稿人对本文提出宝贵的修改意见,在此一并表示衷心的感谢!

5 参考文献

- [1] 冯新斌,尹润生,俞奔,等.汞同位素地球化学概述[J].地学前缘,2015,22(5):124-135.
Feng X B, Yin R S, Yu B, et al. A review of Hg isotope geochemistry[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(5): 124-135.
- [2] Chen J B, Hintelmann H, Zheng W, et al. Isotopic evidence for distinct sources of mercury in lake waters and sediments [J]. Chemical Geology, 2016, 426: 33-44.
- [3] Štok M, Baya P A, Dietrich D, et al. Mercury speciation and mercury stable isotope composition in sediments from the Canadian Arctic Archipelago[J]. Science of the Total Environment, 2019, 671: 655-665.
- [4] Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. Mercury isotopes in Earth and environmental sciences[J]. Annual Review of Earth & Planetary Sciences, 2014, 42(1): 249-269.
- [5] Perrot V, Pastukhov M V, Epov V N, et al. Higher mass-independent isotope fractionation of methylmercury in the pelagic food web of Lake Baikal (Russia) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11): 5902-5911.
- [6] Sherman L S, Blum J D, Franzblau A, et al. New insight into biomarkers of human mercury exposure using naturally occurring mercury stable isotopes [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(7): 3403-3409.
- [7] Balogh S J, Tsui M T, Blum J D, et al. Tracking the fate of mercury in the fish and bottom sediments of Minamata Bay, Japan, using stable mercury isotopes [J]. Environmental & Technology, 2015, 49(9): 5399-5406.
- [8] Bonsignore M, Tamburrino S, Oliveri E, et al. Tracing mercury pathways in Augusta Bay (southern Italy) by total concentration and isotope determination [J]. Environmental Pollution, 2015, 205: 178-185.
- [9] Enrico M, Roux G L, Maruszczak N, et al. Atmospheric mercury transfer to peat bogs dominated by gaseous elemental mercury dry deposition [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(5): 2405-2412.
- [10] Du B Y, Li P, Feng X B, et al. Mercury exposure in children of the Wanshan mercury mining area, Guizhou, China [J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2016, 13(11): 1107.
- [11] Meng M, Sun R Y, Liu H W, et al. Mercury isotope variations within the marine food web of Chinese Bohai Sea: Implications for mercury sources and biogeochemical cycling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 384: 121379.
- [12] Huang J, Kang S C, Yin R S, et al. Mercury isotopes in frozen soils reveal transboundary atmospheric mercury deposition over the Himalayas and Tibetan Plateau [J]. Environmental Pollution, 2020, 113432.
- [13] Zheng W, Obrist D, Weis D, et al. Mercury isotope compositions across North American forests [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2016, 30(10): 1475-1492.
- [14] Sun R, Jiskra M, Amos H M, et al. Modelling the mercury stable isotope distribution of Earth surface reservoirs: Implications for global Hg cycling [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 246: 156-173.
- [15] Foucher D, Ogrinc N, Hintelmann H. Tracing mercury contamination from the Idrija mining region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 43(1): 33-39.
- [16] Feng X B, Foucher D, Hintelmann H, et al. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3363-3368.
- [17] Wiederhold J G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(5): 2606-2624.
- [18] Baptista-Salazar C, Hintelmann H, Biester H. Distribution of mercury species and mercury isotope ratios in soils and river suspended matter of a mercury mining area [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2018, 20(4): 621-631.
- [19] Schudel G, Kaplan R, Miserendino R A, et al. Mercury isotopic signatures of tailings from artisanal and small-scale gold mining (ASGM) in southwestern Ecuador [J]. Science of The Total Environment, 2019, 686: 301-310.
- [20] Bonsignore M, Manta D S, Barsanti M, et al. Mercury isotope signatures in sediments and marine organisms as tracers of historical industrial pollution [J]. Chemosphere, 2020, 258: 127435.
- [21] Rytuba J J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact [J]. Environmental Geology, 2003, 43(3): 326-338.
- [22] 胡瑞忠,付山岭,肖加飞.华南大规模低温成矿的主要科学问题[J].岩石学报, 2016, 32(11): 3239-3251.

- Hu R Z, Fu S L, Xiao J F. Major scientific problems on low - temperature metallogenesis in South China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32 (11) : 3239 - 3251.
- [23] Hu R Z, Fu S L, Huang Y, et al. The giant South China Mesozoic low - temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 137 : 9 - 34.
- [24] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题 [J]. *中国科学基金*, 2019, 33 (2) : 106 - 111.
Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues [J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 2019, 33 (2) : 106 - 111.
- [25] 胡瑞忠, 温汉捷, 叶霖, 等. 扬子地块西南部关键金属元素成矿作用 [J]. *科学通报*, 2020, 65 (33) : 3700 - 3714.
Hu R Z, Wen H J, Ye L, et al. Metallogeny of critical metals in the Southwestern Yangtze Block [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65 (33) : 3700 - 3714.
- [26] 温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 等. 中国镓锗铟锡资源 [J]. *科学通报*, 2020, 65 (33) : 3688 - 3699.
Wen H J, Zhu C W, Du S J, et al. Metallogeny of critical metals in the southwestern Yangtze Block [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65 (33) : 3688 - 3699.
- [27] 胡瑞忠, 陈伟, 毕献武, 等. 扬子克拉通前寒武纪基底对中生代大面积低温成矿的制约 [J]. *地学前缘*, 2020, 27 (2) : 137 - 150.
Hu R Z, Chen W, Bi X W, et al. Control of the Precambrian basement on the formation of the Mesozoic largescale low - temperature mineralization in the Yangtze Craton [J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27 (2) : 137 - 150.
- [28] Kelley K D, Wilkinson J J, Chapman J B, et al. Zinc isotopes in sphalerite from base metal deposits in the Red Dog District, northern Alaska [J]. *Economic Geology*, 2009, 104 (6) : 767 - 773.
- [29] Hammerli J, Spandler C, Oliver N H, et al. Zn and Pb mobility during metamorphism of sedimentary rocks and potential implications for some base metal deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50 : 657 - 664.
- [30] Duan J L, Tang J X, Lin B. Zinc and lead isotope signatures of the Zhaxikang Pb - Zn deposit, South Tibet: Implications for the source of the ore - forming metals [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 78 : 58 - 68.
- [31] Li M L, Liu S A, Xue C J, et al. Zinc, cadmium and sulfur isotope fractionation in a supergiant MVT deposit with bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 265 : 1 - 18.
- [32] Zhang H J, Xiao C Y, Wen H J, et al. Homogeneous Zn isotopic compositions in the Maozu Zn - Pb ore deposit in Yunnan Province, southwestern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 109 : 1 - 10.
- [33] Zhu C W, Wang J, Zhang J W, et al. Isotope geochemistry of Zn, Pb and S in the Ediacaran strata hosted Zn - Pb deposits in southwest China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117 : 103274.
- [34] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Cadmium isotope fractionation in the fule Mississippi Valley - type deposit, southwest China [J]. *Mineralium Deposita*, 2017, 52 (5) : 675 - 686.
- [35] Tang Y Y, Bi X W, Yin R S. Concentrations and isotopic variability of mercury in sulfide minerals from the Jinding Zn - Pb deposit, southwest China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 90 : 958 - 969.
- [36] Xu C X, Yin R S, Peng J T, et al. Mercury isotope constraints on the source for sediment - hosted lead - zinc deposits in the Changdu Area, southwestern China [J]. *Mineralium Deposita*, 2018, 53 : 339 - 352.
- [37] Fu S L, Hu R Z, Yin R S, et al. Mercury and *in situ* sulfur isotopes as constraints on the metal and sulfur sources for the world ' s largest Sb deposit at Xikuangshan, southern China [J]. *Mineralium Deposita*, 2020, 55 : 1353 - 1364.
- [38] Yin R S, Deng C Z, Lehmann B et al. Magmatic - hydrothermal origin of mercury in carlin - style and epithermal gold deposits in China: Evidence from mercury stable isotopes [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3 (8) : 1631 - 1639.
- [39] Liu Y F, Qi H W, Bi X W, et al. Mercury and sulfur isotopic composition of sulfides from sediment - hosted lead - zinc deposits in Lanping Basin, southwestern China [J]. *Chemical Geology*, 2020, 559 : 119910.
- [40] Zhu C W, Tao C H, Yin R S, et al. Seawater versus mantle sources of mercury in sulfide - rich seafloor hydrothermal systems, southwest Indian Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 281 : 91 - 101.
- [41] 孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 等. 铋的地球化学行为以及铋同位素研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35 (4) : 339 - 348.
Meng Y M, Hu R Z, Gao J F, et al. Research progress on Sb geochemistry and Sb isotopes [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35 (4) : 339 - 348.
- [42] Gao Z F, Zhu X K, Sun J, et al. Spatial evolution of Zn - Fe - Pb isotopes of sphalerite within a single ore body: A case study from the Dongshengmiao ore deposit, Inner

- Mongolia, China [J]. *Mineralium Deposita*, 2018, 53: 55 – 65.
- [43] 秦燕,徐衍明,侯可军,等. 铁同位素分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2): 151 – 161.
Qin Y, Xu Y M, Hou K J, et al. Progress of analytical techniques for stable iron isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 151 – 161.
- [44] Li Y, McCoy – West A, Zhang S, et al. Controlling mechanisms for molybdenum isotope fractionation in porphyry deposits: The Qulong example [J]. *Economic Geology*, 2019, 114(5): 981 – 992.
- [45] 闻静,张羽旭,温汉捷,等. 特殊地质样品中钼同位素分析的化学前处理方法研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 30 – 40.
Wen J, Zhang Y X, Wen H J, et al. Research on the chemical pretreatment for Mo isotope analysis of special geological samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 30 – 40.
- [46] Molnár F, Mänttari I, O’ Brien H, et al. Boron, sulphur and copper isotope systematics in the orogenic gold deposits of the Archaean Hattu schist belt, eastern Finland[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 77: 133 – 162.
- [47] 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): 2807 – 2818.
- [48] Blum J D, Johnson, M W. Recent developments in mercury stable isotope analysis[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 733 – 757.
- [49] Yin R S, Feng X B, Shi W F. Application of the stable – isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10): 1467 – 1477.
- [50] Yin R S, Feng X B, Chen J. Mercury stable isotopic compositions in coals from major coal producing fields in China and their geochemical and environmental implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5565 – 5574.
- [51] Sun R Y, Sonke J E, Liu G. Biogeochemical controls on mercury stable isotope compositions of world coal deposits: A review [J]. *Earth – Science Reviews*, 2016, 152: 1 – 13.
- [52] 李春辉,梁汉东,曹庆一,等. 煤汞同位素地球化学研究进展[J]. *高校地质学报*, 2018, 24(4): 536 – 550.
Li C H, Liang H D, Cao Q Y, et al. Progresses on mercury isotopic geochemistry of coal [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2018, 24(4): 536 – 550.
- [53] Meier M M M, Cloquet C, Marty B. Mercury (Hg) in meteorites: Variations in abundance, thermal release profile, mass – dependent and mass – independent isotopic fractionation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 182: 55 – 72.
- [54] Moynier F, Chen J B, Zhang K, et al. Chondritic mercury isotopic composition of Earth and evidence for evaporative equilibrium degassing during the formation of eucrites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020: 116544.
- [55] Sial A N, Lacerda L D, Ferreira V P, et al. Mercury as a proxy for volcanic activity during extreme environmental turnover: The Cretaceous – Paleogene transition [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2013, 387(7): 153 – 164.
- [56] Thibodeau A M, Ritterbush K, Yager J A, et al. Mercury anomalies and the timing of biotic recovery following the End – Triassic mass extinction [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 1 – 8.
- [57] Thibodeau A M, Bergquist B A. Do mercury isotopes record the signature of massive volcanism in marine sedimentary records? [J]. *Geology*, 2017, 45(1): 95 – 96.
- [58] Sial A N, Chen J B, Lacerda L D, et al. Mercury enrichment and Hg isotopes in Cretaceous – Paleogene boundary successions: Links to volcanism and palaeoenvironmental impacts [J]. *Cretaceous Research*, 2016, 66: 60 – 81.
- [59] Grasby S E, Shen W, Yin R, et al. Isotopic signatures of mercury contamination in latest Permian oceans [J]. *Geology*, 2017, 45(1): 55 – 58.
- [60] Shen J, Algeo T J, Planavsky N J, et al. Mercury enrichments provide evidence of Early Triassic volcanism following the End – Permian mass extinction [J]. *Earth Science Reviews*, 2019, 195: 191 – 212.
- [61] Smith C N, Kesler S E, Klaue B, et al. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems [J]. *Geology*, 2005, 33(10): 825 – 828.
- [62] Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388: 353 – 359.
- [63] 李仲根,冯新斌,何天容,等. 王水水浴消解 – 冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(2): 140 – 143.
Li Z G, Feng X B, He T R, et al. Determination of total mercury in soil and sediment by aquaregia digestion in the water bath coupled with cold vapor atom fluorescence spectrometry [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(2): 140 – 143.

- [64] 林海兰,朱日龙,于磊,等.水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋[J].光谱学与光谱分析,2020,40(5):1528-1533.
Lin H L, Zhu R L, Yu L, et al. Determination of arsenic, mercury, selenium, antimony and bismuth in soil and sediments by water bath digestion - atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(5): 1528 - 1533.
- [65] 王翠萍,闫海鱼,刘鸿雁,等.使用Lumex测汞仪快速测定固体样品中总汞的方法[J].地球与环境,2010,38(3):378-382.
Wang C P, Yan H Y, Liu H Y, et al. The method of rapidly measuring total mercury in solid samples using Lumex analytical equipment[J]. Earth and Environment, 2010, 38(3): 378 - 382.
- [66] 李世龙,李丽和,蓝月存,等.运用测汞仪快速测定水系沉积物中的总汞[J].广州化学,2016,41(2):68-71.
Li S L, Li L H, Lan Y C, et al. Rapid determination of total mercury in sediment by using Lumex analytical equipment [J]. Guangzhou Chemistry, 2016, 41 (2): 68 - 71.
- [67] Dzurko M, Foucher D, Hintelmann H. Determination of compound - specific Hg isotope ratios from transient signals using gas chromatography coupled to multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC - ICP/MS) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 393(1): 345 - 355.
- [68] Yin R S, Krabbenhoft D P, Bergquist B A, et al. Effects of mercury and thallium concentrations on high precision determination of mercury isotope composition by Neptune Plus multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(10): 2060 - 2068.
- [69] Geng H Y, Yin R S, Li X D. An optimized protocol for high precision measurement of Hg isotopic compositions in samples with low concentrations of Hg using MC - ICP - MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(11): 1932 - 1940.
- [70] Zhu X K, O' Nions R K, Guo Y, et al. Determination of natural Cu - isotope variation by plasma - source mass spectrometry; Implications for use as geochemical tracers [J]. Chemical Geology, 2000, 163(1): 139 - 149.
- [71] Matthias M M M, Cloquet C, Marty B. Mercury (Hg) in meteorites: Variations in abundance, thermal release profile, mass - dependent and mass - independent isotopic fractionation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 182: 55 - 72.
- [72] 迟清华.汞在地壳、岩石和疏松沉积物中的分布[J].地球化学,2004,33(6):641-648.
Chi Q H. Abundance of mercury in crust, rocks and loose sediments [J]. Geochimica, 2004, 33(6): 641 - 648.
- [73] Gehrke G E, Blum J D, Meyers P A. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a Mid - Pleistocene western Mediterranean sapropel [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 1651 - 1665.
- [74] Ketris M, Yudovich Y E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78: 135 - 148.
- [75] Shen J, Algeo T J, Chen J, et al. Mercury in marine Ordovician/Silurian boundary sections of South China is sulfide - hosted and non - volcanic in origin [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2019, 511: 130 - 140.
- [76] Canil D, Crockford P W, Rossin R, et al. Mercury in some arc crustal rocks and mantle peridotites and relevance to the moderately volatile element budget of the Earth [J]. Chemical Geology, 2015, 396: 134 - 142.
- [77] 侯渭,谢鸿森,周文戈.陨石分类研究进展及其地学意义[J].地质科技情报,2001,20(1):25-29.
Hou W, Xie H S, Zhou W G. Development of studies on meteorite taxonomy and its significance in Earth science [J]. Geological Science and Technology Information, 2001, 20(1): 25 - 29.
- [78] 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 - 4): 399 - 407.
- [79] Sherman L S, Blum J D, Nordstrom D K, et al. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea - floor rift [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 279(1 - 2): 86 - 96.
- [80] Zambardi T, Sonke J E, Toutain J P, et al. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy) [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 277(1 - 2): 236 - 243.
- [81] 《中国矿床》编委会.中国矿床[M].北京:地质出版社,1994.
Editorial committee of < Mineral deposit in China >. Mineral deposit in China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.
- [82] Yin R S, Feng X B, Wang J X, et al. 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 [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 72 – 79.
- [83] Gray J E, Pribil M J, Higuera P L. Mercury isotope fractionation during ore retorting in the Almadén mining district, Spain [J]. *Chemical Geology*, 2013, 357: 150 – 157.
- [84] 戴自希, 盛继福, 白冶, 等. 世界铅锌资源的分布与潜力[M]. 北京: 地震出版社, 2005.
Dai Z X, Sheng J F, Bai Y, et al. Distribution and potentiality of lead and zinc resources in the world[M]. Beijing: Seismological Press, 2005.
- [85] Yin R S, Feng X B, Hurley J P, et al. Mercury isotopes as proxies to identify sources and environmental impacts of mercury in sphalerites[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 18686.
- [86] Leach D L, Song Y C, Hou Z Q. The world – class Jinding Zn – Pb deposit: Ore formation in an evaporite dome, Lanping Basin, Yunnan, China [J]. *Mineralium Deposita*, 2016, 52: 281 – 296.
- [87] 赵一鸣, 吴良士, 白鸽, 等. 中国主要金属矿床成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1 – 411.
Zhao Y M, Wu L S, Bai G, et al. Mineral deposit in China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 1 – 411.
- [88] 王义天, 刘俊辰, 毛景文. 3种主要类型金矿床成矿特征、成矿条件及找矿意义[J]. *黄金*, 2020, 41(9): 12 – 21.
Wang Y T, Liu J C, Mao J W, et al. Metallogenic characteristics and conditions of 3 main types of gold deposits and their exploration significances [J]. *Gold*, 2020, 41(9): 12 – 21.
- [89] Deng C Z, Sun G Y, Rong Y M. Recycling of mercury from the atmosphere – ocean system into volcanic – arc – associated epithermal gold systems [J]. *Geology*, 2020, 49. <https://doi.org/10.1130/G48132.1>.
- [90] Zambardi T, Sonke J E, Toutain J P, et al. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277(1 – 2): 236 – 243.
- [91] 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): 1097 – 1104.
- [92] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, et al. Mercury isotope fractionation during liquid – vapor evaporation experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(10): 2693 – 2711.
- [93] 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): 4191 – 4197.
- [94] 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): 6654 – 6662.
- [95] 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.
- [96] Zheng W, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(22): 6704 – 6715.
- [97] Kritee K, Blum J D, Barkay T. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) by different microbial pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9171 – 9177.
- [98] Kritee K, Barkay T, Blum J D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(5): 1285 – 1296.
- [99] Bigeleisen J. Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy elements [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(15): 3676 – 3680.
- [100] Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(9): 2170 – 2189.
- [101] Ghosh S, Schauble E A, Couloume G L, et al. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid – vapor evaporation experiments [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 5 – 12.
- [102] Buchachenko A L. Magnetic isotope effect: Nuclear spin control of chemical reactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(44): 9995 – 10011.
- [103] Motta L C, Chien A D, Rask A E, et al. Mercury magnetic isotope effect: A plausible photochemical mechanism [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124: 3711 – 3719.
- [104] Motta L C, Kritee K, Blum J D, et al. Mercury isotope fractionation during the photochemical reduction of Hg(II) coordinated with organic ligands [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124: 2842 – 2853.

Advances in the Study on Mercury Isotope Geochemistry and Its Application in Mineral Deposits

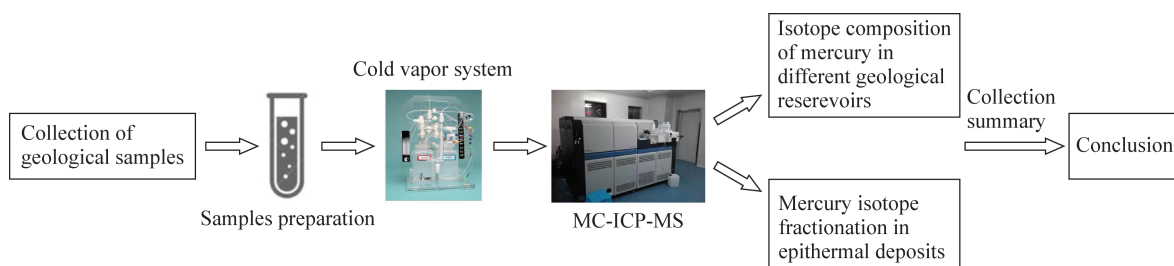
XU Chun-xia¹, MENG Yu-miao^{2*}, HUANG Cheng¹, TANG Chun¹, ZHENG Fang-wen¹

(1. School of Hydraulic and Ecological Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

HIGHLIGHTS

- (1) With the development of MC-ICP-MS technology in the past two decades, natural samples have achieved high-precision mercury isotope composition analysis.
- (2) Different geological reservoirs have variable Hg isotope compositions.
- (3) Mercury isotopes can be used as a geochemical tracer for metal sources and ore-forming processes.



ABSTRACT

BACKGROUND: As an important mineralization element, mercury is widely distributed in different geological bodies and participates in diagenesis and mineralization. With the rapid development of mass spectrometry technology, the field of mercury isotope geochemistry has made remarkable progress. Mercury isotopes have been widely used to trace the biogeochemical processes of the earth's surface and mercury pollution. In recent years, mercury isotopes have been applied to reveal the evolution of planets, identify large igneous provinces in geological history, and trace the sources of mineral deposits.

OBJECTIVES: To summarize the mercury isotope compositions of different geological reservoirs (meteorites, terrestrial rocks, coal, sediments, volcanic emissions, epithermal deposits) and investigate the factors controlling the Hg isotope fractionation during ore-forming processes in epithermal deposits.

METHODS: Literature reviewed that included published data from this research group and others.

RESULTS: Based on previous studies, the isotope composition of mercury in different geological reservoirs was systematically studied. The mercury isotopic composition of geological reservoirs such as meteorites, magmatic rocks, metamorphic rocks, sedimentary rocks, and volcanic gases varied greatly, and some samples also contained non-mass fractionation information. The occurrence and isotopic composition characteristics of low-temperature hydrothermal deposits (modern hot springs, mercury deposits, lead-zinc deposits, antimony deposits, gold deposits) was the focus of this review, and the basic framework of the mercury isotope system construction. Combined with the latest research results, a comprehensive summary of the mercury isotope fractionation mechanism that may have occurred in the mineralization process of the deposit was carried out. The mass fractionation of mercury isotopes in hydrothermal deposits may be caused by fluid volatilization or boiling, condensation, redox reactions, and sulfide precipitation. The non-mass fractionation of mercury isotopes in rocks and ores may be the product of mercury photochemistry during the geological history, or the inheritance of a specific source rock information.

CONCLUSIONS: In the future, mercury isotope has great application potential in tracing the ore-forming source of low-temperature hydrothermal deposits and characterizing the evolution of ore-forming fluids.

KEY WORDS: mercury isotopes; isotopic fractionation; tracing ore-forming processes; geological reservoirs; hydrothermal deposit