Discrimination et traçage isotopique des sources anthropiques du mercure dans l'environnement

Nicolas Estrade

▶ **To cite this version:**

Nicolas Estrade. Discrimination et traçage isotopique des sources anthropiques du mercure dans l'environnement. Géochimie. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2010. Français. NNT : . tel-00566776

HAL Id: tel-00566776

https://theses.hal.science/tel-00566776

Submitted on 17 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° |__|__|__|__|__|__|__|__|

THESE

présentée à

L'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications

par

Nicolas Estrade

Pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité: Environnement et Matériaux

Discrimination et traçage isotopique des sources anthropiques du mercure dans l'environnement

---

Devant le Jury:

Rapporteurs:

Joel D. Blum, Professeur, Université du Michigan (USA)
Rémi Losno, Professeur, Université Paris 7 (France)

Examinateurs:

Francis Albarède, Professeur, Ecole Normale Supérieur de Lyon (France)
David Amouroux, Directeur de Recherche, UPPA (France)
Jean Carignan, Ingénieur de Recherche, CRPG-CNRS (France)
Olivier Donard, Directeur de Recherche, UPPA (France)
Philippe Négrel, Ingénieur de Recherche, BRGM (France)
Dominik Weiss, Senior Lecturer, Imperial College London (Royaume-Uni)

Invités

Hélène Roussel, Ingénieur, ADEME (France)
Luc Allard, Directeur HAGANIS (France)

Soutenue publiquement le 24 septembre 2010

DISCRIMINATION ET TRAÇAGE ISOTOPIQUE DES SOURCES ANTHROPIQUES DU MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT

Nicolas Estrade

Sous la direction de:

Jean Carignan, CRPG-CNRS, Nancy
Olivier Donard, IPREM/LCABIE, Pau

Géosciences pour une Terre durable
brgm

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

cnrs dépasser les frontières

CRPG

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Résumé

À l'échelle globale, les sources anthropiques du mercure (Hg) atmosphérique dominent largement les sources naturelles avec une contribution d'environ 50-75% du Hg total. La déposition du mercure anthropique dans les écosystèmes est estimée à au moins trois fois la déposition des sources préindustrielles. À l'échelle locale, les différentes sources anthropiques du mercure (combustion de charbon, incinération, sidérurgie, métallurgie, etc.) engendrent des contaminations locales du compartiment terrestre comme les sols, la végétation ou les systèmes aquatiques. Néanmoins, même s'il est possible de mettre en évidence la contamination liée au mercure dans un échantillon ou un écosystème en analysant sa concentration en mercure total, il n'est pas possible de déterminer précisément l'origine de ce mercure. Avec l'apport des nouveaux instruments du type MC ICP/MS, on peut maintenant mesurer avec une très grande précision la composition isotopique du Hg. Cette précision permet d'ouvrir une nouvelle dimension scientifique pour déterminer l'origine d'une pollution. La signature isotopique du mercure dans un échantillon devient donc en quelque sorte sa carte d'identité, permettant de reconstruire son histoire et déterminer son origine.

Le travail de thèse a consisté à mesurer la composition isotopique du mercure dans différents compartiments environnementaux récepteurs des retombées atmosphériques de Hg ainsi que dans des matériaux issus de systèmes industriels afin de discriminer et tracer les sources anthropiques dans l'environnement. Une première partie de ce travail s'intéresse à l'analyse isotopique du mercure dans différentes matrices environnementales et matériaux de référence en utilisant la génération de vapeurs froides couplée à l'ICP-MS multicollecteur. Ensuite, une étude rapporte les amplitudes de fractionnements isotopiques dépendants et indépendants de la masse mesurées lors de travaux expérimentaux sur l'évaporation du mercure dans le système liquide - vapeur ainsi que durant sa réduction abiotique par les rouilles vertes. L'amplitude de fractionnement isotopique mesurée dans le système liquide-vapeur en cinétique et à l'équilibre présente des contrastes de fractionnements dépendants de la masse très importants. Dans les deux cas, des fractionnements isotopiques indépendants de la masse de faible amplitude ont été mis en évidence. L'amplitude de fractionnement mesurée lors de la réduction abiotique montre des fractionnements uniquement dépendants de la masse de l'ordre de grandeur rapporté pour d'autres types de réduction. Une troisième partie s'intéresse aux fractionnements dépendants et indépendants de la masse des isotopes du mercure pour tracer les sources anthropiques et naturelles. La composition isotopique du mercure mesurée dans des lichens en milieu urbain montre des gradients significatifs en fonction des zones géographiques permettant de conclure sur l'origine des sources de mercure atmosphériques. La composition isotopique du mercure mesurée dans des sols contaminés industriels et urbains indique que la signature de la source de contamination est préservée avec le temps et les conditions du sol permettant ainsi de tracer les sources de contaminations anthropiques. Une quatrième partie rapporte des résultats préliminaires réalisés sur un incinérateur de déchets en milieu urbain. La composition isotopique du mercure dans les cendres de l'incinérateur indique des processus de fractionnements isotopiques lors de la condensation des fumées. La composition isotopique du mercure mesurée en sortie de cheminée indique que le Hg(II) susceptible de se déposer à proximité de la source présente uniquement des fractionnements dépendants de la masse alors que la fraction Hg^0 peut présenter, dans certaines conditions, des fractionnements indépendants de la masse, donnant ainsi de nouveaux outils pour tracer les sources anthropiques du mercure dans l'environnement.

Abstract

Global Mercury (Hg) atmospheric emissions are dominated by anthropogenic sources, contributing to around 50-75% of the total Hg. The deposition of anthropogenic sources is estimated to be as large as three fold the pre-industrial ones. At local scale, many anthropogenic sources (coal combustion, incineration, metallurgy, etc) involve contamination of surrounding environments such as soils, vegetation or aquatic ecosystems. Anthropogenic contaminations can be revealed by total mercury concentration measurement, however, the origin of the contamination can not be accurately determined. With the improvement of MC-ICP/MS, the mercury isotopic composition can now be precisely measured, leading to a new scientific field for determining the fingerprint of mercury pollutions.

This work reports on the mercury isotopic composition of several environmental compartments as well as anthropogenic materials in order to characterize sources and trace anthropogenic contamination into the environment. Firstly, this work summarizes results from isotopic analysis in multiple environmental matrices and reference materials. Secondly, a study reports on mass dependent and mass independent fractionation of Hg isotopes during experimental works on liquid mercury evaporation and abiotic reduction by green rust. Equilibrium evaporation involves relatively small magnitude of mass dependent fractionation. In contrast, kinetic evaporation involves large mass dependent fractionation. Futermore, small mass independent fractionations were measured in both conditions. Isotopic fractionation during abiotic reduction involves similar mass dependent fractionation factor than reported for other reduction conditions. A third part consists in showing how to use mercury isotope composition to discriminate and trace anthropogenic and natural sources. Mercury measured in lichens from an urban area displayed a significant range of isotopic ratios showing mass dependent and mass independent fractionation. The isotopic composition was characteristic of the geographical area and can be use to discriminate the atmospheric mercury sources (anthropogenic and atmospheric pool). Mercury isotope compositions in contaminated and urban soils indicate that the isotope signature of the anthropogenic source was preserved with time and for the soil conditions. This demonstrates a high potential for mercury isotopes to trace anthropogenic sources. Finally, this work presents preliminary results on the Hg isotopic composition of fly ashes and fume emissions of a municipal solid waste combustor located in an urban area. Mercury isotope fractionation during the condensation of the fumes is reported. The Hg isotopic composition of Hg(II) at the stack exhaust indicates mass dependent fractionation whereas the Hg^0 may be affected by mass independent fractionation giving novel insight for anthropogenic source tracing.

Remerciements

Ce travail n'aurait pu se faire sans les compétences scientifiques, l'aide technique et la générosité de l'ensemble des personnes qui ont croisé ma route durant ces quatre années de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes deux directeurs de thèse, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. D'abord Olivier Donard de m'avoir envoyé en un coup de téléphone vers mon futur co-directeur de thèse Jean Carignan. Merci d'avoir contribué à mon apprentissage et à mon ouverture d'esprit sur les questions économiques et politiques qui jalonnent le travail de chercheur. "Parce que l'on ne peut pas résoudre la Science en une thèse", je remercie Jean Carignan pour toutes les compétences scientifiques et humaines qu'il m'a transmis ainsi que pour la disponibilité et la réactivité à mon égard durant ces quatre années.

Je remercie les co-financeurs de cette thèse: l'ADEME et le BRGM. D'abord Christian Fouillac (BRGM) d'avoir répondu à l'appel d'Olivier Donard. Ensuite, Philippe Négrel (BRGM) pour sa sympathie et son enthousiasme durant nos rencontres et pour m'avoir suivi durant ces trois ans. Je remercie l'ADEME, et particulièrement Hélène Roussel, ingénieur sites et sols pollués pour son intérêt lors de nos rencontres.

Je remercie les membre du jury extérieurs à cette thèse, Francis Albarède, Joel Blum, Rémi Losno et Dominik Weiss, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie l'entreprise publique HAGANIS en charge du traitement des déchets et de l'assainissement sur la Communauté de Communes Metz Métropole, son président, M. Luc Allard ainsi que Thierry Godard et Julie Martin pour leur réactivité lors des campagnes de prélèvement des émissions de l'incinérateur. Je remercie aussi Nicolas Koun de la société LECES en charge des prélèvements en cheminée.

Ce travail doit également beaucoup aux compétences techniques et à la générosité de deux personnes, au CPRG et à l'IPREM. D'abord Luc Marin, responsable du laboratoire de Chimie du SARM au CRPG de m'avoir toujours accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir transmis de nombreuses connaissances sur la préparation des échantillons et la chimie. Ensuite Emmanuel Tessier à l'IPREM, pour le temps qu'il m'a consacré ainsi que pour toutes les connaissances transmises sur l'analyse et l'échantillonnage du mercure gazeux et la préparation des missions.

Au CRPG, je remercie vivement Tioga Gulon et Pierre-Yves Martin, pour m'avoir aidé et accompagné sur toutes les missions d'échantillonnage à l'incinérateur ainsi que pour leur bonne humeur. À l'IPREM je remercie Sylvain Bérail, ingénieur d'études, en charge

du MC-ICP-MS, pour m'avoir fait confiance lors de mes analyses. Je n'oublierai pas au CRPG Catherine Zimmerman, la reine de la haute pression ainsi que Laurie Reisberg et Larry Shengold.

Ce travail s'est enrichi de nombreuses discussions scientifiques. La première personne à remercier est Jeroen Sonke du LMTG pour ses discussions riches ainsi que sa réactivité sur les corrections d'articles en collaboration (ou non). La seconde est Christophe Cloquet du CRPG pour les nombreux échanges de qualité que nous avons eu et sa sympathie. Je n'oublierai pas non plus David Amouroux de l'IPREM et Frédéric Jorand du LCPME. Je tiens à remercier Wen Hanjie, chercheur à Guyiang en Chine, pour les nuits sur l'Isoprobe mais surtout pour l'accueil et l'organisation de notre mission en Chine. De nombreux thésards, post-doc ou chercheurs ont aussi contribué à enrichir mon raisonnement, comme Johan Villeneuve, Sylvain Bouchet, Yves Marrocchi, Johan Far, Romain Bridou, Pierre Cartigny, Catherine Bourgain.

Du point de vue logistique, je n'oublierai pas Odile André et Aurélie Didot, toutes deux secrétaires au CRPG, pour leur précieuse aide sur l'achat de matériel, les bons de commande, les missions. À l'IPREM, je remercie Sophie Puyou-Lacassie ainsi que Géraldine Bourguet pour leur disponibilité et leur réactivité dans l'organisation de mes nombreux déplacements.

Les cinq étoiles des plus grands hôtels ne sont pas assez nombreuses pour décrire l'accueil qui m'a été réservé lors de mes différents trajets pour des analyses, des conférences et autres travaux durant cette thèse. Je tiens donc à remercier tous les gens qui ont répondu présent pour m'héberger. À Nancy: dès le premier jour, j'étais sans appartement, Julie et Anthonin m'ont recueilli et s'en est suivi, Yves, Jenny, Jojo, Jean et Caroline, Aurélie, Émilie. À Toulouse, pour les analyses au LMTG, Jeroen, Félix, Hélène. À Lyon, pour quelques analyses à l'ENS: Guillaume, Laure et Dindent. À Paris, en transit pour des conférences, des réunions, Yves, Babast et la Goule. Même à Pau il a fallu trouver un hébergement temporaire alors Anne et moi remercions Raphaëlle, Sylvain et Fanette, Fanny et Fabien, Marlène et Maxime.

Ce manuscrit est illustré par les photos d'Yves Marrocchi, chercheur et photographe de bâtiments abandonnés (www.residues.net) que je remercie vivement pour les quelques bâtiments abandonnés que j'ai eu l'occasion de découvrir.

Enfin, je tiens à remercier Anne ma compagne, pour m'avoir accompagné durant ces quatre années et de m'avoir donné un autre regard sur tout ce travail ainsi que sur la recherche en général. Et puis une pensée à mère... sans qui!!!

Table des matières

Introduction **1**

Chapitre 1: Contexte scientifique **9**

A. GEOCHIMIE DU MERCURE 11
A.1. Le caractère dual du mercure 11
A.1.1. Un élément «essentiel» 11
A.1.2. Un contaminant puissant 12

A.2. Le cycle du mercure 13
A.2.1. L'influence des sources anthropiques 13
A.2.2. Les émissions naturelles 14
A.2.3. Les émissions anthropiques 15
A.2.4. Bilans globaux 16

A.3. De la source à sa déposition dans l'environnement 17
A.3.1. Formes chimiques émises dans l'atmosphère 17
A.3.2. Processus atmosphériques et déposition 18
A.3.3. Réactivité post-déposition dans les sols 20
A.3.4. Déposition dans les lichens 21

A.4. Références Bibliographiques 23

B. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU MERCURE 29
B.1. Historique et concepts 29

B.2. Fractionnement dépendant de la masse 32
B.2.1. Généralités 32
B.2.2. Détermination des facteurs de fractionnement isotopique 34
B.2.3. Fractionnement dépendant de la masse sur les isotopes du mercure 37

B.3. Fractionnements isotopiques indépendants de la masse 38
B.3.1. Généralités 38
B.3.2. Fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes du mercure 40
B.3.2.a. Grandeur de mesure des MIF sur les isotopes du mercure: le $\Delta^{XXX}Hg$ *40*
B.3.2.b. Le «nuclear field shift effect» *41*
B.3.2.c. Le «magnetic isotope effect» *44*

B.4. Caractérisation des facteurs de fractionnements isotopiques dans des processus expérimentaux 47
B.4.1. Le fractionnement cinétique 47
B.4.1.a. Réduction bactérienne *47*
B.4.1.b. Photoréduction *50*
B.4.1.c. Autres types de réductions *53*
B.4.2. Fractionnements physiques 54
B.4.3. Fractionnements à l'équilibre 54

B.5. Variations de composition isotopique du mercure dans l'environnement 54
B.5.1. Environnements géologiques 55
B.5.2. Les systèmes aquatiques 57
B.5.3. Environnements de surface 58
B.5.4. Traçage des sources de pollutions 59

B.6. Références Bibliographiques 60

Chapitre 2: Méthodologie Analytique 67

A. Article: "Measuring Hg isotopes in Bio-Geo-Environmental Referen material 69

A.1. Abstract 69

A.2. Introduction 70

A.3. Experimental 71

A.4. Results and Discussion 74

A.5. Conclusion 81

A.6. References 82

Chapitre 3: Expérimentations 85

A. Article "Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments" 87

A.1. Abstract 87

A.2. Introduction 87

A.3. Materials and Methods 88

A.4. Results 93

A.5. Discussion 98

A.6. Conclusion 101

A.7. References 103

B. Article "Mercury isotope fractionation during abiotic reduction by the hydroxysulfate green rsut 2" 107

B.1. Abstract 108

B.2. Introduction 109

B.3. Materials and Methods 111

B.4. Results and Discussion 115

B.5. Literature Cited 122

B.6. Figure Captions 126

B.7. Tables 127

B.7. Figures 128

B.7. Supporting Information 131

Chapitre 4: Traçage isotopique 139

A. Article "Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France" 141

A.1. Abstract 141

A.2. Introduction 141

A.1. Materials and Methods 141

A.2. Results and Discussion 142

A.1. Literature Cited 145

A.2. Supporting information 147

B. Article "Tracing and quantifying anthropogenic mercury sources in soils of northern France using isotopic signatures" 169

B.1. Abstract 169

B.2. Introduction 169

B.3. Materials and Methods 170

B.4. Results and Discussion 171

B.5. Literature Cited 175

B.6. Supporting Information 177

Conclusion et Perspectives 183

Annexes 195

A. Article "Odd isotope deficits in atmospheric Hg mesured in lichens" 197

A.1. Abstract 197

A.2. Introduction 197

A.3. Material and Methods 198

A.4. Results and discussion 198

A.5. Literature Cited 200

A.6. Supporting information 202

B. Etude de la composition isotopique du mercure dans les cendres et les émissions atmosphériques de l'incinérateur de l'agglomération Messine 211

B.1. Description de l'incinérateur 211

B.2. Cendres et résidus d'épuration des fumées 212

B.2.1. Description de l'échantillonnage 212

B.2.2. Concentration du mercure dans les cendres et les résidus 213

B.2.3. Composition isotopique des cendres et des résidus 214

B.3. Les émissions en sortie de cheminée. 216

B.3.1. Description de l'échantillonnage 216

B.3.2. Concentrations et flux de mercure en sortie de cheminée 218

B.3.3. Composition isotopique des émissions de l'incinérateur 220

Introduction

Le mercure (Hg) est depuis le 18ème siècle un élément essentiel du développement de la société industrielle. Paradoxalement, les risques qu'engendrent cet élément pour la santé et l'environnement nous confrontent à de réelles inquiétudes. Malgré sa présence à l'état naturel, il a été estimé que les dépositions dues aux émissions atmosphériques anthropiques de mercure représentent actuellement de trois à dix fois les dépositions préindustrielles. Les sources anthropiques émettent à l'atmosphère des proportions variables de mercure élémentaire (Hg(0)) et de mercure réactif (Hg(II)). Le Hg(II) a un temps de résidence dans l'atmosphère de l'ordre de quelques heures à une semaine. Il est déposé à proximité de la source d'émission et engendre des pollutions locales. A l'inverse, le Hg^0 possède un temps de résidence moyen de l'ordre de un an. Il peut être transporté autour du globe avant d'être oxydé et déposé loin de sa source dans les écosystèmes aquatiques et terrestres. Le mercure a une réactivité importante dans tous les compartiments environnementaux. Le passage de forme inorganique à organique (méthylmercure) dans les systèmes aquatiques accroît sa toxicité. La bioaccumulation du méthylmercure dans la chaîne trophique pose des risques sanitaires importants pour les populations indigènes vivant des ressources de la pêche. Plus globalement, il contribue à la contamination diffuse de l'ensemble des populations autour du globe. Quel que soit le scénario économique envisagé, les émissions anthropiques de mercure vont continuer à croître. Il est estimé que son temps de séjour dans le système terre-océan-atmopshère est de l'ordre de plusieurs millénaires avant son stockage dans les sédiments océaniques profonds. Pour ces raisons, le mercure va continuer à contaminer les écosystèmes et accroître l'exposition des populations. Bien qu'il soit étudié depuis plus de 40 ans, son cycle biogéochimique global comporte de nombreuses incertitudes, notamment sur les processus d'oxydations atmosphériques qui contraignent sa déposition, ou bien dans les cycles terre/atmosphère et océan/atmosphère. Basées sur ces travaux, les politiques globales de réduction des émissions mais surtout de réduction des sources doivent être intensifiées à l'échelle internationale comme à l'échelle communautaire ou nationale.

Le mercure possède de nombreux caractères physico-chimiques qui permettent l'investigation et la compréhension d'une contamination. La mesure de la concentration couplée à l'étude de sa spéciation dans un échantillon révèle la présence ou l'absence de contamination et détermine la toxicité et l'impact environnemental potentiels. Néanmoins aucun de ces deux résultats de mesure ne peut attribuer l'origine précise d'une contamination. À la fin des années 90, les avancées scientifiques et techniques sur les spectromètres de masse à multicollection et source d'ionisation à plasma (MC-ICP-MS) ont permis d'entrevoir la mesure de la composition isotopique du mercure. Néanmoins, le mercure étant un élément lourd (M=200.56 $g.mol^{-1}$) et possédant un $\Delta m/m$ inférieur à 3%, les variations de compositions isotopiques étaient supposées trop faibles pour récolter des informations sur les sources ou les processus bio-physico-chimiques que subit le mercure. Moins d'une dizaine d'années après le premier article rapportant la composition isotopique du mercure dans les chondrites Murchinson et Allende, la géochimie isotopique du mercure est devenue un champ d'exploration scientifique

à part entière. L'application de techniques analytiques simples et robustes dédiées auparavant à l'analyse en concentration (génération de vapeurs froides) pour introduire le Hg sous forme gazeuse dans la source plasma a permis de révéler des variations de compositions isotopiques de l'ordre de 7‰ du rapport $^{202/198}$Hg dans divers échantillons naturels. Avec des précisions de mesure de l'ordre 0.2 ‰, il a donc été envisagé de discriminer les sources et les processus entraînant ces variations de compositions isotopiques. En 2007, la géochimie isotopique du mercure s'est enrichie de la découverte des fractionnements indépendants de la masse des isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg. Les variations indépendantes de la masse mesurées pour le rapport $^{199/198}$Hg couvrent une gamme de fractionnement de l'ordre de 10 ‰. Avec une précision de l'ordre de 0.05‰, ces anomalies de fractionnements isotopiques ont ouvert une nouvelle dimension d'application aux isotopes du mercure pour discriminer et tracer les sources comme les processus. La géochimie isotopique du mercure est donc aujourd'hui en pleine expansion. Elle semble en mesure de répondre aux questions encore irrésolues du cycle biogéochimique global du mercure ou du traçage des pollutions. D'autre part, elle sera sans nul doute présente dans l'établissement des futures politiques de réduction des émissions ou de suivis de l'environnement.

L'objectif de cette thèse consistait à discriminer et tracer les sources anthropiques du mercure dans l'environnement en utilisant la composition isotopique du mercure. Au début de ce travail, en 2006, il n'existait que six publications axées sur la technique analytique et les variations de compositions isotopiques de quelques échantillons géologiques. Une première étape a d'abord consisté à s'approprier les méthodes de mesures de la composition isotopique du mercure dans les différents échantillons de l'étude (lichens, sols, cendres volantes, poussières, échantillons atmosphériques). Une seconde étape a eu pour but de déterminer les amplitudes de fractionnement isotopique du mercure d'un point de vue expérimental, en étudiant une réaction physique (évaporation) et une réaction chimique (réduction). Enfin, des applications environnementales de discrimination et de traçage ont été focalisées sur la déposition des émissions atmosphériques des sources anthropiques dans l'environnement. Ce travail s'est axé d'une part sur la caractérisation de la signature isotopique de sources anthropiques et d'autre part sur la recherche de la signature isotopique anthropique dans deux milieux récepteurs différents:

- <u>Les émetteurs anthropiques:</u>

L'incinérateur de la ville de Metz (Unité de Valorisation Énergétique, HAGANIS). Cet incinérateur urbain gère les ordures ménagères de 230 000 habitants et a permis d'étudier d'un point de vue isotopique les processus mis en jeu à l'intérieur du système industriel (évaporation/condensation, oxydation à haute température, etc) ainsi que la composition isotopique des fumées en sortie de cheminée en fonction de la spéciation Hg(II)/Hg(0). Des résultats préliminaires sont présentés en Annexe 2.

La fonderie Pb-Zn de Metaleurop. Cette fonderie a pollué les sols à proximité pendant plus d'une centaine d'années. De nombreux problèmes sanitaires liés aux émissions de métaux lourds par l'usine ont été révélés au fil des années. Ce site a donc été énormément étudié notamment à l'aide d'approches isotopiques sur Pb, Zn et Cd. La composition isotopique du mercure a été mesurée dans des cendres volantes susceptibles d'avoir été émises dans l'atmosphère.

- Les récepteurs environnementaux

Les lichens de la région de Metz (Nord Est de la France). Les lichens dérivent leurs nutriments de l'atmosphère et sont donc des échantillonneurs de la composition atmosphérique. Ils intègrent le signal atmosphérique sur des périodes de plusieurs années et ont été utilisés dans ce travail pour déterminer l'influence des sources anthropiques sur l'atmosphère à l'échelle régionale.

Les sols à proximité de sources anthropiques. Des horizons de surface de sols agricoles ont été analysés à proximité de l'usine Métaleurope (Nord) ainsi que sur un territoire urbain de la ville de Metz pour étudier la déposition par voie atmosphérique de sources anthropiques dont la composition isotopique des émissions est connue.

Tous ces sites ont fait l'objet de travaux antérieurs au CRPG par Jean Carignan et Christophe Cloquet en utilisant les isotopes du Pb, Zn et Cd. Ce travail s'est appuyé sur les compétences scientifiques et le potentiel analytique du CRPG (Nancy) et de l'IPREM/LCABIE (Pau). À travers ce travail, des collaborations avec d'autres chercheurs et d'autres équipes ont été mises en place. Une collaboration importante du point de vue scientifique et analytique a été réalisée avec Jeroen Sonke, géochimiste et chargé de recherche au LMTG (Toulouse), ayant mené à la publication de trois travaux. Une collaboration avec Frédéric Jorand, microbiologiste et maître de conférences à l'université de Nancy et au LCPME a été réalisée sur les travaux expérimentaux de réduction du mercure avec des rouilles vertes. Une collaboration importante du point de vue scientifique et analytique a également été réalisée avec Emmanuel Tessier et David Amouroux respectivement chercheur contractuel et directeur de recherche à l'IPREM/LCABIE pour les prélèvements atmosphériques à Metz (non présentés dans ce manuscrit). Enfin, une collaboration avec Gaëlle Délétraz, ingénieur d'études au laboratoire Société Environnement et Territoire de l'Université de Pau a été mise en place pour la réalisation de la cartographie des études. Cette thèse a bénéficié d'un co-financement de trois ans (2007-2010) entre l'ADEME et le BRGM pour lequel Hélène Roussel (Ingénieur sites et sols pollués ADEME) et Philippe Négrel (Ingénieur de recherche au service Métrologie Monitoring et Analyses du BRGM) ont suivi ce travail.Le fonctionnement de ce travail a été financé par différents projets CNRS aux CRPG et LCABIE et pour une partie par l'établissement public HAGANIS en charge du traitement des déchets et de l'assainissement pour la Communauté de

Communes Metz Métropole.

Le présent travail s'articule autour de quatre chapitres rapportant d'abord les concepts scientifiques sur lesquels le travail est fondé, ensuite il présente la méthodologie analytique puis des travaux expérimentaux avant de présenter les applications réalisées sur le traçage des sources anthropiques.

Le premier chapitre aborde d'un point de vue général la géochimie du mercure, présentant l'élément, le contaminant, ses sources d'émissions et son cycle géochimique global. Ce travail étant axé sur le traçage des émissions anthropiques par voie atmosphérique, cette partie présente les bilans sur les formes chimiques émises par les sources ainsi que les interactions dans l'atmosphère et les processus de déposition dans les sols et les lichens. Une deuxième partie de ce chapitre rappelle quelques généralités sur le fractionnement isotopique des isotopes stables et décrit plus particulièrement les fractionnements isotopiques indépendants de la masse du mercure afin de les utiliser dans la suite du travail.

Le second chapitre est un article publié en 2010 dans la revue «*Geostandards and Geoanalytical Research*» intitulé «Measuring Hg isotopes in bio-geo and environmental reference materials». Cet article décrit la méthodologie analytique mise en œuvre dans ce travail. Il rapporte aussi la composition isotopique de deux matériaux de référence mono-élémentaires fractionnés isotopiquement et de neuf matériaux de référence utilisables par l'ensemble de la communauté pour vérifier la précision et la justesse de la chaîne analytique.

Le troisième chapitre est une partie expérimentale présentant deux travaux mis en œuvre pour déterminer les amplitudes de fractionnements isotopiques susceptibles de se produire sur les isotopes du mercure. Le premier travail est un article publié en 2009 dans la revue «*Geochimica et Cosmochimica Acta*» intitulé «Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments». Ce travail rapporte les facteurs de fractionnements isotopiques ainsi que les types de processus mis en jeu lors de l'évaporation du mercure liquide à l'équilibre ou en cinétique. Il s'intéresse aussi à l'effet de la température sur l'évaporation. Ce travail indique que ce type de processus physique engendre des facteurs de fractionnements isotopiques très importants et jamais reportés à ce jour pour d'autres réactions chimiques ou biologiques. D'autre part, ce fut le premier travail expérimental à montrer que des fractionnements indépendants de la masse de type «nuclear field shift effect» pouvaient intervenir sur les isotopes du mercure. Le second travail est présenté sous la forme d'un article à soumettre et est intitulé «Mercury isotope fractionation during abiotic reduction by the hydroxysulfate green rust 2». Ici, le fractionnement isotopique du mercure est étudié lors de sa réduction par un agent réducteur abiotique : les rouilles vertes, en milieu anoxique. Dans ce travail, nous reportons des valeurs de facteur de fractionnement isotopique dans la gamme d'autres types de réductions bactériennes ou chimiques.

Le quatrième chapitre présente deux articles d'application des isotopes du mercure dans la discrimination des sources anthropiques par rapport aux sources naturelles, permettant ensuite de les tracer dans l'environnement. Le premier article est intitulé «Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France» et est publié dans la revue «*Environmental Science and Technology*». Cet article rapporte les variations de composition isotopique mesurées dans 51 lichens de la région de Metz (nord est de la France) sur une période de 9 ans d'échantillonnage entre 2001 et 2009. Les lichens ont été prélevés en zone rurale, périurbaine, urbaine, industrielle et sur le site d'industries métallurgiques. Dans ces lichens, les fractionnements isotopiques indépendants de la masse mesurés ont été montrés comme étant caractéristiques de la zone géographique d'échantillonnage du lichen. L'amplitude de ces fractionnements a été interprétée comme résultant d'un mélange entre des sources anthropiques directes et le réservoir atmosphérique local. D'autre part, les fractionnements dépendants de la masse se sont révélés caractéristiques de la zone géographique et ont permis de discriminer les différentes sources anthropiques sur l'aire géographique étudiée. La compréhension des anomalies de fractionnements isotopiques mesurées dans les lichens repose sur des travaux effectués dans le cadre de cette thèse et publiés en 2009 dans la revue «*Environmental Science and Technology*». L'article s'intitule «Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in Lichens» et est placé en annexe de ce manuscrit (N. Estrade, second auteur). Le second article de ce chapitre est intitulé «Tracing and Quantifying Anthropogenic Mercury Sources in Soils of Northern France Using Isotopic Signatures « et est publié dans la revue «*Environmental Science and Technology*». Cet article s'intéresse à la composition isotopique du mercure mesurée dans des sols de deux cas d'étude. Le premier cas présente des sols contaminés par une source anthropique connue (la fonderie Pb-Zn de Metaleurop). Le second cas se situe en zone urbaine dans l'agglomération de Metz où les sources anthropiques peuvent être multiples. Dans ces deux cas d'étude, il est montré que la composition isotopique du mercure dans les sols est le résultat d'un mélange entre une source de contamination et le mercure naturel des sols. Cette étude montre que la signature de la contamination est préservée dans le sol avec le temps et les conditions physico-chimiques du sol et que les processus conduisant à la mobilité du mercure dans le sol ou à son évasion à l'atmosphère sont négligeables par rapport aux flux de déposition de la source anthropique. Ces résultats permettent de conclure que les isotopes du mercure peuvent être utilisés pour discriminer et tracer les sources de contaminations dans les sols.

La cinquième et dernière partie de ce travail présente une conclusion générale ainsi que les perspectives des travaux achevés pendant cette thèse. Elle reprend point par point les différents concepts mis en place et développés à travers ce travail pour interpréter les variations de composition isotopique dans les différents échantillons afin de discriminer et de tracer les sources anthropiques dans l'environnement.

Chapitre 1..

Contexte scientifique

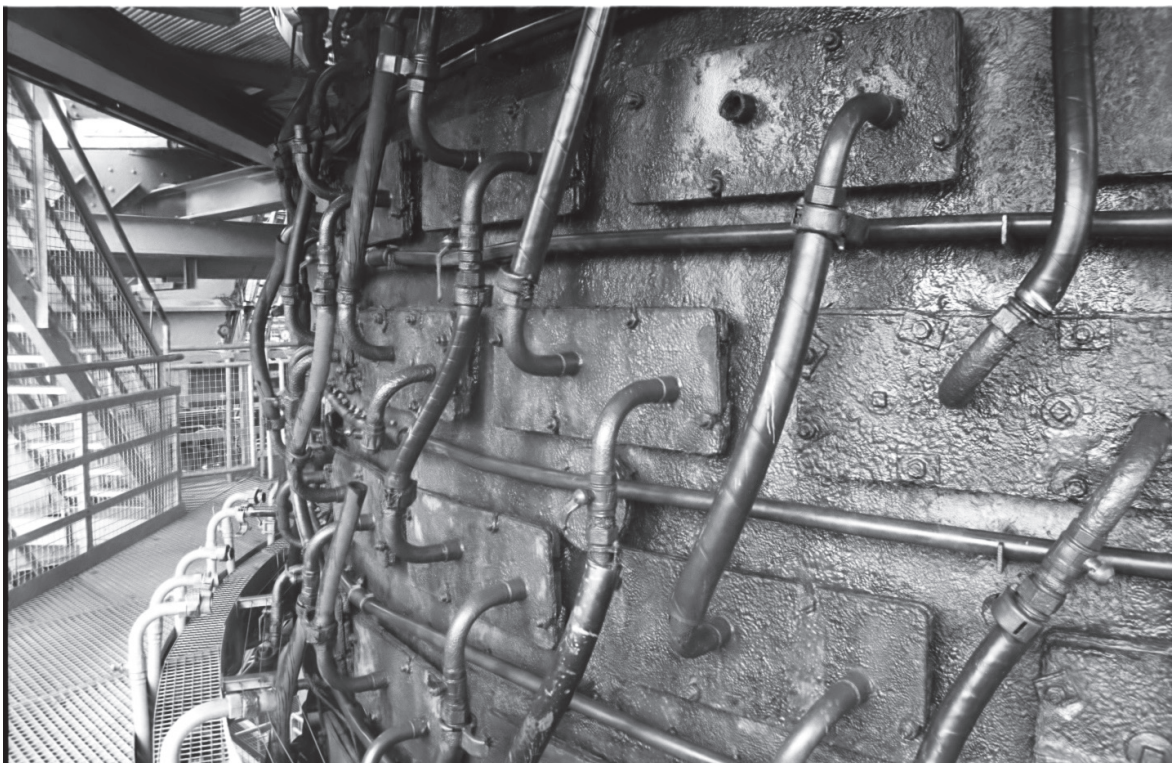


Table des matières

Chapitre 1: Contexte scientifique 9

A. GEOCHIMIE DU MERCURE 11
A.1. Le caractère dual du mercure 11
A.1.1. Un élément «essentiel» 11
A.1.2. Un contaminant puissant 12

A.2. Le cycle du mercure 13
A.2.1. L'influence des sources anthropiques 13
A.2.2. Les émissions naturelles 14
A.2.3. Les émissions anthropiques 15
A.2.4. Bilans globaux 16

A.3. De la source à sa déposition dans l'environnement 17
A.3.1. Formes chimiques émises dans l'atmosphère 17
A.3.2. Processus atmosphériques et déposition 18
A.3.3. Réactivité post-déposition dans les sols 20
A.3.4. Déposition dans les lichens 21

A.4. Références Bibliographiques 23

B. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU MERCURE 29
B.1. Historique et concepts 29

B.2. Fractionnement dépendant de la masse 32
B.2.1. Généralités 32
B.2.2. Détermination des facteurs de fractionnement isotopique 34
B.2.3. Fractionnement dépendant de la masse sur les isotopes du mercure 37

B.3. Fractionnements isotopiques indépendants de la masse 38
B.3.1. Généralités 38
B.3.2. Fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes du mercure 40
B.3.2.a. Grandeur de mesure des MIF sur les isotopes du mercure: le $\Delta^{XXX}Hg$ *40*
B.3.2.b. Le «nuclear field shift effect» *41*
B.3.2.c. Le «magnetic isotope effect» *44*

B.4. Caractérisation des facteurs de fractionnements isotopiques dans des processus expérimentaux 47
B.4.1. Le fractionnement cinétique 47
B.4.1.a. Réduction bactérienne *47*
B.4.1.b. Photoréduction *50*
B.4.1.c. Autres types de réductions *53*
B.4.2. Fractionnements physiques 54
B.4.3. Fractionnements à l'équilibre 54

B.5. Variations de composition isotopique du mercure dans l'environnement 54
B.5.1. Environnements géologiques 55
B.5.2. Les systèmes aquatiques 57
B.5.3. Environnements de surface 58
B.5.4. Traçage des sources de pollutions 59

B.6. Références Bibliographiques 60

A. GEOCHIMIE DU MERCURE

A.1. Le caractère dual du mercure

A.1.1. Un élément «essentiel»

Le mercure (Hg) est un métal de transition dans la classification périodique (groupe IIB). Considéré comme un métal lourd (M = 200.59 g.mol-1), il a une densité de 13,6 et une pression de vapeur saturante élevée à température ambiante. Le mercure est connu et utilisé depuis l'époque Romaine. Liquide à température ambiante et de couleur argentée, il a été baptisé «hydrargyrum» en Grec, signifiant argent liquide. Élément de fascination pour les alchimistes qui ont toujours cru possible de le transformer en or, il était aussi employé comme drogue ou utilisé à des fins médicinales (Hernandez et al., 1999). Il a été et est encore utilisé par les orpailleurs pour amalgamer l'or du minerai ou des sédiments dans les exploitations artisanales. Dans la société industrielle, le mercure est utilisé dans de nombreuses applications - matériel électrique, lampes fluo-compactes, fongicides et pesticides, produits pharmaceutiques, munitions. Il est aussi utilisé dans de nombreux procédés industriels comme la production de papier ou la production de chlore (électrodes à mercure).

Le mercure utilisé dans les applications industrielles est principalement extrait du minerai de cinabre (hexagonal HgS) mais aussi d'autres roches contenant des phases porteuses de Hg : méta-cinabre, (isometrique HgS, métastable par rapport au cinabre), calomel (Hg_2Cl_2), kleinite ($Hg_2N(Cl,SO_4) \cdot n(H_2O)$), montroydite (HgO), et terlinguaite ($Hg+Hg_2+ClO$) (Stetson et al., 2009). La récupération du métal pur s'effectue par grillage du minerai sous flux d'air à des températures comprises entre 600 et 750°C par la réaction [1] (Hg pollution in mine EPA 2000):

$$HgS\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow Hg + SO_2\ (g). \quad [1]$$

Ce procédé de récupération de mercure n'est pas total et la production de résidus chargés en mercure source de contamination sur chacun des sites d'extraction.

À l'heure actuelle, la plus grosse exploitation de mercure se trouve en Espagne, à Almaden (Andalousie). Cette mine est exploitée depuis plus de 2000 ans et a déjà fourni 250 000 tonnes de mercure (Hernandez et al., 1999). La seconde mine, située à Idrija en Slovénie, a fermé en 1995 après 500 ans d'exploitation produisant près de 105 000 tonnes de mercure (Biester et al., 1999). Les principaux gisements de mercure après Almaden sont situés dans les "ceintures mercurifères" en Italie, au Pérou et en Californie (Rytuba, 2003) comme indiqué en figure 1 ci-après, mais de nombreux autres gisements sont exploités (ex :

sud de la Chine, Kirghizstan).

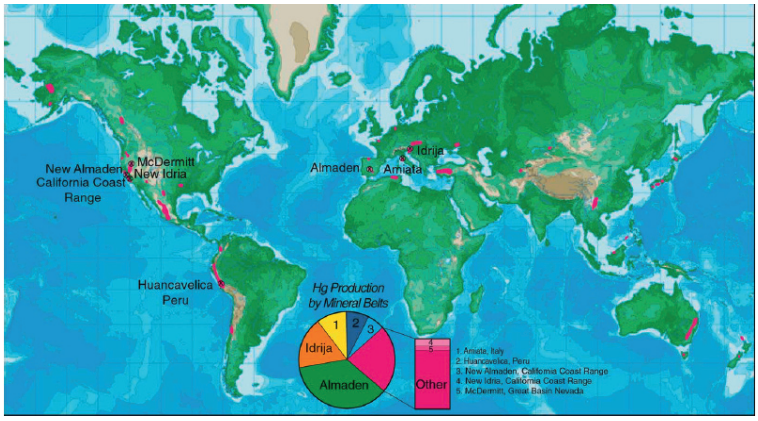


Figure 1: distribution des principales régions d'extraction et de production de mercure dans le monde (en rouge). Les trois-quarts de la production mondiale proviennent de 5 zones (listées dans l'ordre décroissant de production): Almaden, Idrija, Amiata (1), Huancavelica (2), et la côte est de la Californie (3) avec les mines de New Almaden et New Idria. (Extrait de Rytuba, 2003).

D'autres types de gisements concentrent le mercure et peuvent permettre l'exploitation. On trouve le mercure en solution solide avec des concentrations de l'ordre de plusieurs pourcents en masse dans les sphalerites (ZnS) mais aussi dans de nombreux minerais et sédiments portant l'or (corderoite, pyrites, sulfure d'As-Sb) ou l'antimoine.

A.1.2. Un contaminant puissant

À l'image de nombreux autres produits chimiques (ex: pesticides, fertilisants, polluants organiques persistants, etc) ayant participé au développement scientifique et technique de nos sociétés industrielles, le mercure est devenu dans le même temps, un des nombreux contaminants de l'environnement et de la santé publique. Si le mercure sous sa forme la plus courante (le mercure élémentaire, Hg^0) n'est qu'irritant en cas d'inhalation, les formes organiques du mercure, dont la plus connue est le méthylmercure (MeHg) sont de véritables poisons ayant déjà été à l'origine de catastrophes sanitaires (ex: Minamata). Le MeHg est un puissant neurotoxique (Mergler et al., 2002) qui s'accumule dans les organismes aquatiques et terrestres. Il est produit à partir des formes inorganiques du mercure dans les consortiums bactériens, principalement par les bactéries sulfato-réductrices (Gilmour and Henry, 1991). Cette réaction se produit principalement dans les zones anoxiques des sédiments ou des sols (Benoit et al., 2003). Mais c'est le compartiment aquatique qui est le plus impacté par la production de MeHg.

En effet, le MeHg a un caractère lipophile et passe aisément les barrières lipidiques des organismes vivants, s'accumulant dans les tissus adipeux. Il se bioaccumule et se bioamplifie le long de la chaîne trophique du producteur primaire (phytoplancton) au consommateur terminal (poisson carnivore). La concentration retrouvée dans les poissons excède souvent la dose recommandée pour la consommation humaine aux Etats-unis par exemple. La consommation de poissons d'origine marine est donc souvent la principale voie d'exposition aux

dangers du mercure (Fitzgerald et al., 2007). D'autres cultures terrestres comme le riz sont impactées par les pollutions anthropiques directes comme en Chine (Feng et al. 2010). La quantité de MeHg à laquelle est exposée la population est reliée à la quantité de MeHg produite dans les sédiments ou le sol, elle-même directement liée à la quantité de mercure émis par les sources anthropiques à travers son cycle biogéochimique comme illustré sur la figure 2.

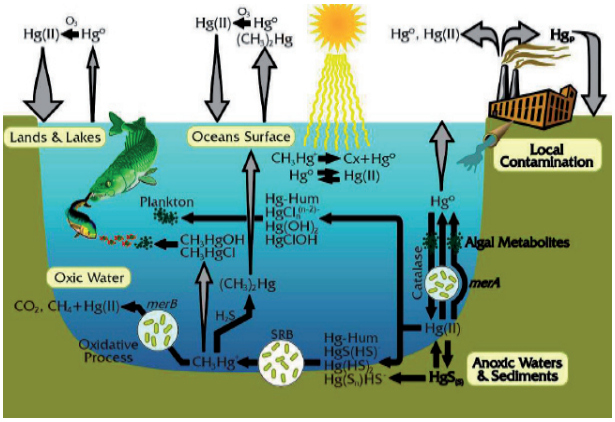


Figure 2: Cycle biogéochimique axé sur les transformations du mercure inorganique (Hg(0), Hg(II)) en méthylmercure (CH_3Hg et ses autres composés) dans les systèmes aquatiques (Extrait de Scheafer et al., 2002)

A.2. Le cycle du mercure

A.2.1. L'influence des sources anthropiques

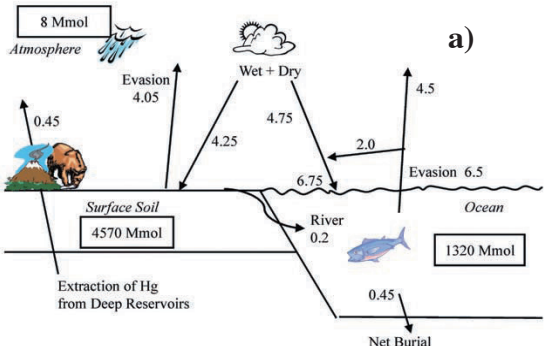
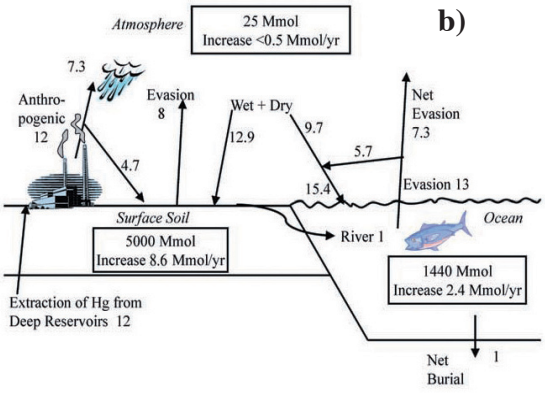


Figure 3: Cycle du mercure a) naturel (préindustriel) et b) actuel. Les flux sont en Méga Moles par an (Extrait de Mason and Sheu, 2002).



La figure 3a présente le cycle biogéochimique du mercure préindustriel, c'est-à-dire sans influence anthropique (Mason and Sheu, 2002). Dans cette représentation du système à "l'équilibre", les réservoirs, terrestres et océaniques sont les deux principaux réservoirs où le mercure est séquestré. Le mercure est remobilisé à la surface terrestre par les activités géologiques. Il est également remobilisé à la surface océanique. L'atmosphère intervient en tant que réservoir dilué où le mercure est transporté et ensuite déposé par l'intermédiaire des processus atmosphériques dans les compartiments océaniques et terrestres. Les interfaces terrestres et océaniques entraînent des réémissions directes dans l'atmosphère. Dans cette vision, le puits principal est le stockage dans les sédiments océaniques profonds dont le mécanisme s'étend sur une échelle de

temps importante. Le temps de vie du mercure émis dans le système global océan-terre atmosphère a été estimé entre 3000 (Selin et al., 2008) et 10 000 ans (Mason et Sheu, 2002) avant d'être séquestré.

Les émissions anthropiques ont considérablement impacté le cycle géochimique préindustriel du mercure. La figure 3b présente le cycle du mercure tenant compte des estimations des sources anthropiques. Les sources anthropiques émettent du Hg réactif (Hg(II), hydrosoluble) avec un temps de séjour court (jour-semaine) dans l'atmosphère créant des dépositions locales à la surface terrestre. Le Hg élémentaire émis sous forme gazeuse (Hg(0), non-hydrosoluble) alimente le réservoir atmosphérique global, augmentant ainsi les flux de dépôts au niveau des surfaces terrestres et océaniques. Néanmoins le puits ultime des sédiments profonds a un temps de réponse trop important pour compenser le déséquilibre lié aux flux d'émissions des sources anthropiques (Sunderland and Mason, 2007).

Le rapport des dépositions anthropiques aux dépositions préindustrielles accepté à l'heure actuelle est de 3 (Lindberg et al., 2007). Ce rapport se base sur les profils de concentrations mesurés dans des carottes de sédiments de lacs préservés des sources d'émissions anthropiques (Fitzgerald et al., 1998). Néanmoins, cette valeur a été reportée comme pouvant varier jusqu'à 15 dans les tourbières (Roos-Baraclough et al., 2002) ou encore jusqu'à 20 dans des carottes de glace de l'Arctique (Schuster et al., 2002). Biester et al. (2007) indiquaient que ces dernières valeurs étaient des surestimations liées à la méthode d'estimation des vitesses de sédimentation utilisant uniquement la géochronologie du ^{210}Pb. Dans ce type d'étude, Outridge et al., (2007) indiquaient l'importance de normaliser les taux de sédimentation au carbone organique afin de tenir compte de l'augmentation récente de la productivité primaire aquatique comme source de carbone organique. Une étude récente (Cooke et al., 2010) couplant le ^{210}Pb et le ^{14}C rapporte des valeurs du rapport dépositions anthropiques versus préindustrielles supérieures à 10 pour des carottes de lacs arctiques.

A.2.2. Les émissions naturelles

Les émissions naturelles de mercure proviennent essentiellement des zones d'activités géologiques comme le volcanisme ou les sources géothermales (Gustin, 2003). Les substrats enrichis en mercure (Hg > 100 ng.g^{-1}) comme les ceintures mercurifères (voir plus haut) sont aussi des émetteurs important de mercure à l'atmosphère. D'autres sources comme la végétation et les substrats (sols) où le mercure est peu concentré (Hg < 100 ng.g^{-1}) contribuent aux émissions diffuses de mercure à l'atmosphère. Néanmoins ces émissions sont certainement des ré-émissions du mercure atmosphérique déposé sur ces surfaces (Gustin et al., 2008). Les bilans globaux de mercure émis à l'atmosphère varient parfois de plusieurs ordres de grandeur pour une même source suivant les auteurs (ex : sources volcaniques). Il

est important de rappeler que ces données sont soient basées sur des mesures de terrain extrapolées aux sources dans leur globalité, soit sont directement des estimations. Différentes revues estimaient les émissions des sources naturelles entre 800 et 3000 Mg/an (Nriagu, 1989; Lindqvist et al., 1991; Mason and Sheu, 2002; Seigneur et al., 2001). Selin et al., (2007) les estimaient à 500 Mg/an mais ne prenaient pas en compte les émissions volcaniques (112–700 Mg/an, Nriagu and Becker, 2003; Pyle and Mather, 2003).

A.2.3. Les émissions anthropiques

Le mercure est présent dans de nombreux minerais autres que ceux utilisés pour extraire le mercure industriel (voir plus haut) et peut être très concentré (Pacyna et al. 2001). On le retrouve plus dilué (1 à 100 $\mu g.g^{-1}$) dans de nombreux autres types de minerais comme ceux de cuivre, manganèse, zinc, antimoine, or ou argent (Rytuba 2003). Le mercure est aussi contenu dans la majorité des combustibles fossiles, associé au soufre comme dans le charbon. La concentration dans le charbon est généralement assez faible de l'ordre de 0.01 à 2 $\mu g.g^{-1}$ suivant la provenance et le type du charbon (Pacyna et al, 2006). Néanmoins, la combustion de charbon a été et est encore l'énergie la plus utilisée par exemple dans les pays émergents, et est donc à l'heure actuelle la source la plus émettrice de mercure dans l'atmosphère. Pacyna et al, (2006) estimaient qu'en 2000, près des 2/3 des 2190 tonnes de Hg anthropique émises à l'atmosphère étaient liées à l'utilisation des sources fossiles. Les 30% restant intégraient le reste des émissions industrielles (raffinage de métaux, acier, ciment, incinération, orpaillage, mercure et autres sources). La figure 4 montre la répartition des émissions en mercure pour les différents secteurs d'activités industrielles en Europe pour l'année 2000.

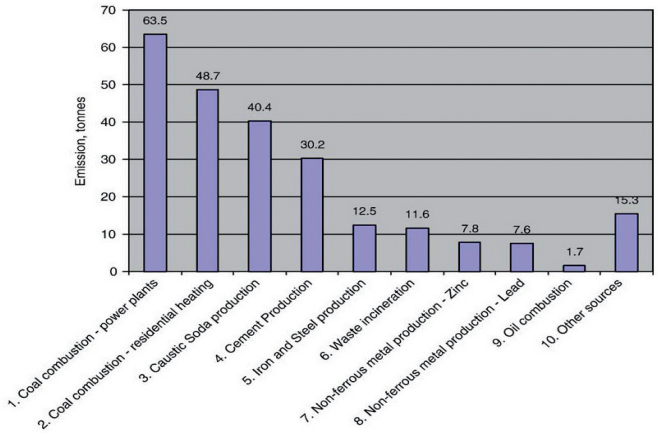


Figure 4 : Répartition des émissions en provenance de sources anthropiques en Europe en 2000 (Extrait de Pacyna et al., 2006b)

Les estimations des émissions anthropiques sont principalement basées sur les facteurs d'émission des sources individuelles mesurées en Amérique du Nord et en Europe. Néanmoins, il existe encore peu de données pour les émissions asiatiques qui représentent plus de 50% du

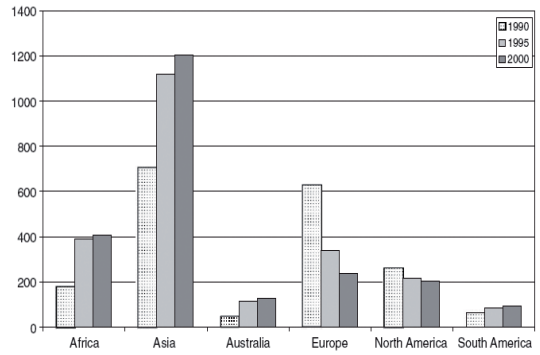


Figure 5: Evolution des émissions anthropiques entre 1990 et 2000 pour les grandes régions du globe (Extrait de Pacyna et al. 2006)

total des émissions anthropiques (Lindberg et al., 2007). Les estimations concernant les émissions anthropiques couvrent une gamme allant de 2000 à 3500 Mg/an (Selin et al., 2008; Sunderland and Mason, 2007; Lamborg et al., 2002; Mason and Sheu 2002). Les tendances des émissions de Hg anthropique dans l'atmosphère en Europe montrent une diminution significative entre 1990 et 2000 contrairement aux émissions asiatiques qui ont considérablement augmenté dans cette même période (figure 5) (Pacyna et al., 2006).

La diminution significative des émissions en Europe a été achevée par la mise en place de techniques d'épurations des fumées plus performantes pour les différentes sources, mais également par la diminution de la consommation de matériaux bruts chargés en mercure (Pacyna et al. 2006b).

A.2.4. Bilans globaux

Même s'il est encore mal contraint, le cycle biogéochimique du mercure tel qu'il est actuellement envisagé, est déséquilibré par l'influence anthropique (Figure 6) engendrant

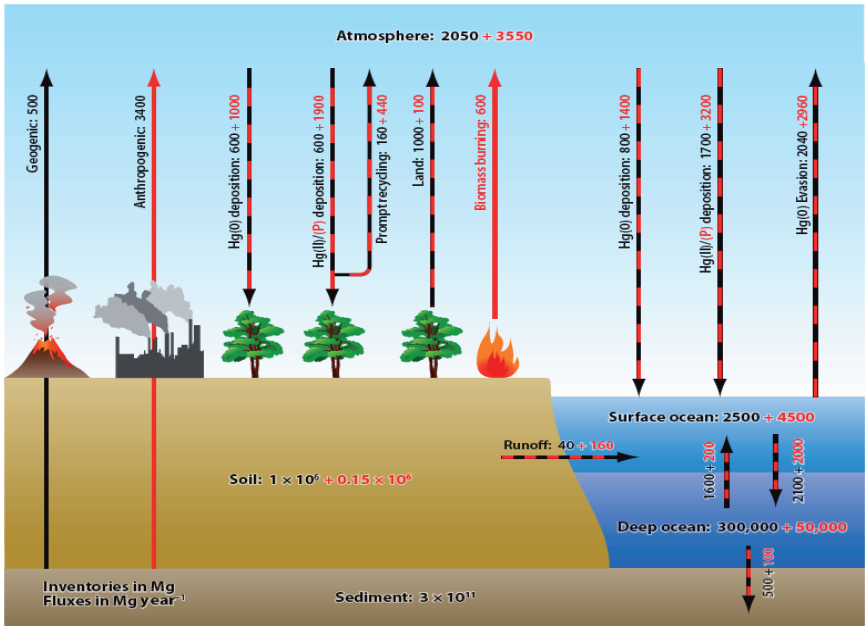


Figure 6 : Cycle biogéochimique global du mercure dans lequel les flux des sources naturelles (noir) et des sources anthropiques (rouge) sont représentés. Les stocks de mercure dans les différents compartiments environnementaux sont aussi indiqués. (Extrait de Selin, 2009)

des contaminations de chacun des réservoirs. Les processus bio-physico-chimiques qui affectent le mercure dans l'atmosphère et dans les compartiments de déposition sont soumis à de nombreuses incertitudes. L'attribution des sources de contaminations dépend donc du degré d'incertitude avec lequel nous souhaitons les estimer (Lindberg et al. 2007). La figure 6 extraite de la récente revue de Selin et al., (2009) reprend les principaux flux préindustriels (en noir) et anthropiques (rouge) du cycle du mercure mettant en évidence que le mercure issu des sources anthropiques peut être réémis plusieurs fois par différents processus et compartiments.

A.3. De la source à sa déposition dans l'environnement

A.3.1. Formes chimiques émises dans l'atmosphère

Les sources naturelles du mercure émettent principalement du mercure élémentaire (Hg(0)) alors que les sources anthropiques émettent des proportions variables de Hg(0), de mercure réactif (Hg(II) ou RGM -reactive gaseous mercury- ou GOM -gaseous oxidized mercury) et généralement une partie plus faible de mercure particulaire (Hg_p).

La spéciation du mercure des émissions anthropiques est un paramètre critique car il conditionne le devenir du mercure dans l'environnement. En effet, les formes réactives du Hg se déposent à proximité de leurs sources alors que le Hg(0) sera quant à lui déposé loin de ses sources. Les principales méthodes de mesure des concentrations de mercure et de leur spéciation dans le flux des cheminées des sources anthropiques ont été développées sur des centrales à charbon (Norme EPA 29, 101, Hydro Ontario Method, NF-13211). Carpi, (1996) reportait, que les centrales de combustion de charbon émettaient entre 20-50% de Hg(0) et 50-80% de Hg(II). Ces méthodes de prélèvement ont été aussi beaucoup appliquées aux incinérateurs de déchets (ménagers ou dangereux) et montraient des émissions en Hg(II) généralement plus élevées que les centrales de charbon (10-20% Hg(0) et 75-85% de Hg(II)).

Cette partition d'espèce entre ces deux systèmes est fonction de la concentration en particules, des concentrations en S et Cl dans les fumées et des concentrations en autres métaux dans les flux de gaz (Laudal et al., 2000). Le comportement du mercure dans un système de combustion est loin d'être simple. La figure 7 présente les voies potentielles de réaction lors de la combustion et de la post-combustion du charbon (Galbreath and Zygarlicke, 2000).

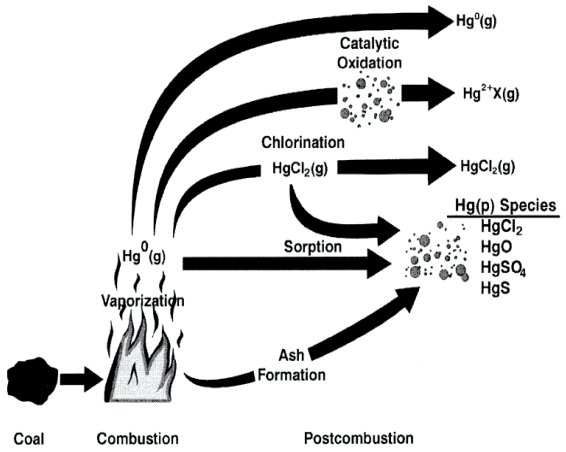


Figure 7 : Transformations potentielles du mercure durant la combustion de charbon (Extrait de Galbreath and Zygarlicke, 2000).

Les formes de mercure dans les flux de gaz sont très étudiées autant théoriquement qu'expérimentalement afin de déterminer les meilleures conditions de piégeage des systèmes d'épuration des fumées. Ces systèmes jouent un rôle critique dans la spéciation et l'émission du mercure en cheminée. La figure 8 illustre des réactions possibles de conversion et de recombinaison du Hg(0) et du Hg(I) (instable) en Hg(II) plus aisément piégeable par les particules du flux gazeux et les procédés d'épuration par voie liquide ou par pulvérisation de charbon actif.

$$Hg + HCl = HgCl + H \quad (1)$$

$$Hg + HOCl = HgCl + OH \quad (2)$$

$$Hg + ClO = HgO + Cl \quad (3)$$

$$Hg + Cl_2 + M = HgCl_2 + M \quad (4)$$

$$Hg + N_2O = HgO + N_2 \quad (5)$$

$$Hg + O_3 = HgO + O_2 \quad (6)$$

$$HgO + HCl = HgCl + OH \quad (7)$$

$$HgO + HOCl = HgCl + HO_2 \quad (8)$$

$$Hg + NO = HgO + N \quad (9)$$

Figure 8: Réactions potentielles de recombinaison du Hg(0) et du Hg(I) conduisant à la formation de Hg(II) plus facilement épuré des fumées que le Hg(0) (Liu et al,. 2010).

A.3.2. Processus atmosphériques et déposition

Dans l'atmosphère, le mercure est majoritairement présent sous la forme Hg(0) et sa concentration moyenne est de l'ordre de 1.5 $ng.m^{-3}$. Il est distribué de façon homogène dans le réservoir atmosphérique global. Son temps de résidence y a été estimé à environ 1 an (Schroder and Munthe, 1998). Le mercure réactif (Hg(II)) est présent dans l'atmosphère dans des proportions comprises entre 0.1 et 2% du mercure total suivant les lieux. Il résulte de l'oxydation du Hg(0). Le mercure peut aussi être associé à des phases particulaires dans l'atmosphère. Il est constitué principalement des formes réactives de mercure. Les concentrations de ces deux espèces dans l'atmosphère globale varient entre 1 et 100 $pg.m^{-3}$ et ne représentent qu'une très faible partie dans le bilan global. Il existe cependant des contrastes de distribution atmosphérique entre la surface et la haute atmosphère. Néanmoins, ces formes

sont responsables de la déposition du mercure dans les écosystèmes et méritent donc une attention particulière sur leurs processus de formation (Lindberg et al., 2007).

L'oxydation du mercure atmosphérique est encore mal contrainte. Il a longtemps été interprété que les radicaux OH et l'ozone étaient les principaux oxydants atmosphériques du Hg(0). Néanmoins de récents travaux expérimentaux (Ariya et al., 2002, Donohoue et al., 2005, 2006) ont montré que ces réactions présentaient des vitesses faibles comparées aux vitesses d'oxydation des halogènes atmosphériques (Cl, Br). Même si le chlore présente des vitesses de réaction plus importante que Br, ce dernier est l'espèce la plus représentée des deux dans l'atmosphère.

On le trouve notamment présent dans les aérosols marins et dans l'atmosphère sous forme BrO. On attribue l'oxydation Hg(0) en Hg(II) à la photochimie. Seigneur and Lohman, 2008 indiquaient que la photochimie du mercure est conditionnée par la dissociation photochimique de BrO produisant le radical Br responsable de l'oxydation de Hg(0). La production de mercure réactif dans l'atmosphère est soumise à des variations diurnes et saisonnières. Des réactions potentielles d'oxydation du Hg(0) sont présentées en figure 9.

(R1) $Hg^0 + Br \Rightarrow HgBr$

(R2) $HgBr \Rightarrow Hg^0 + Br$

(R3) $HgBr + X \Rightarrow Hg^{II}$

(R4) $Hg^0 + BrO \Rightarrow HgO + Br$

(R5) $Hg^0 + BrO \Rightarrow HgBr + O$

Figure 9 : Mécanisme réactionnel potentiel entre Hg et Br dans l'atmosphère conduisant à la formation de mercure réactif (Seigneur and Lohman 2008)

Ces réactions d'oxydation peuvent être réalisées en phase gazeuse, mais aussi catalysées par les phases particulaires, d'où la production de Hg particulaire. Ces halogènes sont aussi responsables des épisodes de dépôt intégral du mercure de l'atmosphère sur les surfaces arctiques (Mercury Atmospheric Depletion Events, ADME) durant le printemps (Goodsite et al., 2004). Ces ADME contribuent à enrichir significativement les écosystèmes arctiques en mercure, alors qu'il n'existe aucune source d'émission anthropique proche. Le mercure réactif et particulaire du réservoir atmosphérique global est soumis à des dépôts sous formes humides et sèches.

Le mercure émis sous forme Hg(II) des systèmes industriels est hydrosoluble et très réactif. Il va donc subir une déposition rapide en fonction des conditions atmosphériques. Il sera soit incorporé à des phases liquides (gouttelettes) et retombera sous forme humide, soit il s'associera rapidement à des particules ou aérosols atmosphériques ayant des vitesses

de sédimentation fonction de leur taille et contribuera ainsi à des dépôts secs. La figure 10 résume le cycle du mercure atmosphérique.

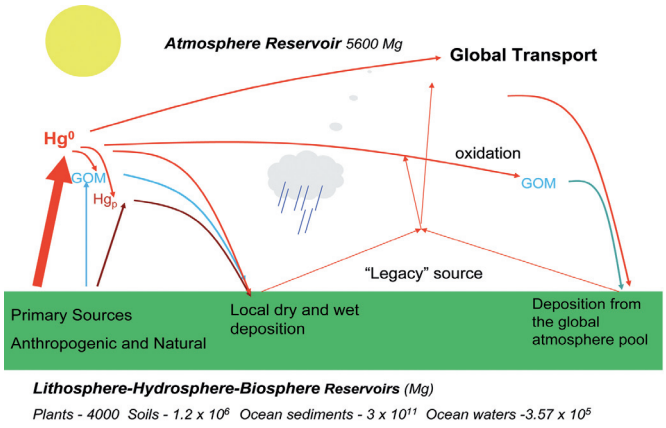


Figure 10 : Cycle du mercure atmosphérique indiquant les formes chimiques émises par les sources anthropiques ou naturelles, leur transport et leur oxydation par les processus atmosphériques (Extrait de Gustin et Jaffe, 2010).

Dans cette figure le terme «legacy source» correspond aux réémissions de Hg(0) des surfaces, qui indiquent que le mercure provenant de sources anthropiques ou du réservoir atmosphérique global peut être remis dans le cycle atmosphérique et subir à nouveau une oxydation.

A.3.3. Réactivité post-déposition dans les sols

Le mercure issu des sources anthropiques et du réservoir atmosphérique global est déposé dans les sols par voie atmosphérique sous forme de dépôts secs (Hg(0) et Hg_p) ou humides (Hg(II) et Hg_p). Les sols peuvent directement incorporer le mercure (dépôts humides) ou bien le réémettre dans l'atmosphère via les réactions de réduction et d'évaporation qui se déroulent à l'interface sol-air. La fraction de Hg incorporée peut subir de nombreux processus entraînant sa mobilité et son évasion sous forme Hg(0).

Les principaux facteurs contrôlant la volatilisation du Hg(0) du sol sont liés aux caractéristiques du sols, aux types de processus mis en jeu ainsi qu'aux caractéristiques environnementales (Schuster et al., 1992, Schulter, 2000, Gabriel and Williamson, 2004, Xin et Gustin, 2007). Les flux de mercure rapportés à la concentration du mercure dans les sols ont été montrés plus importants pour les sols contaminés que non contaminés (Wang et al., 2007). L'humidité du sol permet la mobilité des formes ioniques du mercure et augmente la probabilité des réactions de réduction du Hg(II) en Hg(0) (Gustin and Stamenkovich, 2005). Les conditions météorologiques, climatiques et atmosphériques (concentration en oxydant, pression et température, vitesse des vents, ensoleillement) jouent un rôle important. La nature du sol est aussi un paramètre fondamental. Le contenu en matière organique, la capacité d'échange ionique, la texture, le pH, les concentrations en Fe, Mn et oxydes d'Al peuvent influencer la capacité de sorption du Hg(II) dans les sols ainsi que le potentiel

de volatilisation du Hg(0) des sols. Certaines études montrent que les caractéristiques du sol (structure et composition) permettent d'adsorber le Hg(0) produit par la réduction du Hg(II).

Le sol est donc un réservoir complexe que l'on considère généralement comme un compartiment émetteur de Hg à l'atmosphère même si les bilans émission / déposition / séquestration sont encore trop complexes pour être établis (Schluter, 2000).

A.3.4. Déposition dans les lichens

Les lichens sont des associations de champignons et d'algues vertes ou de cyano-bactéries. Ces associations symbiotiques forment un thalle commun qui ne dispose pas de racine. Les lichens dérivent donc les nutriments essentiels à leur croissance des apports atmosphériques. Ils sont présents sous trois structures différentes (crustacé, foliacé ou fruticuleux, voir figure 11), qui leurs permettent d'être représentés dans d'innombrables situations géographiques.

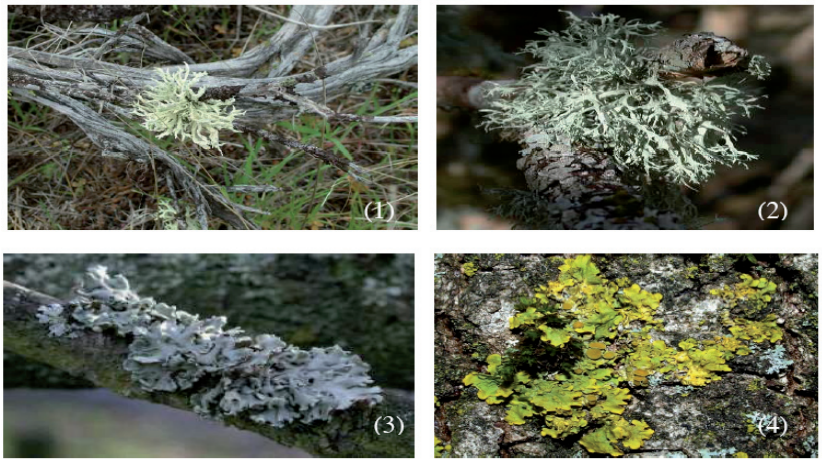


Figure 11 : Espèces de lichens fréquemment retrouvées sur la zone d'échantillonnage de Metz (voir chapitre 4): (1) *Evernia Prunastri*, **(2)** *Ramalina Farinacea*, **(3)** *Hypogymnia Physodes* **(4)** *Xantoria Parietina (Extrait du rapport de Stage de Master 2, L. Fenet, CRPG, 2009)*

Ces filtres naturels de la matière atmosphérique échantillonnent de fait les minéraux essentiels à leur métabolisme ainsi que les autres contaminants de l'atmosphère. Pour ces raisons, les lichens sont utilisés depuis de nombreuses années pour biomonitorer l'état de l'environnement.

La mesure de l'abondance et de la diversité des lichens renseigne sur les paramètres globaux de l'atmosphère. En effet, en fonction des espèces, les lichens ont des sensibilités différentes à la concentration en polluants de l'air du milieu où ils sont implantés (ex: pluies acides, métaux lourds).

La mesure des concentrations en métaux lourds échantillonnés par les lichens permet de renseigner sur la présence ou l'absence de contamination. Avec son caractère de polluant, le mercure a souvent été pris en compte dans les études de biosurveillance de l'environnement. Dans sa revue sur la bioaccumulation des métaux lourds dans les lichens, Garty, (2001) présentait les concentrations en mercure retrouvées dans les différents lichens en fonction du site d'échantillonnage (pollué versus non-pollué). Les zones relativement indemnes de pollution indiquaient une gamme de variation de 0.02 à 3 $\mu g.g^{-1}$. Les zones de contaminations diffuses (zones urbaines ou à proximité de sources anthropiques peu denses) présentaient une gamme de variation équivalente. À proximité des sources industrielles (usine de chlore, raffinage de métaux) ou naturelles (site géothermique) émettrices de mercure, la gamme de variation était entre 0.02 et 20 μg.g-1, indiquant que les lichens pouvaient être utilisés pour indiquer la présence ou l'absence de contamination importante.

Les mécanismes d'accumulation des métaux lourds par les lichens sont très étudiés par les lichenologistes et les biologistes. Néanmoins, ils restent des phénomènes extrêmement complexes et les facteurs contrôlant l'accumulation sont de plus variables en fonction du métal et de l'espèce de lichen (Backor and Loppi 2010). L'assimilation des métaux lourds dans la matrice lichénique est un processus dynamique qui implique accumulation et excrétion. Le temps de résidence dans un lichen a été déterminé entre 2 et 5 ans pour différents éléments (Walther et al. 1990). Sarret et al., (1998) présentaient l'accumulation d'une particule dans le lichen comme la succession de quatre étapes (cas général). D'abord adsorption du métal à la surface du lichen et dans les tissus intra-cellullaires, ensuite complexation intra-cellulaire à certaines métalloprotéines, puis complexation extra-cellullaire aux macro-molécules des parois du champignon avant de subir une dernière complexation avec les acides organiques comme les oxalates ou bien les acides licheniques.

A la différence de nombreux autres métaux apportés au lichen par la matière particulaire de l'atmosphère, le Hg est majoritairement présent sous forme gazeuse élémentaire (Hg(0)) dans l'atmosphère. Le lichen doit donc dériver une partie de son mercure des dépôts secs de Hg(0). L'autre source provient certainement de dépôts secs et humides résultant de l'oxydation du Hg(0) par les différents oxydants atmosphériques. Néanmoins, à l'heure actuelle, aucun mécanisme n'a été identifié. Garty, (2001) reportait l'existence de corrélations entre Hg et Br (oxydant atmosphérique du Hg) dans les données disponibles sur les lichens. La concentration en Hg(0) étant homogène dans l'ensemble du réservoir atmosphérique global, les oxydants atmosphériques seraient peut-être la raison pour laquelle il existe des variations de concentrations importantes dans les lichens éloignés des sources de contaminations anthropiques (Carignan and Sonke, en révision).

A.4. Références Bibliographiques

Ariya, P. A., Khalizov, A., and Gidas, A., 2002. Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 7310-7320.

Backor, M. and Loppi, S., 2009. Interactions of lichens with heavy metals. *Biologia Plantarum* **53**, 214-222.

Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Heyes, A., Mason, R. P., and Miller, C. L., 2003. Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. In: Cai, Y. and Braids, O. C. Eds.), *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*.

Biester, H., Bindler, R., Martinez-Cortizas, A., and Engstrom, D. R., 2007. Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environmental Science & Technology* **41**, 4851-4860.

Biester, H., Gosar, M., and Muller, G., 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* **65**, 195-204.

Carignan J., and Sonke J. E., The Effect of Atmospheric Mercury Depletion Events on the net Deposition Flux Around Hudson Bay, Canada, *Atmospheric Environment,* under revision

Carpi, A., 1997. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water Air and Soil Pollution* **98**, 241-254.

Cooke, C. A., Hobbs, W. O., Michelutti, N., and Wolfe, A. P., 2010. Reliance on Pb-210 Chronology Can Compromise the Inference of Preindustrial Hg Flux to Lake Sediments. *Environmental Science & Technology* **44**, 1998-2003.

Donohoue, D. L., Bauer, D., Cossairt, B., and Hynes, A. J., 2006. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: A pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 6623-6632.

Donohoue, D. L., Bauer, D., and Hynes, A. J., 2005. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Cl and the reaction of Cl with Cl: A pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. *Journal of Physical Chemistry A* **109**, 7732-7741.

Fitzgerald, W. F., Engstrom, D. R., Mason, R. P., and Nater, E. A., 1998. The case for

atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science & Technology* **32**, 1-7.

Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., and Hammerschmidt, C. R., 2007. Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews* **107**, 641-662.

Gabriel, M. C. and Williamson, D. G., 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health* **26**, 421-434.

Galbreath, K. C. and Zygarlicke, C. J., 2000. Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology* **65**, 289-310.

Garty, J., 2001. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: Theory and application. *Critical Reviews in Plant Sciences* **20**, 309-371.

Gilmour, C. C. and Henry, E. A., 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environmental Pollution* **71**, 131-169.

Goodsite, M. E., Plane, J. M. C., and Skov, H., 2004. A theoretical study of the oxidation of Hg-0 to HgBr2 in the troposphere. *Environmental Science & Technology* **38**, 1772-1776.

Gustin, M. and Jaffe, D., 2010. Reducing the Uncertainty in Measurement and Understanding of Mercury in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology* **44**, 2222-2227.

Gustin, M. S., 2003. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report. *Science of the Total Environment* **304**, 153-167.

Gustin, M. S., Lindberg, S. E., and Weisberg, P. J., 2008. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Applied Geochemistry* **23**, 482-493.

Gustin, M. S. and Stamenkovic, J., 2005. Effect of watering and soil moisture on mercury emissions from soils. *Biogeochemistry* **76**, 215-232.

Higueras, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sanchez-Hernandez, J. C., Molina, J. A., Esbri, J. M., and Lorenzo, S., 2006. The Almaden district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of the Total Environment* **356**, 112-124.

Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., Damman, A. W. H., Benoit, J. M., Balcom, P. H., and Engstrom, D. R., 2002. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications. *Global Biogeochemical Cycles* **16**.

Laudal, D. L., Brown, T. D., and Nott, B. R., 2000. Effects of flue gas constituents on mercury speciation. *Fuel Processing Technology* **65**, 157-165.

Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X. B., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., and Seigneur, C., 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* **36**, 19-32.

Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Hakanson, L., Iverfeldt, A., Meili, M., and Timm, B., 1991. Mercury in the swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air and Soil Pollution* **55**, R11-&.

Liu, J., Qu, W. Q., Yuan, J. Z., Wang, S. C., Qiu, J. R., and Zheng, C. G., 2010. Theoretical Studies of Properties and Reactions Involving Mercury Species Present in Combustion Flue Gases. *Energy & Fuels* **24**, 117-122.

Mason, R. P. and Sheu, G. R., 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles* **16**.

Mergler, D., Anderson, H. A., Chan, L. H. M., Mahaffey, K. R., Murray, M., Sakamoto, M., and Stern, A. H., 2007. Methylmercury exposure and health effects in humans: A world-wide concern. *Ambio* **36**, 3-11.

Nriagu, J. and Becker, C., 2003. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Science of the Total Environment* **304**, 3-12.

Nriagu, J. and Becker, C., 2004. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories - Reply. *Science of the Total Environment* **327**, 331-333.

Outridge, P. M.; Sanei, H.; Stern, G. A.; Hamilton, P. B.; Goodarzi, F., Evidence for control of mercury accumulation rates in Canadian High Arctic lake sediments by variations of aquatic primary productivity. *Environmental Science & Technology* **2007,** *41*, (15), 5259-5265.

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., and Panasiuk, D., 2006a. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Science of the Total Environment* **370**, 147-156.

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., and Pirrone, N., 2001. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmospheric Environment* **35**, 2987-2996.

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Steenhuisen, F., and Wilson, S., 2006b. Global

Roos-Barraclough, F., Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., and Shotyk, W., 2002. A 14 500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth and Planetary Science Letters* **202**, 435-451.

Rytuba, J. J., 2003. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology* **43**, 326-338.

Sarret, G., Manceau, A., Cuny, D., Van Haluwyn, C., Deruelle, S., Hazemann, J. L., Soldo, Y., Eybert-Berard, L., and Menthonnex, J. J., 1998. Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environmental Science & Technology* **32**, 3325-3330.

Schaefer, J. K., Letowski, J., and Barkay, T., 2002. mer-mediated resistance and Volatilization of Hg(II) under anaerobic conditions. *Geomicrobiology Journal* **19**, 87-102.

Schluter, K., 2000. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology* **39**, 249-271.

Schroeder, W. H. and Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment* **32**, 809-822.

Schuster, E., 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - a review of the literature. *Water Air and Soil Pollution* **56**, 667-680.

Seigneur, C., Karamchandani, P., Lohman, K., Vijayaraghavan, K., and Shia, R. L., 2001. Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **106**, 27795-27809.

Seigneur, C. and Lohman, K., 2008. Effect of bromine chemistry on the atmospheric mercury cycle. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **113**.

Selin, N. E., 2009. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annual Review of Environment and Resources* **34**, 43-63.

Selin, N. E., Jacob, D. J., Park, R. J., Yantosca, R. M., Strode, S., Jaegle, L., and Jaffe, D., 2007. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **112**.

Selin, N. E., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Strode, S., Jaegle, L., and Sunderland, E. M., 2008. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Global Biogeochemical Cycles* **22**.

anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* **40**, 4048-4063.

Pyle, D. M. and Mather, T. A., 2003. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment* **37**, 5115-5124.

Stetson, S. J., Gray, J. E., Wanty, R. B., and Macalady, D. L., 2009. Isotopic Variability of Mercury in Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environmental Science & Technology* **43**, 7331-7336.

Sunderland, E. M. and Mason, R. P., 2007. Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles* **21**.

U.S. Environmental Protection Agency. Proceedings and Summary Report: Workshop on Assessing and Managing Mercury from Historic and Current Mining Activities November. 28 – 30, 2000. San Francisco, California; EPA: Washington, DC, 2002.

Walther, D. A., Ramelow, G. J., Beck, J. N., Young, J. C., Callahan, J. D., and Marcon, M. F., 1990. Temporal chnges in metal levels of the lichens Parmotrema-Praesorediosum and Ramalina-Stenospora, southwest louisiana. *Water Air and Soil Pollution* **53**, 189-200.

Wang, S. F., Feng, X. B., Qiu, G. L., Fu, X. W., and Wei, Z. Q., 2007. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China. *Atmospheric Environment* **41**, 5584-5594.

Xin, M. and Gustin, M. S., 2007. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. *Applied Geochemistry* **22**, 1451-1466.

Zhang H., Feng X., Larssen T., Shang L., Li P. 2010 Bioaccumulation of Methylmercury versus Inorganic Mercury in Rice (Oryza sativa L.) Grain. *Environmental Science & Technology* **44**, 4499–4504

B. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU MERCURE

B.1. Historique et concepts

Après la découverte de la radioactivité spontanée par Becquerel en 1896, il a été observé que des substances chimiques identiques pouvaient présenter différents modes de désintégration radioactive. En 1913, Soddy proposa le mot «isotope» pour décrire ces substances chimiques identiques, parce qu'elles se trouvaient à la même place dans le tableau périodique. En 1919, Aston fabriqua son premier spectrographe de masse. Avec celui-ci, il démontra l'existence des isotopes pour les éléments non radioactifs. En 1922, il publia son premier livre rapportant l'abondance isotopique de 27 éléments dont le mercure. Peu avant, le futur prix Nobel Bronsted et son collègue Hevesy (1921) rapportaient avoir séparé les isotopes du mercure par des processus d'évaporation se basant sur la mesure des densités de la vapeur et du liquide (les systèmes d'évaporation et de mesure sont présentés en figure 12). Dans une seconde communication (1922), ils rapportaient avoir déterminé les isotopes 199, 202 et 204 du mercure en accord avec les résultats d'Aston. Dans le même temps Mulliken et Arkins (1922) avaient achevé des expériences identiques et présentaient les isotopes 197, 200, 202 et 204. En 1925, après avoir construit son second spectrographe de masse avec une résolution deux fois supérieure à celle du premier, Aston (1925) rapporta les abondances isotopiques du mercure pour les isotopes 198, 199, 200, 201, 202 et 204, suggérant que d'autres isotopes avec une abondance plus faible pouvaient exister. Avec la mesure précise de la masse de cet élément, il détruisit ainsi le mythe de la production d'or à partir de mercure.

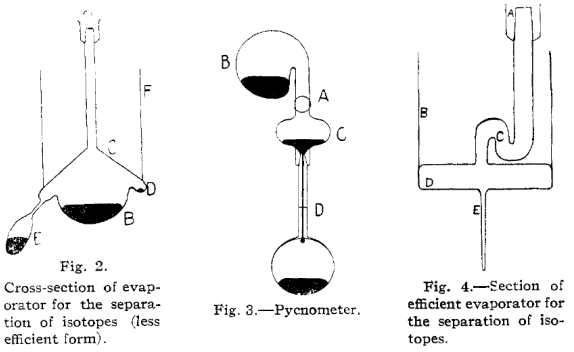


Figure 12 : schéma des appareils utilisés pour réaliser la séparation des isotopes du mercure par Mulliken and Harkins (1922). Le picnomètre était l'instrument utilisé pour mesurer très précisément les variations de densité du liquide. Les deux appareils encadrant le picnomètre sont des systèmes d'évaporation.

C'est avec la seconde guerre mondiale que la science des isotopes progressa rapidement. Des centaines de chercheurs à travers les Etats-Unis étaient réunis autour du projet Manhattan afin de développer la bombe atomique. Parmi ces scientifiques, Harold Urey, futur prix Nobel, travailla sur la séparation isotopique de l'uranium utilisé dans la bombe. D'un autre coté, Alfred Nier développa les spectromètres de masse nécessaires pour mesurer les isotopes de l'uranium. Ces deux personnages contribuèrent fortement à l'établissement des concepts fondamentaux de la science des isotopes et surtout de la géochimie isotopique telle

qu'elle est pratiquée aujourd'hui. En 1950, Nier publia les abondances isotopiques relatives des sept isotopes du mercure: 196 (0.15%), 198 (9.9%), 199 (16.8%), 200 (23.1%), 201, (13.1%), 202 (29.8%) et 204 (6.9%). Dans la seconde moitié du 20ème siècle, les isotopes du mercure ont été étudiés du point de vue de la séparation isotopique afin de produire des composés enrichis en un isotope ayant des propriétés physiques spécifiques.

Du fait de sa masse molaire élevée (200.59 g.mol^{-1}) et de sa faible dispersion en masse ($\Delta m/m$ = 3% entre le ^{198}Hg et le ^{204}Hg), le mercure était supposé ne présenter que pas ou peu de variation des abondances isotopiques dans la nature. Il a fallu attendre le début des années 2000 pour voir apparaître les premières mesures de composition isotopique dans des échantillons naturels montrant des variations significatives de plusieurs pour mille (‰) pour le rapport $^{202/198}$Hg. En effet, ces mesures ont été rendues possible grâce aux développements analytiques réalisés sur les spectromètres de masse à source plasma et à détection multi isotopique simultanée (multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer: MC-ICP-MS). Comparés aux autres types d'ICP-MS, les MC-ICP-MS possèdent une transmission accrue ainsi qu'un système de séparation magnétique des isotopes et une détection en multicollection. Ces trois caractéristiques permettent d'obtenir une meilleure sensibilité et une mesure simultanée des abondances de chacun des isotopes d'un élément, rendant ainsi la mesure d'un rapport isotopique très précise.

En 2000, Jackson et al., reportaient des variations des rapports absolus $^{199/201}$Hg et $^{202/204}$Hg dans des carottes de sédiments. Néanmoins ces mesures avaient été réalisées sur un ICP-MS quadripolaire engendrant des commentaires motivés de la part de la communauté scientifique. Le premier résumé de conférence présentant la technique analytique date de 2000 (Klaue et al., 2000). Cette technique consiste à introduire le mercure dans le MC-ICP-MS sous forme gazeuse à la suite d'une réduction du Hg(II) en Hg(0) gazeux (Cold-Vapor MC-ICP-MS). Ce système d'introduction est à l'heure actuelle le plus utilisé pour mesurer la composition isotopique du mercure (les détails techniques sont fournis dans le chapitre 2). La première publication sur les isotopes du mercure par CV-MC-ICP-MS date de 2001 (Lauretta et al., 2001) et reportait la composition isotopique des chondrites Murchinson et Allende. Ils ont ainsi pu montrer que ces matériaux extraterrestres avaient des compositions similaires au mercure terrestre et ne comportaient pas d'anomalie de fractionnement isotopique comme précédemment déterminé par des méthodes de mesure par activation neutronique. À l'heure actuelle, près d'une cinquantaine de publications ont été réalisées sur les isotopes du mercure comme présenté en figure 13a.

De 2001 à 2006, les principaux travaux publiés portaient sur la technique analytique et les variations de composition isotopique dans les échantillons géologiques (roches, cinabre, charbon). Tous ces travaux reportaient des variations associées à des fractionnements

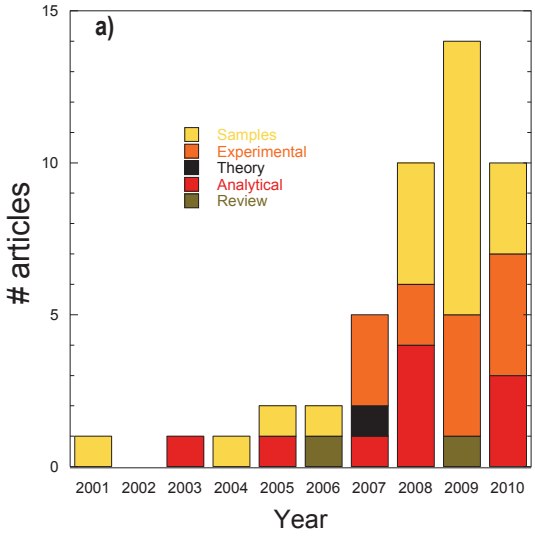
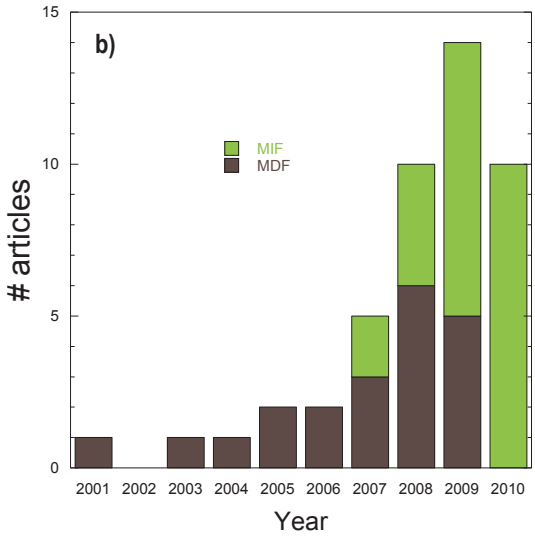


Figure 13 : Nombre d'articles publiés sur les isotopes du mercure entre 2001 et 2010 en fonction des proportions d'articles rapportant a) des compositions isotopiques dans des échantillons, des expériences, des travaux théoriques, analytiques et les revues de la littérature b) des fractionnements dépendants (MDF) ou indépendants de la masse (MIF).



dépendants de la masse (en anglais «mass dependent fractionation» ou MDF). En 2007, une contribution théorique (Schauble, 2007) et une expérimentale (Bergquist and Blum, 2007) ont mis en évidence que les isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg pouvaient dévier des fractionnements de masse. Le mercure était donc sujet au fractionnement indépendant de la masse (en anglais «mass independent fractionation» ou MIF). Ce type de fractionnement (MIF) n'est pas commun dans les systèmes isotopiques. L'oxygène (O) et le soufre (S) sont deux éléments soumis à des MIF de forte amplitude pour lesquels ils ont de nombreuses applications en géochimie. Peu d'autres éléments présentent des MIF de forte amplitude facilement identifiables dans les échantillons naturels. Le mercure présente des amplitudes de MIF de plusieurs ‰ aisément identifiables dans de nombreux échantillons naturels (voir la figure 13b qui reporte le nombre de travaux dans lesquels les MIF ont été mesurés). Ces MIF viennent ouvrir une seconde dimension pour interpréter les variations de composition isotopique du mercure dans l'environnement. De plus, le mercure est soumis à deux types de MIF, chacun d'entre eux étant identifiable.

Ce chapitre s'intéresse d'abord à décrire les fractionnements isotopiques dépendants de la masse, le système isotopique du mercure et présente les différentes méthodes de détermination de l'amplitude des fractionnements isotopiques. Ensuite, il s'intéresse aux fractionnements isotopiques indépendants de la masse et présente les différents types de fractionnements connus pour les isotopes du mercure. Puis, il s'attache à décrire les différentes réactions qui engendrent des fractionnements isotopiques, et enfin à présenter les variations de composition isotopique mesurées dans l'environnement.

B.2. Fractionnement dépendant de la masse

B.2.1. Généralités

Le fractionnement isotopique peut se définir comme étant la variation des abondances isotopiques d'un élément lors d'une réaction entre deux espèces ou lors de sa partition entre deux réservoirs. L'isotope étant défini par sa masse, le fractionnement isotopique dépend en premier lieu de la masse de l'isotope. Les processus responsables de ces fractionnements peuvent être conduits à l'équilibre ou en cinétique.

Les processus à l'équilibre sont sensibles aux fréquences de vibration de chacun des isotopes dans les phases condensées et moléculaires et entraînent des substitutions isotopiques. Ces fractionnements à l'équilibre ont été développés par les travaux de Urey et Bigeleisen et Mayer en 1947 et se basent sur la différence d'énergie du point zéro (ZPE) des isotopes. Cette énergie du point-zéro dépend en première approche de la masse de l'isotope. Un isotope plus lourd a ainsi une énergie à l'état fondamental plus faible qu'un isotope ayant une masse plus légère (figure 14). L'isotope lourd va créer des liaisons plus fortes dans une molécule que l'isotope plus léger. Lors d'une transformation chimique ou physique, l'isotope lourd aura tendance à être concentré dans les phases où il forme les liaisons les plus fortes.

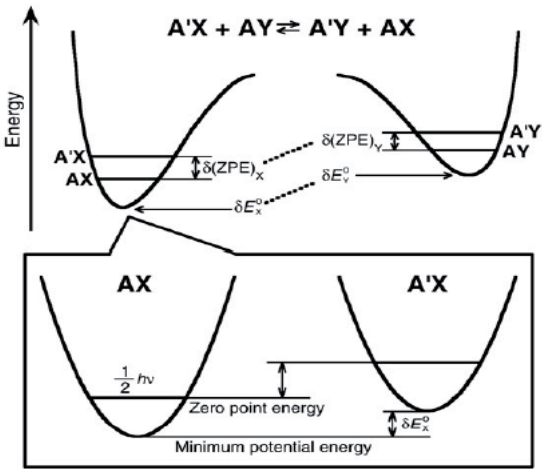


Figure 14 : (en bas) Courbe de potentiel d'énergie à l'état fondamental pour deux substances chimiques identiques où A et A' sont deux isotopes différents avec $m_A > m_{A'}$. Dans cette représentation, les substances isotopiquement différentes ont un ZPE et une énergie potentielle minimum différents. (en haut) Courbe des potentiels d'énergie lors d'une réaction d'échange isotopique entre deux substances chimiquement différentes. Le fractionnement opérant dans cette réaction peut être interprété en fonction de la variation des différences d'énergie des isotopes entre les produits et les réactifs. (Extrait de Fujii et al. 2009).

Le fractionnement isotopique qui s'opère lors d'une réaction à l'équilibre entre une substance X et Y est décrit par la relation [1] (Bigeleisen and Mayer 1947):

$$\ln(\alpha_{X-Y}) \approx \frac{\Delta M}{M^2}\frac{\Delta F_{(X-Y)}}{T^2} \qquad [1]$$

Dans cette équation $\alpha_{X\text{-}Y}$ représente le facteur de fractionnement isotopique entre deux substances X et Y, ΔM représente la différence de masse relative de deux isotopes $(m_{lourd}\text{-}m_{légers})/(m_{lourd}*m_{leger})$, M^2 sa masse atomique moyenne, $\Delta F_{(X\text{-}Y)}$ représente la somme

des constantes de force agissant sur les atomes considérés dans les substances X et Y. Dans ce terme on trouve les variations d'énergie associées aux différences de ZPE et d'énergie à l'état fondamental. T est la température en Kelvin. D'un point de vue général, les amplitudes de variations sont fonction principalement de la différence de masse relative ($\Delta m/m$ ou plus exactement $(m_{lourd}-m_{légers})/(m_{lourd}*m_{leger})$. Ainsi les éléments de masse faible subiront des variations de plusieurs dizaines à centaines de pour mille (ex: D/H), alors que les éléments plus lourds subiront des variations de quelques pour mille. D'autre part, la dépendance à la température indique que plus celle-ci est faible, plus les fractionnements seront importants. Ensuite, la somme des constantes de force inclut de nombreux paramètres comme la nature de l'environnement chimique et l'état d'oxydation (Jonhson et al., 2004). D'une manière générale, les isotopes les plus lourds auront tendance à être concentrés dans les substances où l'élément forme les liaisons chimiques les plus fortes. Il est néanmoins possible d'estimer l'amplitude de ces fractionnements à l'aide de calculs thermodynamiques (voir Urey, 1947; Schauble, 2004).

Les fractionnements isotopiques sont aussi sensibles aux processus cinétiques, directement reliés aux vitesses de translation des atomes ou molécules comme dans les processus d'évaporation et de diffusion. L'énergie cinétique étant fonction de la masse, les vitesses de translation pour les isotopes lourds et légers seront différentes entraînant ainsi un fractionnement isotopique. Ils peuvent aussi provenir des différences d'énergie d'activation des isotopes dans une réaction chimique (énergie d'activation apportée sous forme thermique, photochimique ou électronique) et sont expliqués par la théorie de l'état transitoire comme indiqué dans les travaux de Bigeleisen, (1949). Ces fractionnements isotopiques distincts peuvent être modélisés par différentes approches théoriques (voir Young et al., 2002 et Schauble, 2004).

D'une manière générale, le facteur de fractionnement isotopique entre deux substances, ou deux réservoirs est défini comme étant le rapport des rapports isotopiques de l'élément dans les deux substances ou réservoirs X et Y [2]:

$$\alpha_{X-Y} = \frac{R_X^{2/1}}{R_Y^{2/1}} \qquad [2]$$

où 2 et 1 sont des isotopes de l'élément considéré.

Dans un système isotopique contenant au moins trois isotopes subissant un fractionnement isotopique, on définit par la relation [3] la loi générale de fractionnement isotopique entre deux couples isotopiques (2/1 et 3/1) subissant un fractionnement dépendant uniquement de la masse.

$$\alpha_{2/1} = (\alpha_{3/1})^{\beta} \qquad [3]$$

β est l'exposant qui définit le type de fractionnement isotopique dépendant de la masse. Il se résume à l'équilibre [4] ou en cinétique [5] par (Young et al., 2002):

$$\beta_{eq,MD} = \frac{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)}{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3}\right)} \qquad [4] \qquad\qquad \beta_{kin} = \frac{\ln\left(\frac{m_1}{m_2}\right)}{\ln\left(\frac{m_1}{m_3}\right)} \qquad [5]$$

On définit ensuite la variation de composition isotopique (en ‰) comme étant la variation relative d'un rapport isotopique entre un échantillon et un matériau de référence ou entre un produit et un réactif dans une transformation physique ou chimique. Cette grandeur est une variation relative et s'exprime à l'aide de la grandeur δ dont l'unité est le ‰ (pour mille) et est définie par la relation [6]:

$$\delta^{2/1}(‰) = \left(\frac{R^{2/1}_{\square chantillon}}{R^{2/1}_{r\square f\square rence}} - 1\right) \times 1000 \qquad [6]$$

Le matériau de référence est défini par la communauté scientifique afin que chacun rapporte des variations de compositions isotopiques permettant une comparaison entre les différents groupes de recherche. Par convention et dans la mesure du possible, le dénominateur représente l'isotope le plus léger du système isotopique. Ainsi un $\delta < 0$ indique un enrichissement en isotopes légers lors de la transformation considérée. Un $\delta > 0$ indique donc un enrichissement en isotopes lourds.

B.2.2. Détermination des facteurs de fractionnement isotopique

Afin d'interpréter les variations de compositions isotopiques dépendantes et indépendantes de la masse du mercure dans les différents compartiments environnementaux, il est impératif de déterminer les réactions qui sont susceptibles de fractionner les isotopes ainsi que leur amplitude de fractionnement. Le paramètre caractérisant le fractionnement isotopique entre un produit et un réactif dans une réaction ou bien entre deux réservoirs est le facteur de fractionnement isotopique défini plus haut ([2]). Ce facteur de fractionnement étant proche de 1, il peut être approximé pour de faible variations de composition isotopique (<10‰) en utilisant la formule [7] où X est le produit et Y le réactif:

$$10^3 \ln\alpha_{X-Y} \approx 10^3(\alpha_{X-Y} - 1) \approx \Delta_{X-Y} \approx \delta_X - \delta_Y \qquad [7]$$

Ce facteur de fractionnement isotopique se résume donc à la mesure de variation de composition isotopique entre le produit et le réactif d'une réaction ou bien entre deux substances dans deux réservoirs distincts. Néanmoins, le facteur de fractionnement ne peut être déterminé que dans des conditions spécifiques comme dans des systèmes isotopiques fermés

(à l'équilibre) ou bien dans des systèmes où le produit d'une réaction est isolé du réactant initial.

Cas du système fermé à l'équilibre: C'est un système simple où un processus permet de créer deux réservoirs distincts isotopiquement par une réaction lente entre un réactif et un produit, menant à un échange isotopique complet entre les deux substances à l'équilibre. Dans ce système, il n'existe aucun puits permettant d'isoler une fraction du produit formé. À l'instant initial, le produit formé subit un fractionnement isotopique caractéristique de la grandeur α. Dans la suite, le produit et le réactif vont conserver ce fractionnement isotopique jusqu'à la fin de la réaction où le produit aura alors la composition isotopique du réservoir initial. Ce système est décrit dans la figure 15 (closed syst.). Dans ce diagramme, l'évolution des compositions isotopiques du réactant et du produit est représentée par les droites grises en fonction de la fraction de réactant qui reste dans le réservoir initial (*f*). À l'instant initial, la première fraction de produit formé subit un fractionnement isotopique enrichissant ce produit en isotopes légers ($\delta_{\text{produit formé}}$ <0). Dans l'exemple de la figure 15, la première fraction de produit formé présente un $\delta_{\text{produit formé}}$ de -6.5‰ par rapport au réactant initial ($\delta_{\text{réactif initial}}$= 0). Cette variation de composition isotopique représente le facteur de fractionnement $\Delta_{\text{produit-réactant}}$, transposable en termes de facteur α par la relation [7]. Dans l'exemple, $\alpha_{\text{produit-réactif}}$ = 0.9935. On peut aussi exprimer ce facteur de fractionnement sous la forme $\alpha_{\text{réactif-produit}}$ (= 1/ $\alpha_{\text{produit-réactif}}$) auquel cas, sa valeur est 1.0065.

Dans un système à l'équilibre, les compositions isotopiques du produit formé ainsi que du réservoir initial évoluent de manière similaire en gardant $\Delta_{\text{produit-réactant}}$ comme amplitude de fractionnement.

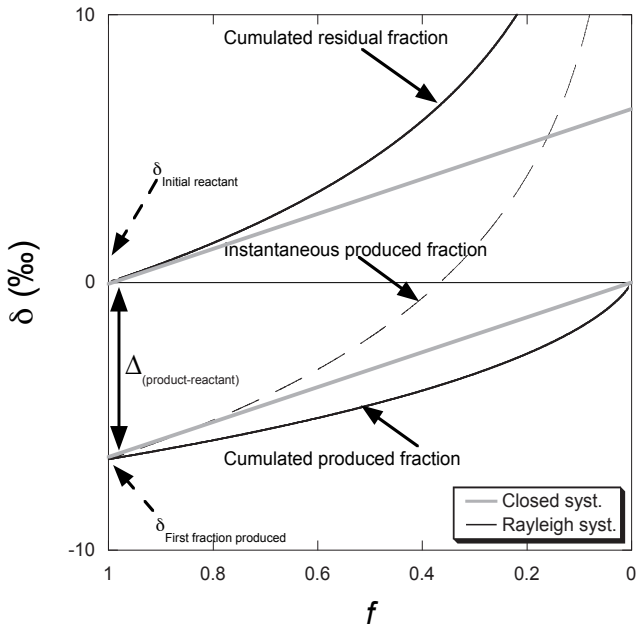


Figure 15 : Évolution de la composition isotopique d'un système en fonction de la fraction de réactant restant pour un processus en système fermé à l'équilibre (closed syst.) ou en système ouvert (Rayleigh syst.)

Cas du système ouvert, ou système de Rayleigh. C'est un système dans lequel un processus permet de créer deux réservoirs isotopiquement distincts par une réaction lente (équilibre) ou rapide (cinétique) entre un réactif et un produit. À la différence du système fermé, le produit formé est soustrait du système par un puits. A l'instant initial, la première fraction de produit formé va subir un fractionnement caractéristique de la grandeur α. Ensuite, l'évolution des compositions isotopiques du produit formé et du réactant va suivre les lois de distillation de Rayleigh suivant les équations [8], [9], [10].

$$\frac{R_Y}{R_{Y,i}} = f^{(\alpha-1)} \qquad [8]$$

$$\frac{R_X}{R_{Y,i}} = \alpha f^{(\alpha-1)} \qquad [9]$$

$$\frac{\overline{R_X}}{R_{Y,i}} = \frac{1-f^{\alpha}}{1-f} \qquad [10]$$

Où R_Y est le rapport isotopique dans le liquide restant, $R_{Y,i}$ est le rapport isotopique dans le liquide à l'instant initial, R_X est le rapport isotopique du produit formé instantanément et $\overline{R_X}$ représente le rapport isotopique du produit formé cumulé depuis le départ de la réaction. Ces lois ne sont pas linéaires comme dans le cas du système fermé à l'équilibre. On convertit aisément ces équations en notation delta en utilisant $\delta=(R/Ri-1)10^3$. Dans ce système, ces lois permettent de définir à chaque avancement de la réaction un bilan isotopique. Ainsi la figure 4 présente un diagramme communément appelé diagramme de Rayleigh dans lequel on porte δ en fonction de *f*. À l'instant initial, la composition isotopique du réactant est définie égale à 0 ‰. La première fraction de produit formé subit un fractionnement de la grandeur $\Delta_{produit\text{-}reactif}$. Ensuite la composition isotopique du produit formé et isolé du système suit l'équation [10] («cumulated produced fraction» sur la figure 15) et le réactant restant suit l'équation [8].

Dans ce système, le facteur de fractionnement entre le produit et le réactant n'est pas conservé durant la réaction et évolue comme indiqué par la composition isotopique du produit formé instantanément (instantanéous produced fraction) suivant l'équation [9]. À la fin de la réaction, la composition isotopique du produit formé et isolé doit avoir la composition isotopique du réactant initial, car le réservoir de départ a été entièrement transféré. On détermine donc ce facteur de fractionnement à l'instant initial, ou bien à partir de la mesure de la composition isotopique du réactant restant et du produit formé en fonction de *f*. Ainsi, en vérifiant que ces compositions isotopiques respectent les équations [8], [9] et [10], on détermine le facteur de fractionnement.

B.2.3. Fractionnement dépendant de la masse sur les isotopes du mercure

Le mercure possède 7 isotopes (^{196}Hg, ^{198}Hg, ^{199}Hg, ^{200}Hg, ^{201}Hg, ^{202}Hg, ^{204}Hg), néanmoins, le ^{196}Hg est peu abondant (0.15%) par rapport aux autres isotopes et n'est généralement pas mesuré. D'autre part, suivant les configurations des collecteurs des MC-ICP-MS le ^{204}Hg n'est pas toujours mesuré. Les rapports isotopiques du mercure sont normalisés par rapport au ^{198}Hg. Les abondances ^{198}Hg, ^{199}Hg, ^{200}Hg, ^{201}Hg, ^{202}Hg, ^{204}Hg sont mesurées permettant le calcul des rapports $^{199/198}$Hg, $^{200/198}$Hg, $^{201/198}$Hg, $^{202/198}$Hg et $^{204/198}$Hg. Ensuite les variations de compositions isotopiques sont rapportées en δ comme présenté dans le cas général ci avant et appliqué au mercure [11]:

$$\delta^{XXX}Hg(‰) = \left(\frac{^{XXX/198}Hg_{échantillon}}{^{XXX/198}Hg_{NIST3133}} - 1\right) \times 1000 \qquad [11]$$

où XXX représente tous les isotopes autres que le ^{198}Hg. Le matériel de référence choisi par la communauté scientifique est une solution de mercure (+II) à 10 000 μg.ml^{-1} du National Institute of Standards and Technology, le NIST 3133 (Blum and Bergquist, 2007). C'est un mercure extrait du cinabre par des processus de distillation et ensuite mis en solution.

En combinant la relation [3] et la relation [7] et pour de faibles variations de fractionnement isotopique (< 10‰) on obtient la relation [12] pour les isotopes du mercure :

$$\delta^{XXX}Hg = \beta^{XXX/198/202/198} * \delta^{202}Hg \qquad [12]$$

En relation avec les équations [3], [4], [5], m_1, m_2 et m_3 réfèrent respectivement aux masses des isotopes ^{198}Hg, ^{xxx}Hg et ^{202}Hg. XXX réfère aux isotopes ^{199}Hg, ^{200}Hg, ^{201}Hg et ^{204}Hg. Dans un espace de représentation qu'on appelle communément diagramme tri-isotopique (figure 16), il existe une relation linéaire entre les variations de composition isotopique d'un couple isotopique ($^{xxx/198}$Hg) par rapport à un autre ($^{202/198}$Hg) dans le cas où le fractionnement isotopique subi dépend de la masse.

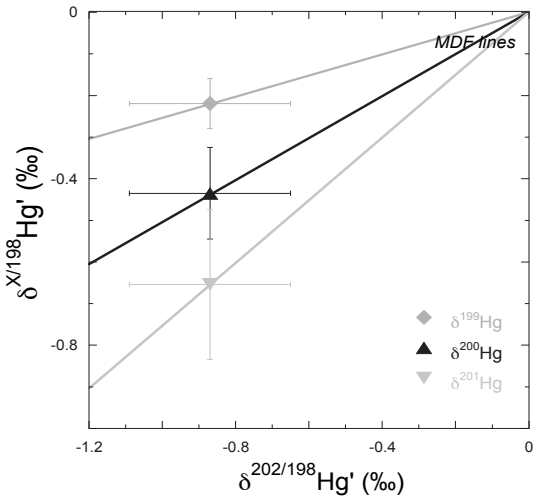


Figure 16 : Diagramme tri-isotopique présentant les $\delta^{xxx/198}$Hg en fonction du $\delta^{202/198}$Hg. Dans ce diagramme, les droites représentées sont les droites de fractionnement de masse calculées avec l'équation [8].

Dans ce diagramme, la pente des droites de fractionnement de masse est calculée à partir de l'exposant β défini plus

haut. Dans le cas du mercure, les variations de cet exposant entre les processus d'équilibre et cinétique (équations [4] et [5]) sont trop faibles pour être mesurées ($\Delta m/m << 1$). Ceci signifie que toute composition isotopique satisfaisant ces droites de fractionnement de masse indique que les variations de compositions isotopiques mesurées résultent d'un processus de fractionnement dépendant de la masse.

B.3. Fractionnements isotopiques indépendants de la masse

B.3.1. Généralités

Les fractionnements isotopiques indépendants de la masse ont été mis en évidence en 1973 par Clayton et al., (1973) lors de l'analyse de matériaux du système solaire (inclusions de la météorite Allende). L'oxygène présent dans ces inclusions montrait des déviations très importantes des relations dépendantes de la masse. Les processus envisagés conduisant à ces fractionnements étaient de nature nucléosynthétique. En 1983, Thiemens and Hiedenreich (1983) reportaient des fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes de l'oxygène lors de la formation d'ozone (O_3) à partir d'oxygène moléculaire (voir figure 17). Ils mirent en évidence le même type de fractionnement que reporté dans les météorites et suggérèrent que ces fractionnements étaient d'origine chimique, en relation avec à la symétrie moléculaire plutôt que d'origine nucléaire. Ce type de fractionnement a aussi été mis en évidence sur les isotopes du soufre (Farqhuar et al. 2000) et a permis la description de nombreux processus géochimiques.

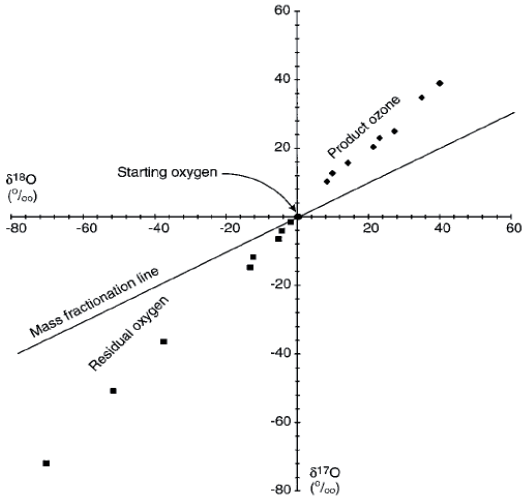


Figure 17 : Diagramme tri-isotopique de l'oxygène avec $\delta^{17/16}O$ en fonction de $\delta^{18/16}O$ pour la réaction de formation de l'ozone. Dans ce diagramme, la droite de fractionnement de masse (mass fractionation line) est représentée. Les compositions isotopiques de l'ozone produit et de l'oxygène restant à la fin de la réaction montrent des déviations significatives de cette droite de fractionnement de masse indiquant des fractionnements indépendants de la masse (MIF). (Extrait de Thiemens, 1999).

Concernant les isotopes plus lourds, Fujii et al., (1989a,b) ont reporté des déviations significatives de la droite de fractionnement de masse pour le ^{235}U lors de réactions d'échanges isotopiques (réactions à l'équilibre). À la suite de ces travaux, Bigeleisen (1996a,b) révisa la théorie sur les fractionnements de masse à l'équilibre mise en place en 1947 et y introduisit plusieurs termes correctifs afin de tenir compte des effets non dépendants de la masse [13].

$$\ln\alpha \approx \ln\alpha_{MD} + \ln K_{anah} + \ln K_{BOELE} + \ln K_{hf} + \ln K_{fs} \quad [13]$$

Avec,

$\ln\alpha_{MD}$ facteur de fractionnement dépendant de la masse décrit dans la théorie de 1947 (équation [1]).

$\ln K_{anah}$ terme correctif lié à l'anharmonicité de l'oscillateur de la liaison chimique. Ce terme peut être considéré comme négligeable pour les isotopes lourds.

$\ln K_{BOELE}$ réfère à l'approximation de Born Oppenheimer. Cette approximation considère que le noyau, au regard de sa masse importante, est immobile par rapport à ses électrons de masse beaucoup plus faible. Ainsi, il n'engendre aucune interaction liée à sa rotation dans l'espace. Cette approximation peut ne pas être considérée comme valide sur des éléments de faible masse, mais concernant les éléments lourds, elle reste valable. Ce terme est donc négligeable.

$\ln K_{hf}$ réfère au couplage des structures hyperfines des spins du noyau avec les électrons. Dénommé l'effet du spin du noyau, sa traduction en anglais est «nuclear spin effect». L'amplitude de ce type d'interaction diminue avec la masse de l'élément. De plus, Bigeleisen (1996a) indiquait que dans les réactions à l'équilibre, cette contribution était négligeable. Néanmoins, il peut être non négligeable pour d'autres types de réactions comme en cinétique où des paires de radicaux sont mis en jeu dans les réactions, augmentant ainsi ces effets de spin. Cet effet particulier est appelé le «magnetic isotope effect».

$\ln K_{fs}$ réfère au déplacement du champ de charge du noyau. En anglais, il est dénommé «nuclear field shift effect». Cette contribution provient de la distribution de la charge électrostatique du noyau qui n'est uniforme ni dans l'espace ni entre les différents isotopes d'un élément, comme considéré en première approximation dans la théorie de 1947. Les énergies de liaisons sont en fait influencées par la différence de taille et de forme des isotopes ainsi que par la distribution des charges que porte le noyau. Ce type de fractionnement est en général plus faible que les fractionnements dépendants de la masse pour les isotopes légers, mais devient significatif avec les isotopes lourds. C'est ce type de fractionnement indépendant de la masse qui a été mis en évidence et décrit pour les isotopes de l'uranium (Bigeleisen, 1996a,b) et de nombreux autres éléments lors de réactions à l'équilibre (voir Fujii et al., 2009).

B.3.2. Fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes du mercure

B.3.2.a. Grandeur de mesure des MIF sur les isotopes du mercure: le $\Delta^{XXX}Hg$

La figure 18 présente un diagramme tri-isotopique du mercure dans lequel sont tracées les droites de fractionnement de masse. Dans ce diagramme, la composition isotopique d'un échantillon est représentée comme présentant des déviations significatives des droites de fractionnement de masse pour les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg contrairement au ^{200}Hg.

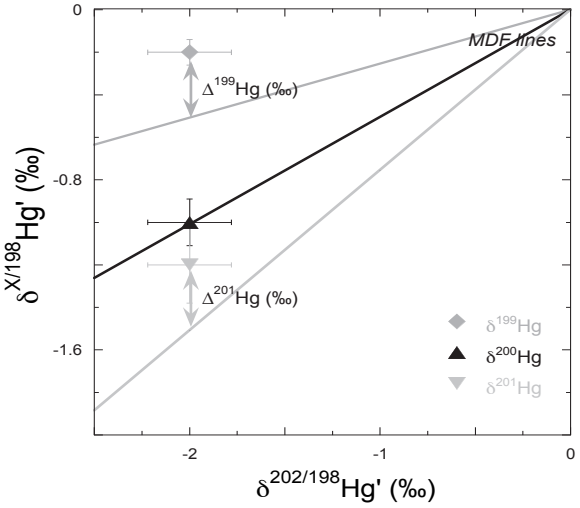


Figure 18: Diagramme tri-isotopique dans lequel est représenté le $\delta^{XXX}Hg$ en fonction du $\delta^{202}Hg$ ainsi que les droites de fractionnement de masse. Dans ce diagramme les $\delta^{199}Hg$ et $\delta^{201}Hg$ présentent des déviations significatives de leur droite de fractionnement de masse respective contrairement au $\delta^{200}Hg$. Ces déviations indiquent des fractionnements indépendants de la masse (MIF) sur les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg. La grandeur de mesure de ces MIF est le $\Delta^{XXX}Hg$ (où XXX est ^{199}Hg ou ^{201}Hg) et représente la différence entre le $\delta^{XXX}Hg$ mesuré et le même $\delta^{XXX}Hg$ s'il était dépendant de la masse (voir calcul dans le texte).

Ces déviations des droites de fractionnement de masse sont caractérisées par la mesure du $\Delta^{XXX}Hg$ qui représente la différence entre le $\delta^{XXX}Hg$ mesuré et le $\delta^{XXX}Hg$ s'il subissait un fractionnement de masse. Ce $\Delta^{XXX}Hg$ est donc aisément calculable à partir des pentes des droites de fractionnement de masse dans la figure 18. D'une manière générale, l'expression du $\Delta^{XXX}Hg$ en (‰) est de la forme:

$$\Delta^{XXX}Hg(‰) = \delta^{XXX}Hg_{measured} - \beta^{XXX/198/202/198} \times \delta^{202}Hg_{measured} \quad [14]$$

La deuxième partie de l'équation [14] réfère au $\delta^{XXX}Hg$ s'il subissait un fractionnement de masse. Aucune déviation de la loi de fractionnement de masse n'a été mise en évidence pour le rapport $^{202/198}Hg$. Il est donc utilisé comme référence pour reporter les fractionnements indépendants de la masse.

Appliqué aux isotopes du mercure, on obtient les équations [15], [16], [17], [18],:

$$\Delta^{199}Hg\ (‰) = \delta^{199}Hg_{measured} - 0.252 * \delta^{202}Hg_{measured} \quad [15]$$

$$\Delta^{200}Hg\ (‰) = \delta^{200}Hg_{measured} - 0.502 * \delta^{202}Hg_{measured} \quad [16]$$

$$\Delta^{201}Hg\ (‰) = \delta^{201}Hg_{measured} - 0.752 * \delta^{202}Hg_{measured} \quad [17]$$

$$\Delta^{204}Hg\ (‰) = \delta^{204}Hg_{measured} - 1.493 * \delta^{202}Hg_{measured} \quad [18]$$

Comme mis en évidence précédemment, quelle que soit la valeur de β considérée (cinétique ou équilibre) la variation du $\Delta^{XXX}Hg$ est toujours plus faible que les précisions mesurées sur ce $\Delta^{XXX}Hg$. On considère généralement le β cinétique dans le calcul du $\Delta^{XXX}Hg$. Il faut noter que ces $\Delta^{xxx}Hg$ qui caractérisent l'amplitude des fractionnements indépendants de la masse sont différents des $\Delta_{(produit\text{-}réactif)}Hg$ qui caractérisent une variation de composition isotopique entre un produit et un réactif (voir équation[7]).

Concernant le mercure, il a été mis en évidence des fractionnements indépendants de la masse de type «nuclear field shift effect» et de type «magnetic isotope effect». À la différence des fractionnements isotopiques dépendants de la masse qui peuvent être décrits à partir de la mécanique statistique, ces types de fractionnements mettent en jeu des interactions entre l'isotope et ses électrons nécessitant une description microscopique plus approfondie du système. Dans la suite, une vision qualitative de ces phénomènes sera fournie.

B.3.2.b. Le «nuclear field shift effect»

Dans la théorie de Bigeleisen and Mayer (1947), l'énergie atomique était calculée en tenant compte que le noyau de l'atome était une charge ponctuelle dans l'espace engendrant un champ électrique uniforme pour les électrons dans les différentes orbitales. L'énergie atomique était proportionnelle à $-Ze^2/r$ avec Z numéro atomique, *e* charge de l'électron et r distance noyau-électron. Ainsi, pour un même Z, les isotopes les plus lourds auront une distance noyau-électron plus faible que les isotopes les plus légers. Ils auront donc une énergie plus faible et seront liés plus fortement que les isotopes plus légers entraînant une différence d'énergie pour deux isotopes pouvant mener à un fractionnement isotopique (voir plus haut fractionnement dépendant de la masse).

Dans les années 1980, des travaux de spectroscopie atomique ont montré que la distribution des charges au noyau n'était pas proportionnelle au nombre de neutrons. Ils ont ainsi montré que la distribution de charge dépendait de la taille et de la forme du noyau et le baptisèrent déplacement du champ de charge du noyau (nuclear field shift effect ou NFS dans la suite). Ce NFS est expliqué par le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires d'un atome. L'expression de l'énergie atomique a donc été reformulée pour tenir compte de ces interactions. La différence d'énergie menant à un fractionnement isotopique a alors été montrée comme étant proportionnelle à $|\psi(0)|^2\delta\langle r^2\rangle$ où $|\psi(0)|^2$ est la densité de charge totale des électrons vue par le noyau et $\delta\langle r^2\rangle$ est la différence des rayons de charge moyens du noyau élevée au carré, entre deux isotopes. Ce rayon de charge du noyau (r) représente en fait la distance électron-noyau diminuée ou augmentée (suivant l'isotope) d'un coefficient relatif à l'amplitude des interactions entre l'électron et le noyau. C'est ce caractère qui rend compte que ce type de fractionnement ne dépend plus uniquement de la masse, mais

dépend des interactions entre le noyau et les électrons. Une propriété intéressante du rayon de charge du noyau est qu'il existe une relation entre celui-ci et la masse de l'isotope, et que cette relation n'est pas linéaire avec la masse des isotopes. La figure 19 présente la variation de rayon de charge du noyau en fonction de la masse des isotopes du mercure (Schauble, 2007).

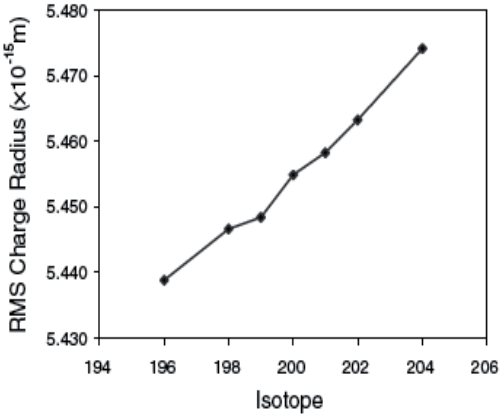


Figure 19 : Racine carré du rayon de charge du noyau (RMS charge radius) en fonction de la masse de l'isotope du mercure. Dans ce diagramme, il existe une relation linéaire entre les isotopes pairs (excepté le ^{204}Hg) et le rayon de charge. Les isotopes impairs dévient de cette relation linéaire permettant d'identifier les fractionnements isotopiques indépendants de la masse engendrés par le NFS (voir texte). (Extrait de Schauble, 2007)

La figure 19 indique que les rayons de charge des noyaux des isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg tendent à être plus faibles que ceux pointés par la relation linéaire liant le rayon de charge des isotopes pairs (^{204}Hg exclu) aux masses. Les isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg sont déplacés vers l'isotope le plus léger précédent. Cette caractéristique du NFS est très importante, car dans une réaction il se peut que le fractionnement dû au NFS se superpose au fractionnement dépendant de la masse comme présenté en figure 20:

Il est donc possible de mettre en évidence grâce aux isotopes impairs le fractionnement isotopique lié au NFS. Schauble, (2007) indiquait que le NFS pouvait être traité comme un cas particulier de fractionnement isotopique au même titre que les fractionnements dépendants de la masse à l'équilibre et en cinétique. Il introduisit ainsi dans la définition du β: le rayon de charge du noyau sous la forme de l'équation [19]:

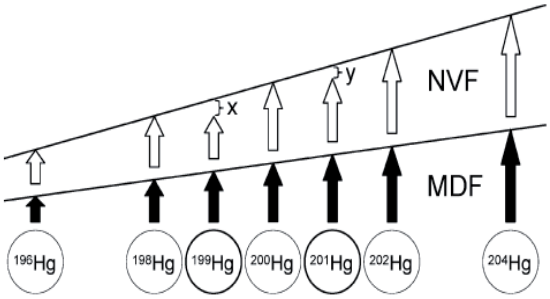


Figure 20: Représentation schématique des mécanismes de fractionnement isotopique du mercure. MDF représente le fractionnement dépendant de la masse et NVF représente le fractionnement dû au NFS. x et y dans le NFS sont deux quantités mesurables permettant d'identifier le fractionnement NFS par rapport au MDF. (Extrait de Wiederhold et al., 2010).

$$\beta_{NFS} = \frac{\left(< r_1^2 > - < r_2^2 >\right)}{\left(< r_1^2 > - < r_3^2 >\right)} \qquad [19]$$

où 1,2 et 3 sont différents isotopes d'un élément et $<r^2>$ le rayon de charge moyen au carré de l'isotope considéré.

Afin, d'identifier ce type de fractionnement lors d'une réaction, il est possible de prévoir l'évolution des compositions isotopiques des isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg par rapport aux isotopes pairs, directement dans un diagramme tri-isotopique comme utilisé précédemment, ou bien dans un espace de représentation où l'on reporte les déviations indépendantes de la masse de l'isotope $\Delta^{199}Hg$ en fonction de $\Delta^{201}Hg$ (voir figure 20). Dans ce diagramme, la relation qui lie ces deux grandeurs [20] est extraite de la combinaison des équations [12], [14], [15] et [17]:

$$\Delta^{199}Hg = \left(\frac{\beta_{NFS}^{199} - \beta_{MDF}^{199}}{\beta_{NFS}^{201} - \beta_{MDF}^{201}} \right) \Delta^{201}Hg \qquad [20]$$

Les rayons de charge nucléaire sont des quantités déterminées expérimentalement par des méthodes spectroscopiques. Ils sont soumis à incertitude contrairement aux masses des isotopes précisément connues pour déterminer les β_{MDF} dans les fractionnements dépendants de la masse. Ainsi, suivant la valeur des rayons de charge du noyau reportés dans la littérature (Angeli, 2004; Hahn et al., 1979; Fricke and Heilig, 2004; Ulm et al., 1986; Nadjakov et al. 1994), le rapport $\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg$ peut être compris entre 1.6 et 2.7 et donne lieu à la représentation des anomalies de NFS dans un diagramme $\Delta^{199}Hg$ en fonction de $\Delta^{201}Hg$ présenté en figure 21.

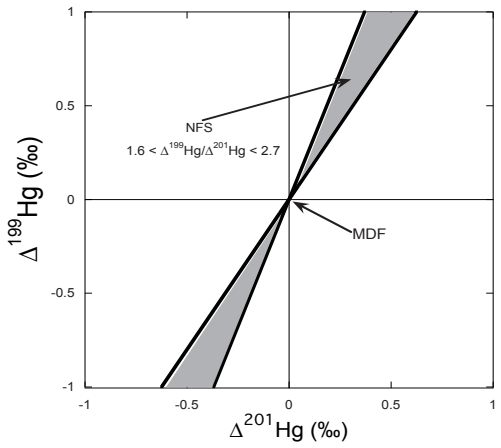


Figure 21: $\Delta^{199}Hg$ en fonction de $\Delta^{201}Hg$. Le point de coordonée (0;0) indique un fractionnement dépendant de la masse. La gamme de pente attendue d'après les différentes valeur de rayon de charge du noyau peut varier entre 1.6 et 2.7 pour le NFS.

Schauble, (2007) présentait des calculs d'amplitude de fractionnement isotopique indépendant de la masse de type NFS lors de réactions à l'équilibre entre le Hg^0 et plusieurs molécules dans lesquelles le mercure était associé à différents groupements chimiques. Il suggérait que l'amplitude du fractionnement due au NFS soit importante dans de nombreuses réactions à l'équilibre (voir figure 22), faisant de ce type de fractionnement indépendant de la masse, quelque chose d'identifiable dans des échantillons naturels.

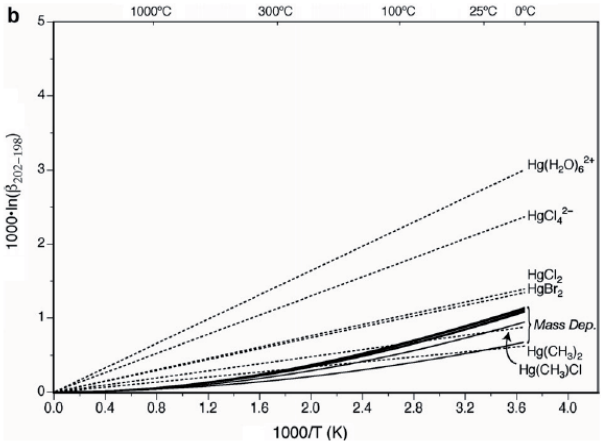


Figure 22: Dans ce diagramme le facteur de fractionnement entre le Hg(0) et les différents composés du mercure ($^{202/198}\Delta_{Hg(0)-HgX}$ (en ‰), équivalent à $1000\ln(\beta_{202-198})$) est tracé en fonction de 1000/T. L'amplitude des fractionnements dépendants de la masse pour chacune des espèces est en trait plein noir. L'amplitude des fractionnements dus au NFS sont tracés en trait pointillés noir. Ce diagramme montre par exemple que, à 25°C l'amplitude de fractionnement due au NFS est au moins égale à celle du fractionnement dépendant de la masse pour les espèces $Hg(CH_3)_2$ et $Hg(CH_3)Cl$ et qu'elle est plus importante pour les autres espèces. (Extrait de Schauble 2007)

Pour faire un parallèle avec les fractionnements dépendants de la masse, une règle générale du NFS est de concentrer les isotopes les plus lourds dans les phases présentant la densité de charge au noyau la plus faible. Les isotopes lourds seront privilégiés dans les états d'oxydation les plus importants. D'autre part, il est important de rappeler que même si ce processus est décrit lors de réactions à l'équilibre, il peut survenir dans des processus cinétiques (Schauble, 2007; Fujii et al., 2009).

B.3.2.c.Le magnetic isotope effect

Le «magnetic isotope effect» (MIE) est un effet isotopique qui nécessite la production de paires de radicaux lors d'une réaction chimique, et en cela, ne se produit que dans des réactions en cinétique. Cet effet isotopique favorise les vitesses de réactions pour les isotopes «magnétiques», c'est à dire les isotopes ayant un moment magnétique de spin non nul. Lors de la recombinaison des radicaux pour former les produits, les spins des noyaux vont créer des interactions entre les états triplets et singulets des radicaux privilégiant la formation de certains produits. Contrairement au fractionnement de masse gouverné par l'énergie chimique d'une liaison dans une réaction, le MIE sépare les isotopes dans une réaction principalement en fonction de la valeur du spin du noyau et de son orientation dans la paire de radicaux créée (Turro, 1983; Buchchenko, 2001).

Le spin est un terme qui caractérise les propriétés associées au moment angulaire d'une particule comme représenté en figure 23.

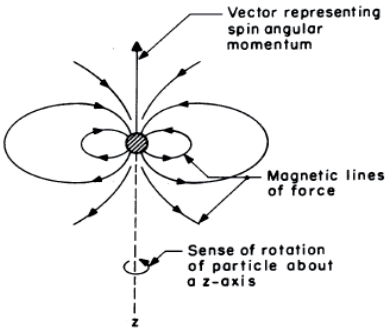


Figure 23: Description du moment angulaire de spin d'une particule en rotation autour d'un axe arbitraire (ici z). Le sens de rotation de cette particule définit la valeur du moment angulaire de spin. Ainsi, toute particule chargée en rotation va entraîner des forces magnétiques. Ces forces magnétiques sont quantifiées à l'aide du moment magnétique de spin. L'intensité des forces magnétiques créées dépend donc du spin de la particule. (Extrait de Turro, 1983)

Les valeurs de spin sont données par les lois de la mécanique quantique pour les différentes particules comme les électrons et le noyau d'un atome. Le «magnetic isotope effect» provient de la conjugaison des interactions entre le spin du noyau et le spin des électrons. Chacune de ces particules va créer un moment magnétique de spin capable d'interagir l'une sur l'autre. Il en résulte des interactions de très faible amplitude comparé aux autres forces mises en jeu dans le système électron-noyau, mais qui néanmoins peuvent dans certains cas accroître la réactivité d'un système électron-noyau par rapport à un autre. Ces interactions sont connues sous le nom de couplage des structures hyperfines (en anglais «hyperfine coupling», HFC).

Une réaction chimique en cinétique transformant les réactifs en produits se fait par l'apport d'une énergie extérieure. Cette réaction peut être décrite comme une succession d'états transitoires menant des réactifs aux produits dans lesquels les réactifs vont successivement être séparés pour former des radicaux capables de se recombiner pour former les produits (figure 24). Dans la majorité des réactions chimiques, les étapes élémentaires de recombinaison s'effectuent sans changement du moment angulaire du spin des électrons. Cependant, dans certaines conditions (excitation photochimique ou bien présence d'un champ magnétique), les spins des électrons lors de la production ou de la destruction des paires de radicaux peuvent ne pas être conservés et interagir fortement avec eux même ainsi qu'avec les spins des noyaux.

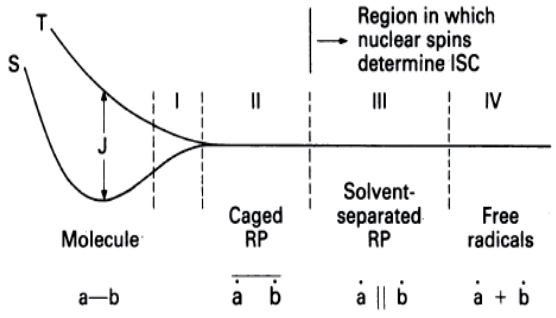
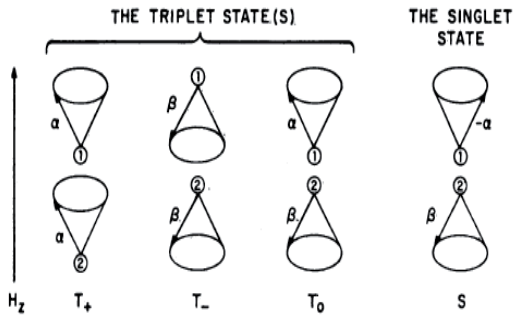


Figure 24: Représentation de l'évolution de la dissociation d'une molécule de réactif lors d'une réaction chimique en cinétique. A l'intant initial, une énergie extérieure (J) est apportée à la molécule contenant les substances a-b permettant l'initiation de la réaction. Les états d'énergie triplets et singulets de la molécule (Voir texte) vont ensuite subir différentes étapes conduisant à la formation de paires de radicaux libres capables de réagir avec d'autres molécules pour former les produits. (Extrait de Turro, 1983).

L'orientation des spins des électrons dans les paires de radicaux gouverne les recombinaisons possibles. Ainsi, les électrons peuvent présenter différentes configurations de spin connues sous le nom d'état «triplet» ou d'état «singulet» comme le présente la figure 25.

Figure 25: Représentation de l'état «triplet» et de l'état «singulet» des spins de l'électron, où a et b sont les moments angulaires de spin orientés respectivement vers le haut ou vers le bas. Dans les paires de radicaux, uniquement certaines transitions entre les états triplets et les états singulets sont autorisées par la mécanique quantique permettant la formation des produits de la réaction. (Extrait de Turro, 1983).



Dans les paires de radicaux, la recombinaison se fait par l'intermédiaire des conversions de spin des électrons entre des états triplets-singulets et singulets-triplets. C'est lors de ces conversions qu'il peut se produire sous certaines conditions (voir plus haut et figure 24) des couplages entre les systèmes des spins des noyaux et des électrons (en anglais «Intersystem crossing» ou ISC). Ces ISC sont induits par le couplage des structures hyperfines du noyau et de l'électron menant simultanément à l'échange des spins des noyaux et des spins de l'électron. La conservation du spin des électrons n'est donc plus assurée lors du déroulement de la réaction. Les probabilités de réaction pour les paires de radicaux possédant des moments magnétiques de spin non nuls vont donc être différentes de celles des radicaux possédant des moments magnétiques nuls. Il va en résulter des vitesses de réactions différentes pour les isotopes magnétiques ($I \neq 0$) par rapport aux isotopes non magnétiques ($I=0$).

Le «magnetic isotope effect» dépend du type de réaction mis en jeu (excitation photochimique, présence de champ magnétique) mais aussi de nombreux paramètres des systèmes électron-noyaux comme la durée de vie des paires de radicaux, l'amplitude des interactions entre les moments magnétiques des électrons et du noyaux, l'efficacité des recombinaisons triplets-singulets et singulets-triplets. Le «magnetic isotope effect» a été mis en évidence sur le carbone, l'oxygène, le soufre, le silicium, le germanium, et l'uranium (voir la revue de Buchachenko 2001) principalement dans des procédés expérimentaux mettant en jeu des réactions de photolyse de composés organiques contenant ces éléments.

Le mercure possède les isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg dont la valeur de leur spin (I) est respectivement +1/2 et +3/2 et sont donc potentiellement sujets au MIE. Buchachenko, (2003) reportait avoir mis en évidence le MIE dans une réaction enzymatique entre la créatine kinase et le méthylmercure. Néanmoins au vu du matériel analytique utilisé (GC-MS) ainsi que des amplitudes de fractionnement (plus de 1000‰) ces mesures sont soumises à caution. De plus, Kritee et al., (2009) indiquaient que les mécanismes réactionnels mis en jeu dans cette réaction n'étaient pas favorables pour observer le MIE. Buchachenko (2007) rapportait avoir montré l'existence du MIE lors de la photolyse du Bis(p-trifluoromethylbenzyl)mercure. Les résultats indiquaient un enrichissement en isotope ^{199}Hg dans le réactif par rapport à un fractionnement de masse classique. À l'heure actuelle, il n'existe pas de loi théorique ni de règle permettant de prédire l'amplitude et le sens de ce fractionnement indépendant de la masse. L'attribution du MIE comme responsable du fractionnement indépendant de la masse s'effectue pour l'instant sur deux critères qualitatifs. La présence ou l'absence de photochimie dans le système étudié et le rapport des pentes des anomalies $\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg$, qui ont été montrées par l'expérience comme différentes de celle du NFS (voir ci-après).

B.4. Caractérisation des facteurs de fractionnements isotopiques dans des processus expérimentaux

Afin d'interpréter les variations de composition isotopique du mercure dans l'environnement, la communauté a entrepris la caractérisation des facteurs de fractionnements des principales réactions qui conditionnent sa spéciation et sa réactivité. Des fractionnements isotopiques ont été mesurés dans des réactions en cinétique ou à l'équilibre lors de processus physiques, chimiques et biologiques. La suite du chapitre donne une description succincte des expériences mises en œuvre. Les figures 26 et 27 et 28 résument l'ensemble des facteurs de fractionnements isotopiques mesurés dans les travaux expérimentaux sur les isotopes du mercure, sous la forme $^{202}\Delta_{Hg(0)\text{-réactant}}$ pour le rapport $^{202/198}$Hg et $^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{Hg(0)\text{-réactant}}$ pour les anomalies de fractionnement isotopique du rapport $^{199/198}$Hg.

B.4.1. Le fractionnement cinétique

Comme vu dans la partie A de ce chapitre, la réduction est une des transformation majeure du cycle du mercure et a donc bénéficié d'un grand intérêt de la part des géochimistes des isotopes du mercure. La réduction du Hg(II) en Hg^0 peut intervenir dans de nombreuses conditions biologiques ou physico-chimiques et peut être contrôlée par différents agents biotiques ou abiotiques ainsi que par la lumière.

B.4.1.a. Réduction bactérienne

Kritee et al., (2007) se sont intéressés à la réduction du mercure par une souche pure de bactéries gram négatives résistante au mercure et disposant de l'enzyme MerA (mercuric reductase). Ils ont ainsi pu mettre en évidence que la réduction bactérienne entraînait un fractionnement isotopique laissant le Hg(II) enrichi en isotopes lourd définissant ainsi un système de Rayleigh dans lequel le facteur de fractionnement exprimé sous la forme $^{202}\Delta_{Hg(0)\text{-}Hg(II)}$ était compris entre -1.3 et -2.0‰. En 2008, Kritee et al., ont mesuré le fractionnement isotopique lors de la réduction par deux souches résistantes au mercure et une souche sensible au mercure ne disposant pas de l'enzyme de détoxification du mercure MerA. Dans les deux cas, les facteurs de fractionnements étaient similaires à l'étude de 2007. Ils ont ainsi pu mettre en évidence les étapes responsables du fractionnement isotopique. Dans le cas des bactéries tolérantes, l'enzyme MerA est responsable alors que dans le cas des bactéries sensibles au mercure, c'est la chaîne de transport d'électron qui est principalement responsable du fractionnement. Dans tous les cas, aucun fractionnement indépendant de la masse n'a été mis en évidence dans la réduction bactérienne par des souches spécifiques et non spécifiques au mercure. Kritee et al. (2009) ont mesuré un fractionnement dépendant de la masse plus faible pour la réduction du MéthylMercure (CH_3Hg) en Hg^0 (de l'ordre de 0.4‰).

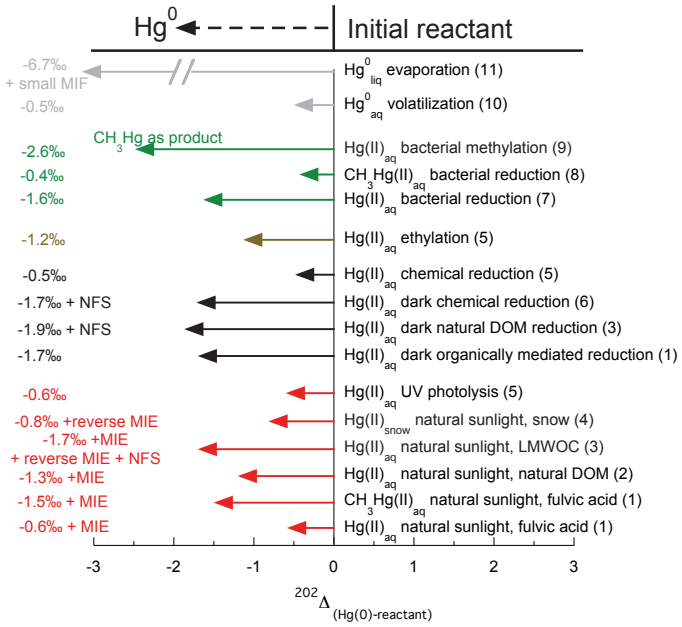


Figure 26: Variation de l'amplitude du facteur de fractionnement isotopique sur le rapport $^{202/198}$Hg exprimé en $^{202}\Delta_{(Hg0\text{-}reactant)}$ mesuré dans les différents travaux expérimentaux pour les réactions cinétiques: (1) Bergquist and Blum (2007) (2) Zheng and Hintelmann (2009), (3) Zheng et Hintelmann (2010a), (4) Sherman et al. (2010), (5) Yang and Sturgeon (2008), (6) Zheng and Hintelmann (2010), (7) Kritee et al. (2007, 2008), (8) Kritee et al., (2009), (9) Rodriguez et al., (2009), (10) Zheng et al., (2007), (11) Estrade et al., (2009). Dans le cas où des fractionnements indépendants de la masse ont été mis en évidence, le type MIE ou NFS est reporté. Mise à jour de Bergquist and Blum, (2009)

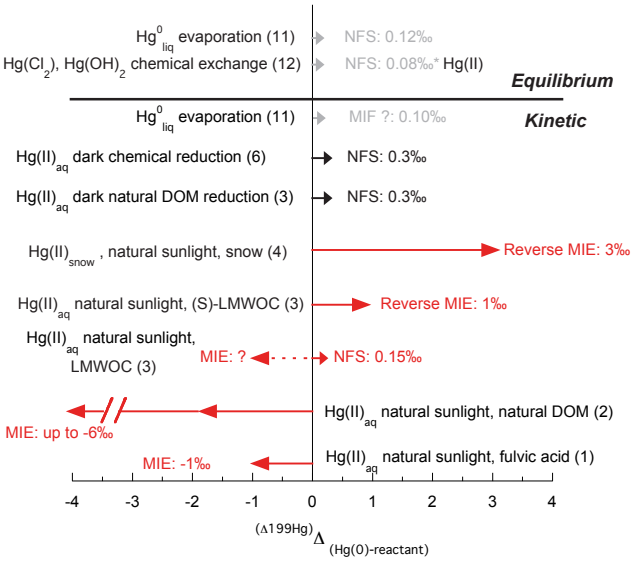


Figure 27: Variation de l'amplitude du facteur de fractionnement isotopique des anomalies en ^{199}Hg exprimé en $^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{(Hg0\text{-}reactant)}$ mesuré dans les différents travaux expérimentaux pour les réactions cinétiques et équilibres: les références de la littérature sont identiques à celle de la figure 26

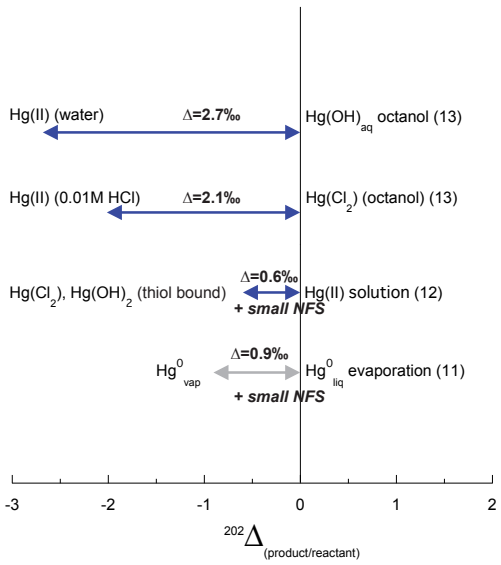


Figure 28 : Variation de l'amplitude du facteur de fractionnement isotopique sur le rapport $^{202/198}$Hg exprimé en $^{202}\Delta_{(Hg0\text{-}reactant)}$ mesuré dans les différents travaux expérimentaux pour les réactions à l'équilibre: (11) Estrade et al., (2009), (12) Wiederhold et al., (2010), (13) Malinovsky et al., (2008). Mise à jour de Bergquist and Blum, (2009)

B.4.1.b. Photoréduction

La photoréduction du Hg(II) et du Methyl-mercure (MeHg) aqueux en Hg(0) en présence de carbone organique dissous (Bergquist and Blum, 2007) a été la première réaction à révéler des fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg. L'expérience consistait à ajouter du Hg(II) ou du MeHg à des acides fulviques en solution et ensuite de les exposer au rayonnement solaire. Dans leurs expériences, les rapports Hg/DOC («Dissolved Organic Carbon») étaient fixés à 10 000 et 100 000 ng de Hg/ mg de DOC, largement au dessus des valeurs environnementales. Au fur et à mesure de la photoréduction, le δ^{202}Hg de la fraction de Hg(II) ou de MeHg restant en solution était enrichi en isotopes lourds indiquant comme dans le cas de la réduction bactérienne que la photoréduction suivait un fractionnement de Rayleigh. Le facteur de fractionnement mesuré sur le rapport $^{202/198}$Hg ($^{202}\Delta_{Hg(0)\text{-réactant}}$) était de l'ordre de -0.6‰ entre le Hg(0) et le Hg(II) et de -1.5‰ entre le Hg(0) et le MeHg.

De plus, des déviations significatives de la droite de fractionnement de masse pour les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg ont été mises en évidence lors de la progression de la photoréduction pour le Hg(II) et le MeHg. Au fur et à mesure de la réaction, les isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg était accumulés dans le Hg restant en solution. Il en résulte des anomalies de fractionnement positives (Δ^{199}Hg et de Δ^{201}Hg >0) pour le mercure non photoréduit (figure 29).

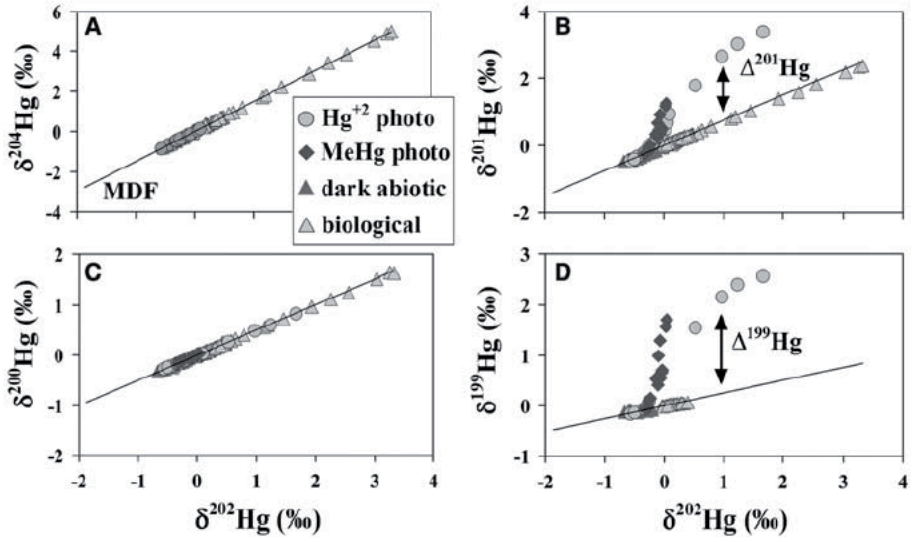


Figure 29: Diagrammes tri-isotopiques avec δ^{202}Hg en abscisse et δ^{204}Hg (A), δ^{201}Hg (B), δ^{200}Hg (C), δ^{199}Hg (D) en ordonnée. Dans ces diagrammes, les droites de fractionnement de masse liant les différents couples isotopiques sont représentées. La composition isotopique des fractions de Hg(II) ou de MeHg restant en solution est reportée. Les δ^{199}Hg et δ^{201}Hg présentent des déviations des droites de fractionnement de masse de plus en plus importantes avec l'avancement de la réaction (δ^{202}Hg de plus en plus positif), indiquant que ces fractionnements proviennent de la photoréduction. (Extrait de Bergquist and Blum, 2007).

Les amplitudes de Δ^{199}Hg et de Δ^{201}Hg mesurées sur les fractions de Hg(II) restant en solution après avoir réduit plus de 90% du Hg(II) initial étaient supérieures à 2‰ (figure 30). Le facteur de fractionnement isotopique entre le Hg^0 produit et le Hg(II) mesuré sur les anomalies ($^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{Hg(0)-Hg(II)}$) était de l'ordre de -1‰.

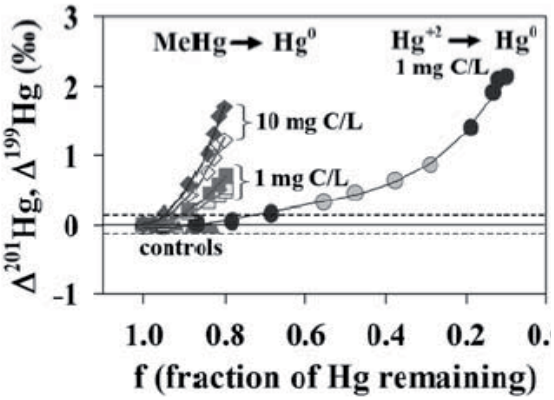
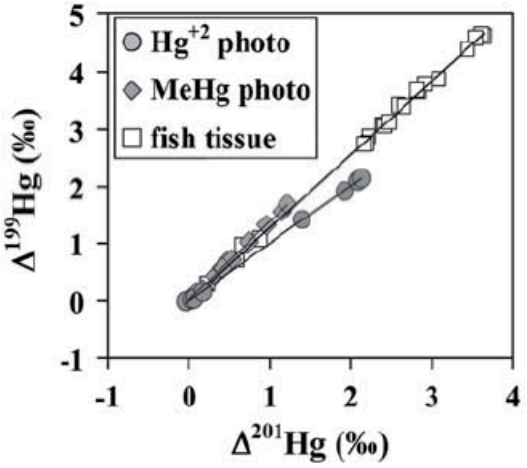


Figure 30: Δ^{201}Hg (‰) et Δ^{199}Hg (‰) en fonction de la fraction de mercure restant en solution pour les expériences de photoréduction du Hg(II) et du MeHg (Extrait de Bergquist and Blum, 2007).

Ces fractionnements indépendants de la masse de grande ampleur indiquaient des rapports d'anomalies Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg de l'ordre de 1 et 1.3 respectivement pour le Hg(II) et le MeHg, comme présenté en figure 31.

Figure 31: Δ^{199}Hg (‰) en fonction de Δ^{201}Hg (‰) pour les expériences de photoréduction du Hg(II) et du MeHg. Dans ce diagramme, la pente des anomalies Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg est de 1 pour la photoréduction du Hg(II) et de 1.3 pour le MeHg (Extrait de Bergquist and Blum, 2007).



Bergquist and Blum, (2007) suggéraient que le «nuclear field shift effect» n'était pas le processus responsable des MIF car les enrichissements en ^{199}Hg et ^{201}Hg pouvaient varier avec les conditions expérimentales, contrairement à la théorie du NFS dans laquelle ceux-ci sont définis en fonction des rayons de charge du noyau. Ils ont donc mis en évidence le MIE comme responsable des fractionnements indépendants de la masse lors de la photoréduction du Hg(II) en présence de carbone organique dissous.

En 2009, Zheng and Hintelmann, ont conduit des expériences similaires à celle de Bergquist and Blum, (2007), mais en introduisant dans le réacteur de la matière organique dissoute naturelle à des teneurs environnementales. Ils n'ont de plus travaillé que sur la photoréduction du Hg(II). Les rapports Hg/DOC ont été fixés entre 34 à 8330 ng/mg. Ils ont

aussi observé des fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg attribués au MIE. Mais des différences significatives ont été observées par rapport au travail de Bergquist and Blum. La pente des anomalies (Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg) pour la photoréduction du Hg(II) présentait des variations entre 1.2 et 1.3 en fonction du rapport Hg/DOC. D'autre part, les facteurs de fractionnements isotopiques sur les anomalies $^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{Hg(0)-Hg(II)}$ présentaient des variations importantes (de -1.5 à -6‰) en fonction du rapport Hg/DOC. Les facteurs responsables des variations de pente et d'amplitude de fractionnement trouvent leur origine dans la nature des liaisons chimiques qui lient le mercure à la matière organique. Les facteurs de fractionnements isotopiques pour le rapport $^{202/198}$Hg pour les différents rapports Hg/DOC étaient compris entre (-0.7 et -1.2‰), confirmant des fractionnements dépendants de la masse de faible amplitude pour la photoréduction.

Afin de déterminer les facteurs qui influencent le MIE dans la réaction de photoréduction du Hg(II) en présence de matière organique, Zheng and Hintelmann, (2010a) ont réalisé des expériences en utilisant des composés organiques de faible poids moléculaire. Les essais réalisés avec la cystéine (donneur d'électron contenant du soufre) indiquaient un enrichissement en isotopes légers sur le rapport $^{202/198}$Hg pour le Hg^0 produit, comme reporté dans les autres expériences de photoréduction. Sur les isotopes impairs, ils ont mis en évidence que le Hg^0 produit avait accumulé les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg, contrairement aux autres expériences de photoréduction où le Hg^0 avait des Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg<0. Ils ont ainsi mis en évidence un fractionnement indépendant de la masse de type MIE inversé par rapport à celui documenté auparavant. Sur d'autres composés ne contenant pas de soufre comme la sérine, Zheng and Hintelmann, ont aussi mis en évidence, que la photoréduction du Hg pouvait être une combinaison de NFS et de MIE.

Sherman et al., (2010) ont exposé du Hg(II) présent à la surface de la neige à la lumière naturelle et ont constaté une accumulation des isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg dans le Hg^0 produit. La pente des anomalies (Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg) était de 1.07 indiquant le MIE comme processus responsable du fractionnement indépendant de la masse. Comme dans les travaux de Zheng and Hintelmann (2010a), le MIE est inversé par rapport à la photoréduction du Hg(II) avec de la matière organique. Les auteurs indiquaient que les halogènes en quantité importante dans le milieu de l'expérience pouvaient être responsables de la création de radicaux capables d'induire le MIE inversé. Le facteur de fractionnement sur les anomalies ($^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{snow-air}$) de l'ordre de +3‰ est encore nettement supérieur au facteur de fractionnement sur le rapport $^{202/198}$Hg ($^{202}\Delta_{snow-air}$) de l'ordre de -0.7‰.

Au regard de toutes ces expériences, le «magnetic isotopes effect» a pu être caractérisé en termes de sens de fractionnement des anomalies (figure 27) et aussi du point de vue du rapport des anomalies en ^{199}Hg et ^{201}Hg. Le rapport Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg montre des variations

entre 1 et 1.3 comme présenté sur la figure 32.

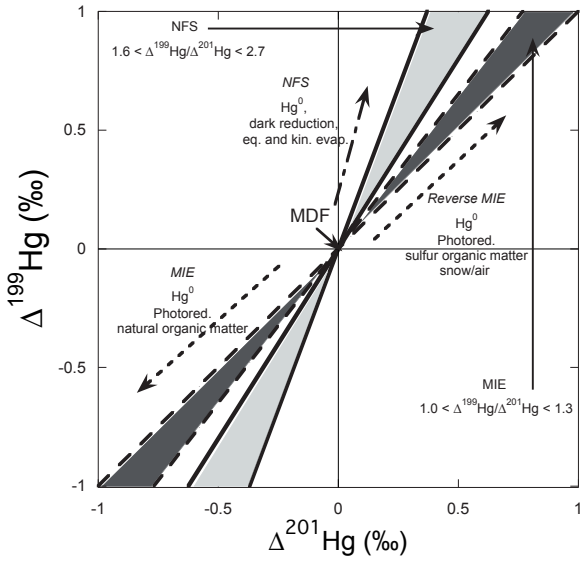


Figure 32: Δ^{199}Hg en fonction de Δ^{201}Hg, dans lequel sont représentés les domaines de variation des valeurs des pentes pour le NFS et le MIE. Les sens de fractionnement produisant du Hg^0 sont reportés pour les deux types de fractionnement.

B.4.1.c. Autres types de réductions

Dans leurs expériences sur la photoréduction du mercure en présence de carbone organique, Bergquist and Blum, (2007) avaient réalisé des expériences de contrôle en absence de lumière. Une réduction du Hg(II) s'était néanmoins produite permettant de caractériser un fractionnement isotopique ne présentant pas d'anomalie sur les isotopes impairs. D'autre part le facteur de fractionnement isotopique de la réduction en l'absence de lumière était plus important qu'en présence de lumière, de l'ordre de -1.7‰. D'autres expériences de réduction utilisant des réducteurs chimiques puissants comme le $SnCl_2$ ou le $NaBH_4$ ont montré des fractionnements dépendants de la masse avec des facteurs de fractionnement $^{202}\Delta_{Hg(0)\text{-réactant}}$ de l'ordre de -0.5‰.

Lors de la réduction Hg(II) en Hg^0 en présence de matière organique dissoute, Zheng and Hintelmann, (2009) ont mesuré des fractionnements indépendants de la masse sur le Hg^0 produit avec des Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg positifs. Ces MIF étaient de relativement faible amplitude par rapport aux anomalies développées lors de la photoréduction et les pentes des anomalies ne correspondaient pas au MIE. Ils ont donc mis en évidence que le «nuclear field shift effect» pouvait intervenir de manière significative dans des réactions cinétiques. Les facteurs de fractionnement sur les anomalies sont de l'ordre de +0.3 ‰ pour le $^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{Hg(0)\text{-}Hg(II)}$. Le facteur de fractionnement sur le $^{202/198}$Hg indiquait également des valeurs plus importantes que lors de la photoréduction ($^{202}\Delta_{Hg(0)\text{-}Hg(II)}$ jusqu'à -1.9‰).

Zheng and Hintelmann (2010b) ont aussi mis en évidence le NFS lors de la réduction avec le $SNCl_2$ en l'absence de lumière, également avec des facteurs de fractionnements sur les anomalies de faible amplitude ($^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{Hg(0)\text{-}Hg(II)} = +0.15‰$).

B.4.2. Fractionnements physiques

Jusqu'à maintenant, uniquement deux types de fractionnements physiques ont été documentés. La volatilisation du Hg(0) liquide en Hg(0) gazeux (Zheng and Hintelmann, 2007) a indiqué des fractionnements dépendants de la masse avec un facteur de fractionnement faible, de l'ordre de -0.5‰ ($^{202}\Delta_{Hg(0)g\text{-}Hg(0)aq}$). L'autre transformation physique est l'évaporation du Hg(0) liquide en Hg(0) gazeux (Estrade et al., 2009). Cette étude est présentée au chapitre 2. C'est pour l'instant la transformation physique qui a révélé le facteur de fractionnement dépendant de la masse le plus important ($^{202}\Delta_{Hg(0)g\text{-}Hg(0)liq} = -6.7‰$ en cinétique).

B.4.3. Fractionnements à l'équilibre

A l'heure actuelle, peu de travaux rapportant des fractionnements à l'équilibre ont été réalisés. Des réactions d'échange chimique sur des résines échangeuses d'ions ont montré des fractionnements dépendants de la masse de l'ordre de 2.7‰ entre $Hg(OH)_2$ dans l'octanol et le Hg(II) en solution et de 2.1‰ entre $HgCl_2$ et le Hg(II) dans une solution à 0.01 $Mol.L^{-1}$ (Malinovsky et al., 2008).

Wiederhold et al., (2010) ont étudié l'échange chimique à l'équilibre entre le Hg(II) et le Hg lié à une résine formée de groupements thiols et ont reporté un facteur de fractionnement de l'ordre de 0.6‰ ($^{202}\Delta_{Hg(II)\text{-}Hg(II)SH}$) associé à de faibles fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg ($^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{Hg(II)\text{-}Hg(II)SH} = 0.08‰$) attribués au NFS.

L'équilibre liquide-vapeur a révélé un $^{202}\Delta_{Hg(0)g\text{-}Hg(0)liq} = -0.86‰$ associé à des fractionnements indépendants de la masse de type NFS de l'ordre de $^{(\Delta 199Hg)}\Delta_{Hg(0)g\text{-}Hg(0)liq} = 0.12‰$ (Estrade et al. 2009, voir chapitre 2). Les processus à l'équilibre peuvent aussi engendrer des fractionnements indépendants de la masse, mais étant dus au NFS, ils sont généralement de plus faible amplitude que ceux liés au MIE.

B.5. Variations de composition isotopique du mercure dans l'environnement

Tous les facteurs de fractionnements caractérisés sont autant d'indices pour déchiffrer et interpréter les variations de compositions isotopiques du mercure dans l'environnement. Le mercure présente des variations de compositions isotopiques dans la nature de l'ordre de

7‰ pour les fractionnements dépendants de la masse sur le rapport $^{202/198}$Hg avec des valeurs de δ^{202}Hg positives (jusqu'à +3‰) et négatives (jusqu'à -4‰). Il présente aussi des fractionnements isotopiques indépendants de la masse sur les isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg, dont les variations exprimées en Δ^{199}Hg s'étendent sur près de 10‰ avec des valeurs positives (jusqu' à +4.5‰) et négatives (jusqu'à -5‰). Les variations de compositions isotopiques sur le δ^{202}Hg et le Δ^{199}Hg dans les différents échantillons mesurés dans la littérature sont présentées en figure 33a et b et sont décrites dans la suite dans les environnements géologiques, aquatiques, de surfaces et du point de vue du traçage de source.

B.5.1. Environnements géologiques

Comme présenté dans la partie A de ce chapitre, le mercure provient essentiellement de sources naturelles d'origines crustales et mantéliques. Smith et al., (2008) ont investigué la composition isotopique du mercure dans des phases porteuses de mercure en bulk en Californie. Ils ont reporté des fractionnements dépendants de la masse pour ces roches s'étendant sur une large gamme de fractionnement (-3‰ à +1‰ pour le δ^{202}Hg). Néanmoins la moyenne des compositions isotopiques pour les gisements de mercure indiquait un δ^{202}Hg de -0.6‰. Sur d'autres gisements de mercure aux États-Unis, Stetson et al., (2009) ont reporté la composition isotopique de cinabres et d'autres phases porteuses de mercure. Les cinabres ne présentaient pas de fractionnements indépendants de la masse et avaient un δ^{202}Hg de -0.6‰ également. Le mercure purifié provenant de la plus grande mine de mercure à Almaden en Espagne présente un δ^{202}Hg de -0.54‰, sans fractionnement indépendant de la masse. Le mercure d'origine crustale est donc relativement peu fractionné suivant son lieu de formation et présente une composition isotopique de l'ordre de -0.6‰ par rapport au matériau de référence, le NIST 3133.

Dans les systèmes hydrothermaux et les autres phases porteuses de mercure, le mercure présente des variations de compositions isotopiques significatives associées à des fractionnements indépendants de la masse de faible amplitude. Ces variations de compositions isotopiques ont principalement été interprétées comme résultant de la volatilisation du Hg^0 ou bien des processus redox aux interfaces fluides-roches dans les systèmes hydrothermaux (Smith et al., 2005; 2008; Sherman et al., 2009, Stetson et al., 2009). Sherman et al., (2009) interprétaient les faibles fractionnements indépendants de la masse mesurés dans des échantillons hydrothermaux, comme ayant subi un cycle de remobilisation à la surface. Dans les systèmes volcaniques, Sonke et al., (2008) et Zambardi et al., (2009) ont mesuré la composition isotopique du mercure dans les phases gazeuses et particulaires des émissions d'un volcan. Aucun fractionnement indépendant de la masse n'a été mis en évidence, mais des variations de compositions isotopiques significatives ont été mises en évidence sur les

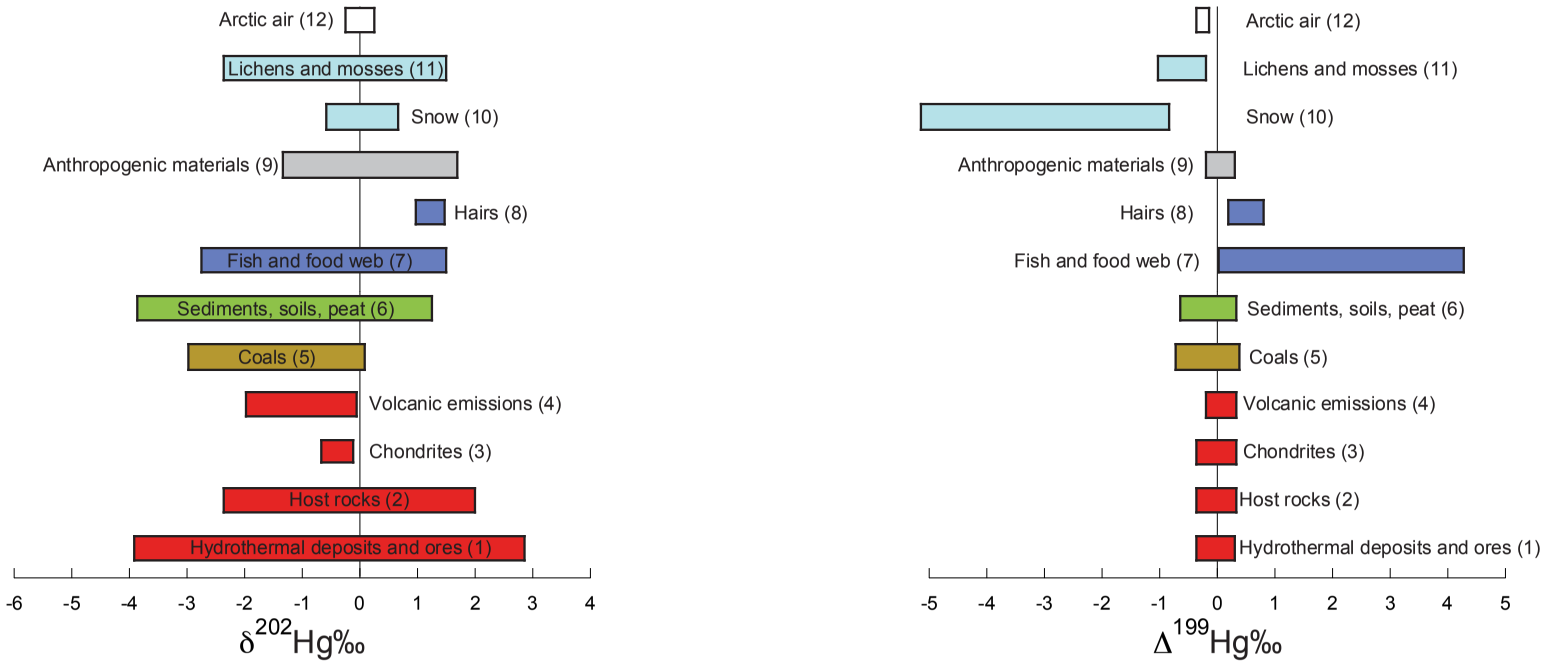


Figure 33: Variations de composition isotopique mesurées dans l'environnement pour a) le δ^{202}Hg et b) le Δ^{199}Hg. (1) Hintelmann and Lu, (2003), Smith et al., (2005, 2008), Sherman et al. (2009), Stetson et al., (2009), (2) Smith et al., (2008), Stetson et al., (2009), (3) Lauretta et al., (2001), (4) Sonke et al., (2008), Zambardi et al., (2009), (5) Biswas et al., (2008), (6) Jackson et al., (2004), Foucher and Hintelmann, (2006) Biswas et al., (2008) Ghosh et al., (2008), Jackson et al., (2008), Foucher et al., (2009), Gehrke et al., (2009), Feng et al., (2010) (7) Bergquist and Blum, (2007), Epov et al., (2008), Jackson et al., (2008), Gantner et al., (2009) Laffont et al., (2009), Senn et al., (2010), (8) Laffont et al., (2009), (9) Stetson et al., (2009), Estrade et al., (2010), (10) Sherman et al., (2010), (11) Ghosh et al., (2008), Carignan et al., (2009), (12) Sherman et al., (2010). Mise à Jour de Bergquist and Blum, (2009)

fractionnements dépendants de la masse (-1.74‰< δ^{202}Hg< -0.11‰). Dans ces travaux, le mercure associé à la phase particules était enrichi en isotopes lourds par rapport à la phase gazeuse indiquant des processus d'évaporation et de volatilisation à l'origine des fractionnements isotopiques mesurés.

D'un point de vue global, il est intéressant de constater que le mercure des environnements géologiques ne présente que peu ou pas de fractionnement indépendant de la masse contrairement aux environnements de surfaces, donnant ainsi de précieuses informations sur la composition isotopique du mercure entrant dans les systèmes industriels.

B.5.2. Les systèmes aquatiques

Dans leur travail de 2007, Bergquist and Blum ont indiqué que les fractionnements indépendants de la masse dans des poissons de différents lacs présentaient des anomalies Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg positives ainsi que des rapports anomalies (Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg) de 1.3. Ces résultats sur les poissons de la chaîne trophique sont en accord avec leurs expériences de photoréduction du méthylmercure (voir figure 31) dans lesquelles, le méthylmercure photoréduit restant en solution présente des anomalies positives de pentes identiques. Le mercure contenu dans les poissons étant essentiellement du méthylmercure, les poissons ont accumulé du méthylmercure ayant d'abord subit une étape de photoréduction. Ils ont ainsi pu déterminer les taux de déméthylation du mercure aquatique dans les lacs étudiés. Ils ont montré que la signature des anomalies était conservée le long de la chaîne trophique contrairement au δ^{202}Hg qui présentait un enrichissement en isotopes lourds lors de la bioaccumulation. Ces résultats ont ouvert la voie à l'interprétation des variations de composition dans les systèmes aquatiques et ont suggéré que le Hg^0 qui était émis à l'atmosphère lors de la photoréduction devait présenter des anomalies de fractionnements positives susceptibles d'être retrouvées dans l'atmosphère et les environnements de surfaces. En effet, comme la majorité du Hg des systèmes aquatiques est sous forme Hg(II), le Hg^0 devrait présenter des anomalies négatives initiées par le «magnetic isotopes effect» dont le rapport des anomalies devrait être proche de 1.

La mesure de la composition isotopique du mercure dans les poissons et les différents organismes de la chaîne trophique aquatique a révélé des fractionnements dépendants de la masse positifs et négatifs sur le δ^{202}Hg, associés à des fractionnements indépendants de la masse quasi-exclusivement positifs sur les Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg jusqu'à +5‰ (Bergquist and Blum, 2007; Jackson et al., 2008; Gantner et al., 2009; Laffont et al., 2009; Senn et al., 2009). Dans ces systèmes complexes (lac, estuaires) où le mercure peut provenir de nombreuses sources, l'analyse de la composition isotopique des sédiments permet d'interpréter les variations de compositions isotopiques de la chaîne trophique afin de déterminer les lieux

où les différents organismes s'alimentent.

B.5.3. Environnements de surface

La composition isotopique des charbons a été investiguée dans 18 gisements répartis entre la Russie, le Kazakhstan, la Chine et les États-Unis (Biswas et al., 2008). Ceux-ci ont révélé des variations de compositions isotopiques de l'ordre de 3‰ sur le δ^{202}Hg et de 0.9‰ sur les Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg suggérant que le mercure avait été affecté par des processus photochimiques avant sa déposition. Les émissions dues aux charbons représentent près des 2/3 des émissions de mercure des sources anthropiques capables de circuler autour du globe avant d'être déposées. La Chine représente 50% des ces émissions, et il est donc intéressant de globaliser la composition isotopique du réservoir de charbon émis à l'atmosphère. Ainsi, la composition des charbons normalisée par pays indique des Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg proches de 0.00‰ et un δ^{202}Hg de l'ordre de -1.00‰ (Carignan et al., 2009, voir Annexe 1).

Les environnements de surfaces étudiés pour leur composition isotopique autres que les charbons, sont les sols, les carottes de tourbes, les lichens (Biswas et al., 2008; Jackson et al., 2008; Gosh et al., 2008; Carignan et al., 2009). Les sols de surface, les lichens et les tourbières sont à la différence des charbons, des enregistreurs de dépositions récentes. Dans tous ces travaux, des fractionnements indépendants de la masse avec des anomalies négatives d'une amplitude maximum de -1‰ sur le Δ^{199}Hg ont été mesurés. Les rapports d'anomalies Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg sont proches de 1. Le MIE est vraisemblablement responsable de ces anomalies et confirme la thèse que le Hg(II) photoréduit des systèmes aquatiques induit des anomalies négatives dans l'atmosphère. Ces échantillons sont donc peut-être représentatifs de la composition isotopique des dépositions de l'atmosphère actuelle (voir Carignan et al., 2009, Annexe 1).

La composition isotopique du mercure dans la neige et dans l'atmosphère environnante a été documentée lors d'un épisode de déposition du mercure à Barrow en Alaska (Sherman et al. 2010). La composition isotopique instantanée de l'atmosphère présentait de faibles anomalies (-0.2‰ sur le Δ^{199}Hg). Ensuite, la composition isotopique des anomalies dans la neige diminuait avec la profondeur. La neige fraîche présentait des anomalies de -1‰, la neige de surface de l'ordre de -2.5‰ et la neige plus profonde, entre -4 et -5‰ sur le Δ^{199}Hg. Ces fractionnements sur les anomalies sont d'une amplitude jamais encore constatée dans les autres environnements qui échantillonnent le Hg atmosphérique. Comme indiqué dans la partie précédente, des expériences de photoréduction du Hg(II) contenu dans la neige, ont permis d'expliquer ces fractionnements si importants.

B.5.4. Traçage des sources de pollutions

À l'heure actuelle, uniquement deux études ont réalisé le traçage d'une source de contamination en utilisant la composition isotopique du mercure dans des sédiments. La première étude (Foucher et al., 2009) s'est intéressé au traçage de la pollution des sédiments contaminés issus de la seconde plus grande mine de mercure (la mine d'Idrija en Slovénie). Cette étude montrait que la signature isotopique du mercure de la source de contamination était préservée le long de l'exportation des sédiments dans les différents affluents de la rivière, source de contamination jusqu'au golfe de Triestre. Dans cette étude, la contamination des sédiments par la mine était très importante. Une autre étude (Feng et al., 2010) a mesuré la composition isotopique du mercure dans une carotte de sédiments contaminés à proximité d'une usine de produits chimiques en Chine. Ils ont montré que la signature de la source de contamination était aussi préservée à proximité de l'usine, concluant que les isotopes du mercure pouvaient être utilisés pour tracer les sources de contaminations.

B.6. Références bibliographiques

Angeli, I., 2004. A consistent set of nuclear rms charge radii: properties of the radius surface R (N, Z). *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **87**, 185-206.

Aston, F. W., 1925. The isotopes of mercury. *Nature* **116**, 208-208.

Bergquist, B. A. and Blum, J. D., 2007. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **318**, 417-420.

Bergquist, R. A. and Blum, J. D., 2009. The Odds and Evens of Mercury Isotopes: Applications of Mass-Dependent and Mass-Independent Isotope Fractionation. *Elements* **5**, 353-357.

Bigeleisen, J., 1949. THE RELATIVE REACTION VELOCITIES OF ISOTOPIC MOLECULES. *Journal of Chemical Physics* **17**, 675-678.

Bigeleisen, J., 1996a. Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy elements. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 3676-3680.

Bigeleisen, J., 1996b. Temperature dependence of the isotope chemistry of the heavy elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **93**, 9393-9396.

Bigeleisen, J. and Mayer, M. G., 1947. CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR ISOTOPIC EXCHANGE REACTIONS. *Journal of Chemical Physics* **15**, 261-267.

Biswas, A., Blum, J. D., Bergquist, B. A., Keeler, G. J., and Xie, Z. Q., 2008. Natural Mercury Isotope Variation in Coal Deposits and Organic Soils. *Environmental Science & Technology* **42**, 8303-8309.

Blum, J. D. and Bergquist, B. A., 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 353-359.

Bronsted, J. N. and Hevesy, G., 1921. The separation of the isotopes of mercury. *Nature* **106**, 144-144.

Bronsted, J. N. and Hevesy, G., 1922. On the separation of the isotopes of mercury. *Philosophical Magazine* **43**, 31-49.

Buchachenko, A. L., 2001. Magnetic isotope effect: Nuclear spin control of chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9995-10011.

Buchachenko, A. L., Ivanov, V. L., Roznyatovskii, V. A., Artamkina, G. A., Vorob'ev, A. K., and Ustynyuk, Y. A., 2007. Magnetic isotope effect for mercury nuclei in photolysis of bis(p-trifluoromethylbenzyl)mercury. *Doklady Physical Chemistry* **413**, 39-41.

Buchachenko, A. L., Kouznetsov, D. A., and Shishkov, A. V., 2004. Spin biochemistry: Magnetic isotope effect in the reaction of creatine kinase with CH3HgCl. *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 707-710.

Carignan, J., Estrade, N., Sonke, J. E., and Donard, O. F. X., 2009. Odd Isotope Deficits in Atmospheric Hg Measured in Lichens. *Environmental Science & Technology* **43**, 5660-5664.

Clayton, R. N., Grossman, L., and Mayeda, T. K., 1973. COMPONENT OF PRIMITIVE NUCLEAR COMPOSITION IN CARBONACEOUS METEORITES. *Science* **182**, 485-488.

Epov, V. N., Rodriguez-Gonzalez, P., Sonke, J. E., Tessier, E., Amouroux, D., Bourgoin, L. M., and Donard, O. F. X., 2008. Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS. *Analytical Chemistry* **80**, 3530-3538.

Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J. E., and Donard, O. F. X., 2009. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 2693-2711.

Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J. E., and Donard, O. F. X., 2010. Measuring Hg Isotopes in Bio-Geo-Environmental Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* **34**, 79-93.

Farquhar, J., Bao, H. M., and Thiemens, M., 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* **289**, 756-758.

Feng, X. B., Foucher, D., Hintelmann, H., Yan, H. Y., He, T. R., and Qiu, G. L., 2010. Tracing Mercury Contamination Sources in Sediments Using Mercury Isotope Compositions. *Environmental Science & Technology* **44**, 3363-3368.

Foucher, D. and Hintelmann, H., 2006. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **384**, 1470-1478.

Foucher, D., Ogrinc, N., and Hintelmann, H., 2009. Tracing Mercury Contamination from the Idrija Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste Using Hg Isotope Ratio Measurements. *Environmental Science & Technology* **43**, 33-39.

Fujii, T., Moynier, F., and Albarede, F., 2009. The nuclear field shift effect in chemical exchange reactions. *Chemical Geology* **267**, 139-156.

Fujii, Y., Nomura, M., Okamoto, M., Onitsuka, H., Kawakami, F., and Takeda, K., 1989a. AN ANOMALOUS ISOTOPE EFFECT OF U-235 IN U(IV)-U(VI) CHEMICAL-EXCHANGE. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **44**, 395-398.

Fujii, Y., Nomura, M., Onitsuka, H., and Takeda, K., 1989b. ANOMALOUS ISOTOPE FRACTIONATION IN URANIUM ENRICHMENT PROCESS. *Journal of Nuclear Science and Technology* **26**, 1061-1064.

Gantner, N., Hintelmann, H., Zheng, W., and Muir, D. C., 2009. Variations in Stable Isotope Fractionation of Hg in Food Webs of Arctic Lakes. *Environmental Science & Technology* **43**, 9148-9154.

Gehrke, G. E., Blum, J. D., and Meyers, P. A., 2009. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 1651-1665.

Ghosh, S., Xu, Y. F., Humayun, M., and Odom, L., 2008. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **9**.

Hahn, A. A., Miller, J. P., Powers, R. J., Zehnder, A., Rushton, A. M., Welsh, R. E., Kunselman, A. R., and Roberson, P., 1979. EXPERIMENTAL-STUDY OF MUONIC X-RAY TRANSITIONS IN MERCURY ISOTOPES. *Nuclear Physics A* **314**, 361-386.

Hintelmann, H. and Lu, S. Y., 2003. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* **128**, 635-639.

Jackson, T. A., 2001. Variations in the isotope composition of mercury in a freshwater sediment sequence and food web. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **58**, 185-196.

Jackson, T. A., Muir, D. C. G., and Vincent, W. F., 2004. Historical variations in the stable isotope composition of mercury in Arctic lake sediments. *Environmental Science & Technology* **38**, 2813-2821.

Jackson, T. A., Whittle, D. M., Evans, M. S., and Muir, D. C. G., 2008. Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems. *Applied Geochemistry* **23**, 547-571.

Johnson, C. M., Beard, B. L., and Albarede, F., 2004. Overview and general concepts. In: Johnson, C. M., Beard, B. L., and Albarede, F. Eds.), *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*.

Klaue, B., Kesler, S. E., and Blum, J. D., 2000. Investigation of the natural fractionation of stable mercury isotopes by ICPMS. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Ann Arbor, MI, USA.

Kritee, K., Barkay, T., and Blum, J. D., 2009. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 1285-1296.

Kritee, K., Blum, J. D., and Barkay, T., 2008. Mercury Stable Isotope Fractionation during Reduction of Hg(II) by Different Microbial Pathways. *Environmental Science & Technology* **42**, 9171-9177.

Kritee, K., Blum, J. D., Johnson, M. W., Bergquist, B. A., and Barkay, T., 2007. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms. *Environmental Science & Technology* **41**, 1889-1895.

Laffont, L., Sonke, J. E., Maurice, L., Hintelmann, H., Pouilly, M., Bacarreza, Y. S., Perez, T., and Behra, P., 2009. Anomalous Mercury Isotopic Compositions of Fish and Human Hair in the Bolivian Amazon. *Environmental Science & Technology* **43**, 8985-8990.

Lauretta, D. S., Klaue, B., Blum, J. D., and Buseck, P. R., 2001. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**, 2807-2818.

Malinovsky, D., Sturgeon, R. E., and Yang, L., 2008. Anion-exchange chromatographic separation of Hg for isotope ratio measurements by multicollector ICPMS. *Analytical Chemistry* **80**, 2548-2555.

Mulliken, R. S. and Harkins, W. D., 1922. The separation of isotopes theory of resolution of isotopic mixtures by diffusion and similar processes experimental separation of mercury by evaporation in a vacuum. *Journal of the American Chemical Society* **44**, 37-65.

Nadjakov, E. G., Marinova, K. P., and Gangrsky, Y. P., 1994. SYSTEMATICS OF NUCLEAR-CHARGE RADII. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **56**, 133-157.

Nier, A. O., 1950. A REDETERMINATION OF THE RELATIVE ABUNDANCES OF THE ISOTOPES OF NEON, KRYPTON, RUBIDIUM, XENON, AND MERCURY. *Physical Review* **79**, 450-454.

Rodriguez-Gonzalez, P., Epov, V. N., Bridou, R., Tessier, E., Guyoneaud, R., Monperrus, M., and Amouroux, D., 2009. Species-Specific Stable Isotope Fractionation of Mercury during Hg(II) Methylation by an Anaerobic Bacteria (Desulfobulbus propionicus) under Dark Conditions. *Environmental Science & Technology* **43**, 9183-9188.

Schauble, E. A., 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* **55**, 65-111.

Schauble, E. A., 2007. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 2170-2189.

Senn, D. B., Chesney, E. J., Blum, J. D., Bank, M. S., Maage, A., and Shine, J. P., 2010. Stable Isotope (N, C, Hg) Study of Methylmercury Sources and Trophic Transfer in the Northern Gulf of Mexico. *Environmental Science & Technology* **44**, 1630-1637.

Sherman, L. S., Blum, J. D., Johnson, K. P., Keeler, G. J., Barres, J. A., and Douglas, T. A., 2010. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. *Nature Geoscience* **3**, 173-177.

Sherman, L. S., Blum, J. D., Nordstrom, D. K., McCleskey, R. B., Barkay, T., and Vetriani, C., 2009. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift. *Earth and Planetary Science Letters* **279**, 86-96.

Smith, C. N., Kesler, S. E., Blum, J. D., and Rytuba, J. J., 2008. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth and Planetary Science Letters* **269**, 398-406.

Smith, C. N., Kesler, S. E., Klaue, B., and Blum, J. D., 2005. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology* **33**, 825-828.

Sonke, J. E., Zambardi, T., and Toutain, J. P., 2008. Indirect gold trap-MC-ICP-MS coupling for Hg stable isotope analysis using a syringe injection interface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 569-573.

Stetson, S. J., Gray, J. E., Wanty, R. B., and Macalady, D. L., 2009. Isotopic Variability of Mercury in Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environmental Science & Technology* **43**, 7331-7336.

Thiemens, M. H., 1999. Atmosphere science - Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system. *Science* **283**, 341-345.

Thiemens, M. H. and Heidenreich, J. E., 1983. THE MASS-INDEPENDENT FRACTIONATION OF OXYGEN - A NOVEL ISOTOPE EFFECT AND ITS POSSIBLE COSMOCHEMICAL IMPLICATIONS. *Science* **219**, 1073-1075.

Turro, N. J. and Kraeutler, B., 1978. MAGNETIC ISOTOPE AND MAGNETIC-FIELD EFFECTS ON CHEMICAL-REACTIONS - SUNLIGHT AND SOAP FOR EFFICIENT SEPARATION OF C-13 AND C-12 ISOTOPES. *Journal of the American Chemical Society* **100**, 7432-7434.

Ulm, G., Bhattacherjee, S. K., Dabkiewicz, P., Huber, G., Kluge, H. J., Kuhl, T., Lochmann, H., Otten, E. W., Wendt, K., Ahmad, S. A., Klempt, W., and Neugart, R., 1986. ISOTOPE SHIFT OF HG-182 AND AN UPDATE OF NUCLEAR MOMENTS AND CHARGE RADII IN THE ISOTOPE RANGE HG-181-HG-206. *Zeitschrift Fur Physik a-Hadrons and Nuclei* **325**, 247-259.

Urey, H. C., 1947. THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ISOTOPIC SUBSTANCES. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.

Wiederhold, J. G., Cramer, C. J., Daniel, K., Infante, I., Bourdon, B., and Kretzschmar, R., 2010. Equilibrium Mercury Isotope Fractionation between Dissolved Hg(II) Species and Thiol-Bound Hg. *Environmental Science & Technology* **44**, 4191-4197.

Young, E. D., Galy, A., and Nagahara, H., 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**, 1095-1104.

Zambardi, T., Sonke, J. E., Toutain, J. P., Sortino, F., and Shinohara, H., 2009. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth and Planetary Science Letters* **277**, 236-243.

Zheng, W., Foucher, D., and Hintelmann, H., 2007. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 1097-1104.

Zheng, W. and Hintelmann, H., 2009. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 6704-6715.

Zheng, W. and Hintelmann, H., 2010a. Isotope Fractionation of Mercury during Its Photochemical Reduction by Low-Molecular-Weight Organic Compounds. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 4246-4253.

Zheng, W. and Hintelmann, H., 2010b. Nuclear Field Shift Effect in Isotope Fractionation

Chapitre 2..

Méthodologie Analytique

Table des matières

Chapitre 2: Méthodologie Analytique 67

A. Article: "Measuring Hg isotopes in Bio-Geo-Environmental Referen material 69

A.1. Abstract 69

A.2. Introduction 70

A.3. Experimental 71

A.4. Results and Discussion 74

A.5. Conclusion 81

A.6. References 82

Vol. 34 — N° 1 03 10 p. 79–93

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

Measuring Hg Isotopes in Bio-Geo-Environmental Reference Materials

Nicolas **Estrade** (1, 2)*, Jean **Carignan** (1), Jeroen E. **Sonke** (3) and Olivier F.X. **Donard** (2)

(1) Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, Nancy Université, CNRS UPR 2300, BP 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France
(2) Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environennement et les Matériaux, Laboratoire de Chimie-Analytique Bio-Inorganique et Environnement, Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS UMR 5254, HELIOPARC, 64053 Pau, France
(3) Observatoire Midi-Pyrénées, Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, CNRS/IRD/Université de Toulouse 3, UMR 5563, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.
* Corresponding author. e-mail: nestrade@crpg.cnrs-nancy.fr

With the emergence of new analytical techniques and the expansion of scientific fields explored by using mercury isotopes, the community needs reference materials (RM) to validate and assure the accuracy of the results. The present work investigates (1) the characterisation of secondary RM in order to validate analytical systems, (2) the effects of two complex matrices on isotopic determination using stannous chloride cold vapour generation coupled to MC-ICP-MS (CV-MC-ICP-MS), (3) the effects of multiple digestion techniques for total Hg extraction and (4) the characterisation of nine geo-bio-environmental RM. Two secondary mono-elemental RMs analysed using two different analytical setups yielded isotopic compositions on δ^{202}Hg of -3.54 ± 0.27‰ (CRPG-F65A, 2SD, n = 38) and +2.59 ± 0.19‰ (CRPG-RL24H, 2SD, n = 30) relative to the CRM NIST SRM 3133. These two RMs cover the whole range of Hg isotopic fractionation in natural samples and are made available to the scientific community. Complex fly ash and hydroxysulfate green rust matrices were synthesised, spiked with NIST SRM 3133, then digested and finally analysed versus the mono-elemental NIST SRM 3133 to show potential effect of these complex matrices during CV-MC-ICP-MS. Three digestions techniques, including traditional acid digestion, microwave digestion and high pressure-high temperature digestion, were applied to the lichen RM BCR-482 in order to compare advantages and drawbacks of these methods. Finally, the isotopic compositions of nine RMs including soils (NIST SRM 2711; GXR-2; GSS-4), sediment (GSD-10), jasperoid (GXR-1), ore deposit (GXR-3), fly ashes (BCR-176; BCR-176R) and lichen (BCR-482) are reported. These selected materials

Devant l'émergence des nouvelles techniques analytiques et l'expansion des champs scientifiques explorés par l'utilisation des isotopes du mercure, la communauté scientifique a besoin de matériaux de références pour valider et assurer la justesse des résultats de mesures. Ce travail investigue (1) la caractérisation de matériaux de référence secondaires afin de valider les différents systèmes analytiques, (2) l'effet de deux matrices complexes sur la mesure des compositions isotopiques en utilisant la génération de vapeur froide (chlorure stanneux) couplé à l'ICP-MS multicollecteur (CV-MC-ICP-MS), (3) l'effet de plusieurs techniques de digestion pour l'extraction du Hg total, (4) la caractérisation de neuf matériaux de référence d'origine géologique, biologique ou environnementale. Les deux matériaux de référence secondaires mono élémentaires ont été analysés avec plusieurs systèmes analytiques et ont montré des compositions isotopiques sur δ^{202}Hg de -3.54 ± 0.27‰ (CRPG-F65A, 2SD, n = 38) et +2.59 ± 0.19‰ (CRPG-RL24H, 2SD, n = 30) par rapport au matériau de référence certifié NIST SRM 3133. Ces deux matériaux de référence couvrent intégralement la gamme de fractionnement isotopique de Hg mesurée dans la nature et sont disponibles pour toute la communauté scientifique. Des matrices complexes comme des cendres volantes et des rouilles vertes sulfatées ont été synthétisées, le matériau de référence NIST SRM 3133 a ensuite été ajouté et elles ont été digérées pour être enfin analysées par rapport à ce même matériau de référence dans le but de montrer l'effet potentiel d'une matrice complexe lors de la CV-MC-ICP-MS. Trois techniques de digestions comprenant une digestion acide classique, une

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

have δ^{202}Hg values ranging from -1.75‰ to +0.11‰. Some RMs also presented mass-independent fractionation with Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg of up to -0.6‰.

Keywords: mercury, isotopic composition, reference material, digestion techniques, matrix effects.

digestion micro-ondes et une digestion haute température, haute pression ont été appliquées au lichen de référence BCR-482 afin de comparer les avantages et les inconvénients de ces méthodes pour l'analyse isotopique. Finalement, la composition isotopique de neuf matériaux de référence incluant des sols (NIST SRM 2711; GXR-2; GSS-4), un sédiment (GSD-10), un jasperoid (GXR-1), un minerai (GXR-3), des cendres volantes (BCR-176; BCR-176R) et un lichen (BCR-482) est reportée. Ces matériaux présentent une gamme de fractionnement isotopique sur le δ^{202}Hg de -1.75‰ à +0.11‰. Certains matériaux présentent aussi des fractionnements indépendants de la masse avec des Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg jusqu'à -0.6‰.

Mots-clés : mercure, composition isotopique, matériaux de références, technique de digestion, effets de matrice.

Received 23 Feb 09 — Accepted 20 Jul 09

Mercury comprises seven isotopes from mass 196 to 204. Its exact atomic weight, estimated from the relative abundance of its isotopes, was precisely evaluated by Alfred Nier almost 60 years ago (Nier 1950). In the last 10 years, other analysts have reported the relative isotope abundance of "terrestrial mercury" in various samples, such as cinnabar from the Almaden mines or Hg from NIST reference materials (SRM 1641d and SRM 3133) (Lauretta *et al.* 2001, Hintelmann and Lu 2003, Xie *et al.* 2005, Smith *et al.* 2005, 2008, Foucher and Hintelmann 2006, Blum and Bergquist 2007). Although MC-ICP-MS measurements of Hg isotopic composition may be precise to fractions of ‰, the determination of an absolute ratio is a difficult task. Indeed, whereas individual measurement of ^{202}Hg/^{198}Hg ratios have low reported uncertainties, variations of a few ‰ on that ratio for a given sample may be calculated when comparing proposed values from one group to another (Hintelmann and Lu 2003, Xie *et al.* 2005, Foucher and Hintelmann 2006, Ridley and Stetson 2006, Blum and Bergquist 2007, Yang and Sturgeon 2009). This highlights the fact that the best way to express Hg isotopic compositions is to use delta values relative to a common RM, for example, NIST SRM 3133 as proposed by Blum and Bergquist (2007).

Up to now, most Hg isotope determinations were conducted using stannous chloride ($SnCl_2$) cold vapour generation coupled to MC-ICP-MS, allowing the characterisation of the total Hg isotopic composition. This method is based on the quantitative transformation of Hg(II) in solution into a mono-elemental Hg^0 vapour directly introduced into the MC-ICP-MS after being mixed with a Tl isotopic reference solution for the purpose of mass bias correction (e.g., Blum and Bergquist 2007). As only Hg vapour is introduced into the MC-ICP-MS, the method allows measurements on a matrix-free sample and, therefore, prevents instrumental matrix element interferences and benefits from a high sensitivity compared with solution nebulisation. However, some authors (e.g., Malinovsky *et al.* 2008) have pointed out that the kinetics of Hg(II) reduction by $SnCl_2$ may vary significantly with complex sample matrices, leading to incomplete reduction in the introduction system and possible isotope fractionation (Zheng *et al.* 2007).

In parallel, new approaches for Hg isolation from the matrix are emerging in order to determine the isotopic composition of the various Hg phases or chemical forms of a given sample. Sonke *et al.* (2008) developed a Hg^0 vapour preconcentration technique by amalgam onto a gold trap and desorption into a syringe that was then directly coupled to the MC-ICP-MS for isotope determination of atmospheric gaseous elemental Hg (Zambardi *et al.* 2009). Malinovsky *et al.* (2008) used anion exchange chromatography and a solution nebulisation introduction system for the separation of total Hg. Epov *et al.* (2008) developed an online gas chromatography (GC) separation coupled to a MC-ICP-MS to determine simultaneously the Hg(II) and MeHg isotopic composition. Finally, Dzurko *et al.* (2009) also developed a GC separation method

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

coupled to a MC-ICP-MS to investigate mercury methylation. A combustion method was developed to liberate Hg from large quantities of solid samples for subsequent CV-MC-ICP-MS analysis and applied to mineral, rock, coal and sediment matrices (Smith *et al.* 2005, 2008, Biswas *et al.* 2008, Sherman *et al.* 2009, Gehrke *et al.* 2009). The emergence of these new analytical techniques for measuring Hg isotopic compositions justifies the need for a multitude of reference materials of biological, geological, environmental and atmospheric origin, characterised for their Hg isotope composition.

After the validation of different digestion techniques and the quantitative reduction of Hg(II) with various matrices, this study presents the Hg isotopic composition of some new and existing bio-geo-environmental reference materials. Mono-elemental fractionated solutions were characterised for their Hg isotopic composition to ensure accuracy and reproducibility of isotopic measurements using different analytical setups. These solutions are available to the community. In addition, the Hg isotopic composition of existing soils, sediments, lichens and anthropogenic reference materials is provided.

Experimental

Reagents

For the present study, PROLABO® and NORMAPUR HNO_3 and H_2SO_4 solutions (69% (m/v) and 98.5% (m/v) respectively) were used for the trace determination of Cd, Hg and Pb. The HCl used was a double distilled solution. All dilutions were undertaken with MilliQ water (18 MΩ). Prior to digestions, dilutions or analyses, glass and Teflon vials were cleaned twice in a 10% (w/v) nitric acid bath with ultrasonic agitation.

Mono-elemental Hg solutions

Two mono-elemental Hg solutions having distinct isotopic compositions were produced using liquid mercury evaporation as described in Estrade *et al.* (2009). The starting material was a commercial liquid metal mercury solution (Rhône-Alpes Technologies). One solution, named CRPG-RL24H, represents the residual liquid fraction evaporated at 22 °C for 24 hours. The second, named CRPG-F65A, represents the condensed fraction evaporated at 65 °C for 15 minutes. These two solutions were intended to be secondary reference solutions for Hg isotopic determination.

Synthesis of artificial matrices

To evaluate the quantitative reduction of Hg(II) into Hg(0) by tin chloride and related matrix effects, the NIST SRM 3133 Hg solution was added to two Hg-free samples having various elemental concentrations. The complex synthesised matrices were chosen to be representative of samples analysed at the CRPG/IPREM/LMTG laboratories. One of the samples was prepared to have a matrix composition similar to that of the fly ash BCR-176. The starting material was the RM IWG-GIT basalt BE-N heated at 1000 °C (hereafter named BE-N*) to remove entirely the original 40 ng g^{-1} Hg. Analyses of BE-N* using a Milestone DMA-80 mercury analyser showed a Hg concentration of 1.04 ± 0.06 ng g^{-1} (2SD; n = 10), which represented a maximum contribution of 2% to the total added Hg. This latter contribution cannot alter the isotopic composition of the NIST SRM 3133 spiked into the BE-N*, unless the original isotopic composition of the BE-N was 10‰ fractionated ($\delta^{202}Hg$) relative to NIST SRM 3133, which is unlikely considering the fractionation range of Hg isotopes in terrestrial rocks. Compared to the fly ash BCR-176, the BE-N* matrix was depleted in several major elements (Al, Ca) and mostly in trace elements. For this reason, Al and Ca were added as $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O_{(s)}$ (1.46 g) and $CaCO_{3(S)}$ (0.145 g) to 2 g of BE-N*. Two preparations of that mixture (1 g and 0.75 g) were digested using the procedure described in the following section. NIST SRM 3133 was added to the solution at the initial step of the digestion procedure to reach a concentration of 10 μg l^{-1} Hg(II) in 10 ml and a final step consisted of adding 100 μl of a 1000 mg l^{-1} multi-elemental solution (As, Cu, Zn, etc). One synthesis of this matrix was performed using the same conditions without adding Hg in order to assess blank issues.

A second complex Hg-free matrix, the sulfated green rust (GR_2SO_4) was synthesised (Géhin *et al.* 2002) to constrain any matrix effect during online Hg(II) reduction and analysis. This sample consisted of a mixture of Fe(II)/Fe(III) hydroxides that have layered structures. In our case, the interlayer hydrated anion was SO_4^{2-} with the form $Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)^{12}SO_4{\cdot}8H_2O$. Matrix tests were performed using a 3.16 mmol l^{-1} (GR_2SO_4) solution containing 12.6 mmol l^{-1} iron in solution. A 1 ml sample was then filtered (0.45 μm Teflon syringe filter) and added to 1 ml of concentrated HNO_3 in a Teflon beaker in order to keep the solution oxidised. NIST SRM 3133 Hg was then added to reach a concentration of 50 μg l^{-1} Hg(II) in 10 ml (water dilution).

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

Reference material descriptions

In this study, nine reference materials were chosen on the basis of (1) matrix (various geological, anthropogenic and biological matrices), (2) Hg concentration (280 ng g^{-1} to 34.1 μg g^{-1}) and (3) geographical origin (Europe, USA and China). The reference materials BCR CRM 176, CRM 176R and CRM 482 are distributed by the Community Bureau of Reference (BCR), Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium. NIST SRM 2711 is distributed by the National Institute of Standards and Technology (NIST, USA). The samples GXR-1, GXR-2 and GXR-3 are distributed by United States Geological Survey (USGS, USA). GSS-4 and GSD-10 are distributed by the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (IGGE, China).

BCR CRM 176 is a fly ash from a municipal waste incineration plant (31.4 μg g^{-1} Hg, Amsterdam, Netherlands). However, this RM is now exhausted and has been replaced by BCR CRM 176R, which is a fly ash from the same sampling site (1.6 μg g^{-1} Hg). BCR CRM 482 is an epiphytic lichen (*Pseudevernia furfurcea)* sampled in the European Alps (0.48 μg g^{-1} Hg, Axalp, Switzerland). NIST SRM 2711 is an agricultural soil (6.3 μg g^{-1} Hg, Montana, USA). GXR-1 is a jasperoid from the Drum mountains (4.4 μg g^{-1} Hg, Utah, USA), GXR-2 is a soil from a city park (3.6 μg g^{-1} Hg, Utah, USA) and GXR-3 is a Fe-Mn-W rich hot spring deposit from Humboldt County (0.42 μg g^{-1} Hg, Nevada, USA). GSS-4 is a soil sampled in a subtropical climate (0.59 μg g^{-1} Hg, China) and GSD-10 is a stream sediment from a tributary draining carbonate rocks (0.28 μg g^{-1} Hg, China). Additional details of RM compositions and descriptions are available from the respective RM suppliers, from Govindaraju (1994) and on the geological and environmental reference materials (GeoReM) website (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de).

Sample preparation for analysis

Depending on the Hg concentration, between 0.1 and 1.5 g of material was introduced into a 10 ml glass tube along with 2 ml of concentrated HNO_3 and 2.5 ml of concentrated H_2SO_4 ($HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ mixture; 4:5:11; v/v) and then digested at 100 °C in a water bath. The NIST SRM 3133 Hg was added to the Hg-free prepared samples to reach a concentration of 50 μg l^{-1}. Droplets of $KMnO_4$ solution (5% w/v) were added to all samples until there was a permanent purple colouration to keep the mixture oxidised. Samples were cooled to room temperature and MilliQ water was then added to make solutions up to a volume of 10 ml. Mercury concentrations were measured using CV-AAS (2SD = ± 10%).

The addition of the HNO_3/H_2SO_4 mixture at 100 °C to the biological matrix of the lichen reference sample BCR CRM 482 (C_{org} = 42.1% m/m) caused a vigorous reaction and led to the formation of a thick foam above the liquid due to the degassing of CO_2 and nitrous vapours. No more than 0.25 g of this biological matrix could be digested using the method described. To investigate the Hg isotopic composition of lichens at low Hg concentrations (‹ 100 ng g^{-1}), two methods were tested: one using an Anton Paar High Pressure Asher® (HPA) and the other using an Anton Paar microwave oven®. In each case, up to 1 g of lichen sample was digested in a small amount of acid.

Between 0.5 and 1 g of BCR CRM 482 and acid mixtures (6 ml concentrated HCl/HNO_3, 1:5; v/v, and 6 ml HNO_3 100%, and 3 ml HNO_3 100%) were introduced into specifically designed 50 ml quartz tubes that fit the HPA oven rack (five samples per run). Prior to HPA introduction, a pre-digestion procedure was performed to remove CO_2, avoiding foam generation and so reducing the risk of overpressure in the HPA. The pre-digestion consisted of dipping the sample tubes into a 70 °C ultrasonic bath. This step involved the development of foam, which could be restrained using cold water. The tubes were then shaken on a shaking plate to reactivate the reaction. This was repeated until no foam was produced during ultrasonic treatment. Final digestion in the HPA was done at 260 °C and 130 bars (nitrogen) for 3 hours (5 hours total: heating-digestion-cooling). Samples were then transferred into clean amber vials and the quartz tubes were rinsed twice with 2 ml MilliQ water, and also transferred into the vial samples. The quartz tube cleaning procedure consisted of rinsing with MilliQ water and then filling with HNO_3 (50% v/v, 10 ml) before being placed for 3 hours in the HPA at 260 °C and 130 bars. An alternative cleaning procedure was tested and consisted of filling the quartz tube with HNO_3 (50% v/v) and heating at 110 °C overnight. A few droplets of concentrated HF were then added and the tubes were ultrasonically treated for 5 minutes to remove any organic matter (carbon) stuck to the tube walls. The two methods showed an excellent quality of the Hg blank level, equal to blanks measured with reagent acid use for isotopic determination (‹ 1% signal intensity of the reference material samples).

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

The microwave digestion involved introducing 0.5 to 1 g of lichen BCR CRM 482 into an hermetically sealed tube along with 8 ml of *aqua regia* (HNO_3:HCl, 1:3). The digestion procedure was set at 220 °C for 1 hour. The pressure in the tube reached up to 20 bars. The tubes were cleaned by placing them twice in a 10% HNO_3 bath with ultrasonic agitation.

To check the total recovery of Hg after the digestion of these RMs, Hg concentrations were determined. The CV-AAS technique was used for all RMs digested using the HNO_3/H_2SO_4 mixture. Recovery digestion yields performed on the lichen BCR CRM 482 using HPA and microwave methods were directly measured from the MC-ICP-MS signal intensities compared to reference solutions having a similar acidic matrices measured prior to isotopic determination (2SD assumed was ± 10%).

Isotopic determination

The isotopic composition of Hg solutions, matrix samples and the various RMs was determined by CV-MC-ICP-MS, as proposed by Blum and Bergquist (2007). Two mass spectrometers (Thermo Finnigan Neptune, at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Geologie (LMTG) in Toulouse and a Nu Plasma HR at the Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) in Pau) and two introduction settings were used and results were compared. A Perkin Elmer FIAS-400 coupled to the Neptune and an in-house fabricated cold vapour (CV) generator coupled to the Nu plasma HR were used, the latter having a longer reaction loop and a liquid-gas separation chamber much larger than the commercial CV generator. In all cases, liquid samples and references were diluted in a similar acidic matrix to appropriate Hg concentrations (5 to 20 μg l^{-1}) and Hg(II) was reduced on-line with 3% w/v $SnCl_2$ (Alfa Aesar NormaPur) in 1 mol l^{-1} double-distilled HCl. The drift in the instrumental mass bias was monitored by using the standard solution-sample-standard solution bracketing method with NIST SRM 997 thallium as the internal standard. Any detected drift was corrected with the exponential mass fractionation law. The NIST SRM 997 thallium solution was continuously introduced using a desolvation unit (CETAC Aridus II or DSN). Mixing with Hg^0 was done just after the Hg gas production (T-piece connection after the cold vapour generator). Additional descriptions are provided in Estrade *et al.* (2009) and information on settings are shown in Table 1.

Variations in Hg isotopic composition are expressed relative to the certified reference material NIST SRM 3133, using the delta notation and following recent recommendations for Hg isotope measurement (Blum and Bergquist 2007):

$$\delta^{X/198}(‰)_{sample/NIST\ SRM\ 3133} = \left(\frac{^{X/198}Hg_{sample}}{^{X/198}Hg_{NIST\ SRM\ 3133}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

where X represents Hg isotopes other than 198. Mass-independent fractionation (MIF) is expressed as described in Blum and Bergquist (2007):

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

$$\Delta^{200}Hg = \delta^{200}Hg_{measured} - 0.502 \times \delta^{202}Hg_{measured} \quad (3)$$

$$\Delta^{201}Hg = \delta^{201}Hg_{measured} - 0.752 \times \delta^{202}Hg_{measured} \quad (4)$$

$$\Delta^{204}Hg = \delta^{204}Hg_{measured} - 1.493 \times \delta^{202}Hg_{measured} \quad (5)$$

Table 1.
Operating conditions for CV-MC-ICP-MS analyses using two different instruments and settings

Instrumentation	Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS (LMTG, Toulouse)	Nu Plasma HR MC-ICP-MS (IPREM, Pau)
Monitored isotopes	198, 199, 200, 201, 202, 203, 205	198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206
Cup configuration	L3, L2, L1, C, H1, H2, H3	L2, L1, Ax, H1, H2, H3, H4, H5, H6,
RF power	1200 W	1300 W
Cones	Ni	Ni typeB dry plasma
Accelerating voltage	10000 V	6000 V
CV generator system	Perkin Elmer FIAS-400	In-house quartz liquid/gas separator
Liq/gas separation volume	≈ 5 ml	≈ 50 ml
Tl introduction	Cetac Aridus II desolvation unit	DSN desolvation unit
Tl-Hg gas coupling	T-piece connection after CV	T-piece connection after CV
Sample gas introduction	Direct	Direct
Sample uptake (ml min^{-1})	0.600	0.550
Hg intensity (V/μg ml^{-1})	670	900
^{202}Hg SE (%)	0.1	0.1
$^{202/198}Hg$ SE (‰)	0.03	0.01

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

The long-term external reproducibility of the method was determined by repeated analyses of the well-characterised UM-Almaden RM for which our results were compared to published values (-0.54 ± 0.08, 2SD, Blum and Bergquist 2007). The external reproducibility of unknown samples was calculated as 2 standard errors (2SE) of the mean value (from different brackets of the sample), except when this value was lower than the external reproducibility of the method, as proposed by Goldstein *et al.* (2003).

The isotopic composition of two mono-elemental Hg solutions CRPG-RL24H and CRPG-F65A was determined using the Neptune MC-ICP-MS at the LMTG and the Nu Plasma at the IPREM. Measurements were made with sample concentrations of between 5 and 25 μg l^{-1} in various matrices according to sample preparation (see Results and discussion).

Results and discussion

Analytical performance of the methods and secondary reference material isotopic compositions

The isotopic composition of the two Hg solutions was investigated over a period of 12 months in multiple diluted acidic matrices (HNO_3, HNO_3/HCl and HNO_3/H_2SO_4, $KMnO_4/H_2SO_4$, K_2CrO_7/NH_2OH) at various concentrations (5 to 25 μg l^{-1}) using the Neptune setting configuration. During this period, we started isotopic measurements on the UM-Almaden reference material in a simple 5% v/v HNO_3 matrix to determine the long-term reproducibility of the method. Our results yielded a mean δ^{202}Hg of -0.51 ± 0.15‰ (2SD, n = 10), in agreement with published data of Blum and Bergquist (2007). The 2SD determined for the reference material UM-Almaden will be reported unless the 2SE of a sample is larger than this value. Results are presented in Table 2 and Figure 1.

The CRPG-RL24H Hg displayed a δ^{202}Hg of 2.59 ± 0.17‰ (2SD, n = 20) whereas CRPG-F65A Hg had a δ^{202}Hg of -3.55 ± 0.27‰ (2SD, n = 30). These values cover almost the entire compositional range of natural terrestrial isotopic variations. These two Hg samples also displayed very small, but significant, Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg values, suggesting some mass-independent fractionation of odd Hg isotopes (Estrade *et al.* 2009).

These two CRPG samples were then used to validate isotopic measurements conducted on the Nu Plasma HR MC-ICP-MS at the IPREM, with a different CV introduction system. The in-house CV generator designed with a higher liquid-gas separation volume coupled to the Nu plasma HR resulted in a higher sensitivity and a better stability of the ion beam. Internal

Table 2.
Isotopic compositions of Hg solutions CRPG RL24H, CRPG F65A and UM Almaden

Sample	Instrumentation	n[a]	δ^{199}Hg	2SD	δ^{200}Hg	2SD	δ^{201}Hg	2SD	δ^{202}Hg	2SD	δ^{204}Hg	2SD
CRPG RL24H	Neptune	20	0.59	0.15	1.33	0.16	1.94	0.19	2.59	0.17	-	-
	Nu Plasma HR	10	0.60	0.08	1.29	0.12	1.89	0.17	2.58	0.24	3.85	0.39
		30 [b]	0.60	0.14	1.32	0.16	1.92	0.19	2.59	0.19	3.85	0.39
CRPG F65A	Neptune	30	-0.81	0.10	-1.77	0.16	-2.66	0.24	-3.57	0.27	-	-
	Nu Plasma HR	8	-0.78	0.12	-1.73	0.15	-2.56	0.16	-3.46	0.20	-5.20	0.33
		38 [b]	-0.81	0.10	-1.76	0.16	-2.64	0.23	-3.54	0.27	-5.19	0.31
UM Almaden	Neptune	10	-0.14	0.09	-0.26	0.10	-0.41	0.11	-0.51	0.15	-	-
Sample	**Instrumentation**	**n[a]**	**Δ^{199}Hg**	**2SD**	**Δ^{200}Hg**	**2SD**	**Δ^{201}Hg**	**2SD**	**Δ^{204}Hg**	**2SD**		
CRPG RL24H	Neptune	20	-0.05	0.05	0.01	0.06	-0.06	0.06	-	-		
	Nu Plasma HR	10	-0.05	0.05	-0.01	0.05	-0.06	0.06	-0.01	0.12		
		30 [b]	-0.05	0.05	0.00	0.06	-0.06	0.06	-0.01	0.12		
CRPG F65A	Neptune	30	0.09	0.05	0.03	0.07	0.04	0.06	-	-		
	Nu Plasma HR	8	0.09	0.08	0.01	0.06	0.04	0.04	-0.03	0.13		
		38 [b]	0.09	0.08	0.03	0.07	0.04	0.06	-0.03	0.13		
UM Almaden	Neptune	10	-0.01	0.07	-0.01	0.06	-0.03	0.04	-	-		

[a] Number of measurements. [b] δ^{204}Hg and Δ^{204}Hg were calculated only using measurement acquired on the Nu Plasma HR.

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

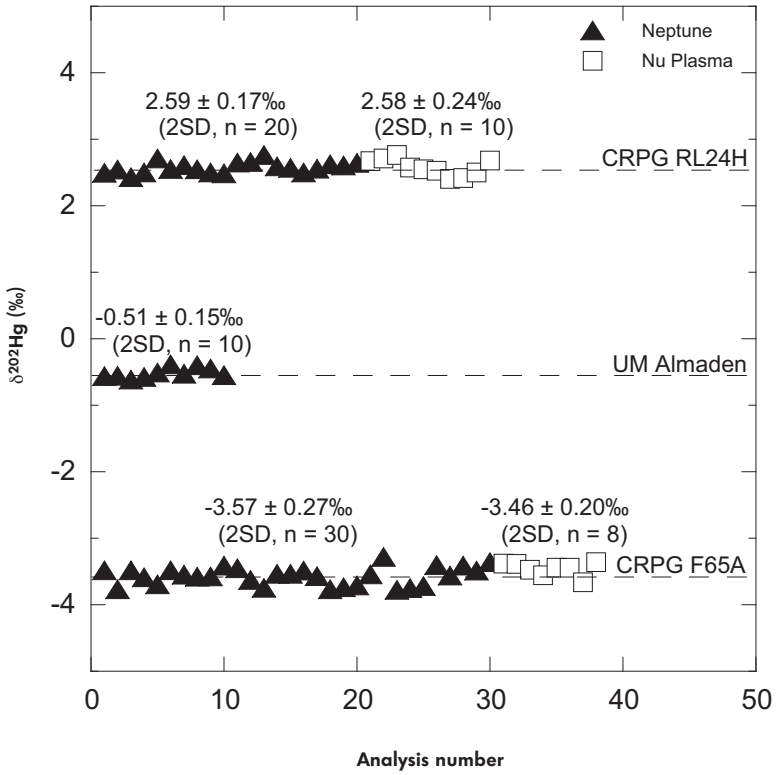


Figure 1. Isotopic compositions (δ^{202}Hg) of Hg solutions CRPG-F65A, CRPG-RL24H and UM-Almaden measured by different cold vapour generators coupled to a Thermo Finnigan Neptune and a Nu Plasma HR.

Table 3.
Isotopic composition of NIST SRM 3133 into spiked BE-N* matrix and GR2(SO_4) matrix relative to NIST SRM 3133 prepared into the corresponding acidic matrix

Sample	Matrix	Hg (μg l^{-1})	n[a]	δ^{199}Hg	2SD	δ^{200}Hg	2SD	δ^{201}Hg	2SD	δ^{202}Hg	2SD
E1[b]	Spiked BE-N* (1g)	25	3	-0.01	0.04	-0.03	0.13	-0.06	0.08	-0.10	0.12
E2[b]	Spiked BE-N* (0.75 g)	25	1[d]	-0.01	0.09	-0.03	0.10	-0.07	0.11	-0.09	0.15
E3[c]	GR2(SO_4) (3.16 mmol l^{-1})	25	1[d]	-0.03	0.09	-0.01	0.10	-0.11	0.11	-0.06	0.15

Sample	Matrix	Hg (μg l^{-1})	n[a]	Δ^{199}Hg	2SD	Δ^{200}Hg	2SD	Δ^{201}Hg	2SD
E1[b]	Spiked BE-N* (1g)	25	3	0.02	0.04	0.00	0.01	0.02	0.05
E2[b]	Spiked BE-N* (0.75 g)	25	1[d]	0.02	0.07	0.01	0.06	-0.01	0.04
E3[c]	GR2(SO_4) (3.16 mmol l^{-1})	25	1[d]	-0.01	0.07	0.02	0.06	-0.07	0.04

a) Number of measurements. b) E1 and E2 were bracketed using 12.5% H_2SO_4, 10% HNO_3 acidic matrix.
c) E3 was bracketed using 10% HNO_3 acidic matrix. d) 2SD of CRPG-RL24H was used.

reproducibility on isotopic ratio measurements was thus improved two-fold relative to the Neptune configuration (Table 1). Isotopic measurements conducted on CRPG RL24H and CRPG F65A led to similar isotopic delta values and external reproducibility than the one acquired using the Neptune set-up configuration (CRPG RL24H: δ^{202}Hg = 2.58 ± 0.24‰ (2SD, n = 10) and CRPG F65A: δ^{202}Hg = -3.46 ± 0.20‰ (2SD, n = 8), see Table 2 and Figure 1).

CRPG RL24H and CRPG F65A are proposed as secondary reference materials for Hg isotopic determination. Average isotopic compositions and associated external reproducibility determined using two MC-ICP-MS settings in several matrices are given in Table 2. These two secondary mono-elemental reference materials are available from the authors in amber glass bottles of 20 ml in 5% v/v HNO_3 at a concentration of 1 mg l^{-1} Hg.

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

Table 4.
Isotopic composition of lichen RM BCR CRM 482 relative to the NIST SRM 3133 using three different acid digestions methods

Digestion method	Analysis number (#)	Test portion	Digested mass (g)	Digestion yield (%)	Isotopic concentration (μg l-1)	δ^{199}Hg (‰)	δ^{200}Hg (‰)	δ^{201}Hg (‰)	δ^{202}Hg (‰)	Δ^{199}Hg (‰)	Δ^{200}Hg (‰)	Δ^{201}Hg (‰)
$HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ mixture (4:5:11; v/v) 10 ml	1	A	0.297	100	4	-0.95	-0.72	-1.80	-1.60	-0.55	0.08	-0.60
	2					-1.07	-0.95	-2.13	-2.00	-0.57	0.05	-0.63
	3	B	0.294	100	4	-1.13	-0.90	-1.62	-1.79	-0.68	0.00	-0.27
	4					-0.98	-0.74	-1.83	-1.64	-0.56	0.08	-0.59
					Average (#2;#3) [b]	-0.97	-0.73	-1.82	-1.62	-0.56	0.08	-0.60
					2SD (#2;#3) [b]	0.04	0.03	0.04	0.06	0.01	0.00	0.01
HPA HCl/HNO_3 (1:5; v/v) 6 ml	5	C	0.413	94	5	-1.03	-0.75	-1.82	-1.59	-0.62	0.06	-0.62
	6					-1.01	-0.74	-1.86	-1.61	-0.61	0.08	-0.64
	7	D	0.716	91	5	-1.13	-0.71	-1.90	-1.63	-0.72	0.11	-0.67
	8					-0.97	-0.69	-1.73	-1.53	-0.59	0.08	-0.58
	9	E	1.036	91	5	-1.04	-0.66	-1.87	-1.56	-0.65	0.12	-0.69
	10					-1.06	-0.73	-1.81	-1.62	-0.65	0.09	-0.59
	11	F	1.036	100	20	-1.05	-0.93	-1.93	-1.78	-0.60	-0.04	-0.59
	12					-1.09	-0.73	-1.90	-1.63	-0.68	0.09	-0.68
					Average	-1.05	-0.74	-1.85	-1.62	-0.64	0.07	-0.63
					2SD	0.10	0.16	0.13	0.15	0.09	0.10	0.09
HPA HNO_3 (100%, v) 6 ml or 3 ml [a]	13	G	0.401	90	5	-0.92	-0.62	-1.75	-1.47	-0.55	0.12	-0.64
	14					-1.05	-0.66	-1.72	-1.50	-0.67	0.09	-0.60
	15	H	0.712	88	5	-1.16	-0.80	-1.86	-1.68	-0.74	0.05	-0.59
	16					-1.03	-0.71	-1.78	-1.55	-0.64	0.07	-0.62
	17					-0.95	-0.62	-1.67	-1.38	-0.60	0.08	-0.63
	18	I	1.089	98	5	-1.09	-0.77	-1.79	-1.53	-0.71	0.00	-0.64
	19					-0.96	-0.67	-1.74	-1.50	-0.58	0.09	-0.61
	20					-0.94	-0.70	-1.63	-1.43	-0.58	0.02	-0.56
	21	J	1.089	98	20	-1.07	-0.86	-1.89	-1.68	-0.64	-0.01	-0.63
	22					-1.09	-0.73	-1.90	-1.63	-0.68	0.09	-0.68
	23	K	0.500	95	5	-0.86	-0.58	-1.57	-1.33	-0.52	0.09	-0.57
	24					-0.92	-0.58	-1.55	-1.33	-0.59	0.09	-0.55
	25	L	0.495	95	5	-0.93	-0.66	-1.57	-1.36	-0.59	0.03	-0.55
	26					-0.96	-0.64	-1.59	-1.35	-0.62	0.04	-0.57
	27					-0.92	-0.66	-1.63	-1.43	-0.56	0.06	-0.55
					Average	-0.99	-0.68	-1.71	-1.48	-0.62	0.08	-0.60
					2SD	0.17	0.16	0.24	0.24	0.12	0.08	0.08
Microwave HCl/HNO_3 (3:1; v/v) 8 ml	28	M	0.423	85	5	-0.95	-0.63	-1.69	-1.46	-0.58	0.11	-0.60
	29	N	0.783	90	5	-1.07	-0.72	-1.81	-1.58	-0.68	0.07	-0.62
	30	O	0.986	87	5	-1.04	-0.73	-1.85	-1.56	-0.65	0.06	-0.68
	31	P	1.175	78	20	-1.10	-0.92	-1.96	-1.83	-0.64	0.00	-0.59
	32					-1.14	-0.85	-2.07	-1.86	-0.67	0.08	-0.68
					Average (#31-#32) [b]	-1.02	-0.69	-1.78	-1.53	-0.64	0.08	-0.63
					2SD (#31-#32) [b]	0.12	0.11	0.17	0.13	0.10	0.05	0.08
					Average (#2-#3; #31-#32) [b]	-1.01	-0.70	-1.77	-1.53	-0.62	0.07	-0.61
					2SD (#2-#3; #31-#32) [b]	0.15	0.15	0.23	0.24	0.11	0.08	0.08

a) Test portions J and L digested in 3 ml HNO_3.

b) Analysis sample number within brackets were removed from the calculation.

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

Hg matrix samples

Two artificial and complex matrix samples were synthesised to assess potential isotopic bias during reduction with stannous chloride cold vapour generation. Two samples of the basalt BE-N* matrix spiked with NIST SRM 3133 were digested using the H_2SO_4/HNO_3 method and analysed against the mono-elemental NIST SRM 3133 Hg (Table 3). Three replicate analyses of the most concentrated matrix (1 g BE-N*) and one analysis of the other digest (0.75 g BE-N*) did not show any isotopic variation from NIST SRM 3133 with δ^{202}Hg = -0.10 ± 0.15‰ (2SD, n = 3) and δ^{202}Hg = -0.09‰ (n = 1) respectively. The same observation was made for the other matrix sample (Fe-rich) with a δ^{202}Hg = -0.06‰ (n = 1; Table 3). Results for these limited samples show that potential matrix effects during $SnCl_2$ - Hg^0 CV generation fell within the analytical uncertainties of the method. We therefore suggest that $SnCl_2$ - Hg^0 CV generation from an acid digestion of complex mineral matrices does not lead to significant isotopic fractionation of Hg isotopes.

In addition to this conclusion, compared to mono-elemental RMs, raw results (measurement made during isotopic determination) for complex matrix samples (lichen, soil, etc) showed clearly an effect on isotopic ratios (isotope drift, isotope ratio SD increasing), which may be attributable to the matrix. In our specific case, these perturbations did not significantly influence isotopic determination but need to be carefully investigated for the isotopic determination of new sample matrices.

Lichen BCR CRM 482 digestion procedure

The H_2SO_4/HNO_3 digestion applied to two test portions (0.3 g) of lichen displayed digestion yields of 100% relative to the certified value (Table 4). The HCl/HNO_3 mixture and concentrated HNO_3 were the only digestion methods using the HPA that showed digestion yields of 94 ± 8% (2SD, n = 4: G, H, I, K) for digested masses of 0.4 to 1 g respectively (in 6 ml total acid). The addition of HCl to the mixture did not affect the digestion performance. Furthermore, to reduce acid volume and increase concentrations for Hg isotope determinations, two test portions (J and L) were digested using only 3 ml HNO_3. The digestion yields (98 and 95% respectively) were in agreement with those measured with larger volumes of acids (Table 4). The microwave oven digestion method displayed digestion yields below 90% for test portions M, N and O, most probably due to small aggregates remaining

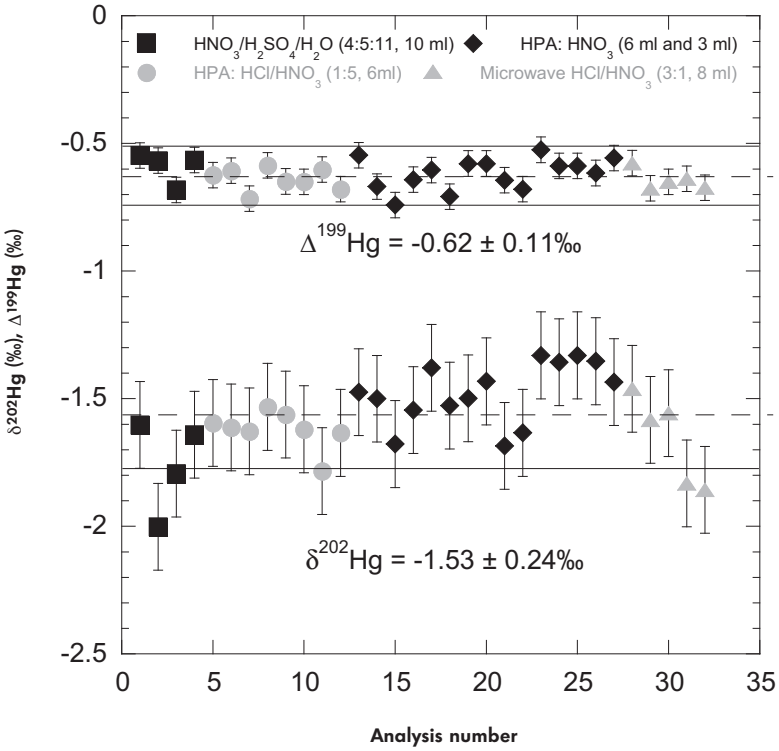


Figure 2. Average isotopic composition (δ^{202}Hg and Δ^{199}Hg) of lichen BCR CRM 482 obtained using three different acid digestion methods (sixteen test portions digested for thirty-two measurements). Replicate analyses numbered 2, 3, 31 and 32 were removed from calculations (see Table 4 and text).

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

in the solution after the digestion procedure. Coarse aggregates of organic matter were found after digestion of test portion P, for which a low digestion yield of 78% was measured.

Overall, Hg isotope determinations conducted on the various preparations of BCR CRM 482 yielded very similar results (Table 4). In total, BCR CRM 482 was analysed thirty-two times on sixteen test portion preparations from four different digestion methods. Only four measurements were removed from the following results due to either analytical issues (analysis #3: δ^{202}Hg out of the range of the average value at 2SD; analysis #4: Δ^{201}Hg was out of the range of the average value, see Table 4) or digestion procedure issues (test portion P was removed due to its low digestion yield; see Table 4). The average δ^{202}Hg was -1.53 ± 0.24‰ (2SD, n = 28). The sample also displayed a negative MIF on odd $^{199\text{-}201}$Hg isotopes with an average Δ^{199}Hg of -0.62 ± 0.11‰ and Δ^{201}Hg of -0.61 ± 0.08‰. (2SD, n = 28) (see Table 4 and Figure 2). Except for test portion P, having the lowest chemical yield (78%), the measured isotopic composition was neither related to the calculated yield (85 to 100%) nor to the Hg concentration (4, 5, 20 μg l^{-1}) of the analysed solution (Figure 2).

Hg isotopic composition of reference materials

The isotopic composition of eight reference materials digested using the H_2SO_4/HNO_3 method and analysed with CV-MC-ICP-MS is presented in Table 5. The measured Hg concentrations (Table 5) for most RMs were in agreement with certified, recommended or in-house CRPG laboratory values. GSS-4 and GXR-3 displayed slightly different Hg concentrations from the proposed values, when the uncertainties of the measured values are taken into account. Unfortunately, uncertainties in the proposed reference values are not always available from the compilation of Govindaraju (1994). In such cases, the homogeneity of the Hg concentration of a given RM cannot be assessed. Although our measurements yielded generally higher Hg contents than proposed in the literature, our procedure blank did not reveal any contamination problems and was always negligible in comparison to sample Hg.

Isotopic compositions of the nine RM analysed in this study present a range of δ^{202}Hg values from -1.75 to +0.11‰ referenced to the NIST SRM 3133 scale (Table 5 and Figure 3). Some RM data also demonstrated mass-independent fractionation on odd $^{199\text{-}201}$Hg isotopes with significant negative Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg values from -0.62 to +0.03‰. (Table 5 and Figure 4).

Multiple digestion replicates of eight out of nine RMs digested with the H_2SO_4/HNO_3 method yielded homogeneous δ^{202}Hg and $\Delta^{199\text{-}201}$Hg values (Table 4 and Table 5). Only two test portions of the soil GSS-4 RM yielded isotopic compositions that exceeded the external reproducibility of the method, suggesting a lack of homogeneity of the material. Three digestion replicates of the soil NIST SRM 2711 gave an average isotopic composition of δ^{202}Hg = -0.24 ± 0.15‰, Δ^{199}Hg = -0.20 ± 0.05‰ and Δ^{201}Hg = -0.16 ± 0.06‰. These values are in agreement with those reported by Wiederhold *et al.* (2008) and Biswas *et al.* (2008).

The low-Hg soil GSS-4 (0.6 μg g^{-1} Hg) had a δ^{202}Hg of -1.75 ± 0.21‰. In contrast, the Hg-rich soils NIST SRM 2711 (6.3 μg g^{-1} Hg) and GXR-2 (3.6 μg g^{-1} Hg) displayed δ^{202}Hg values of -0.24 ± 0.15‰ and +0.11 ± 0.15‰ respectively, very close to the value of the primary delta RM NIST SRM 3133. The Hg-rich jasperoid GXR-1 (4.4 μg g^{-1} Hg) and the deposit GXR-3 (0.4 μg g^{-1} Hg) displayed intermediate isotopic compositions with δ^{202}Hg values of -0.26 ± 0.15‰ and -0.70 ± 0.15‰ respectively. Furthermore, the isotopic composition of the deposit GXR-3 was in agreement with the average isotopic composition reported by Smith *et al.* (2008) for several mercury ore deposits (hot spring: average δ^{202}Hg of -0.66‰; silica-carbonate: average δ^{202}Hg of -0.63‰) having a large range of fractionation (-2 to +1‰). The sediment GSD-10 (0.3 μg g^{-1} Hg) had a δ^{202}Hg value of -0.93 ± 0.35‰, which is within the isotopic composition range reported for sapropel and background sediments of the Mediterranean sea by Gehrke *et al.* (2009) or in various sediments measured by Foucher and Hintelmann (2006). Fly ash samples BCR CRM 176 (31.4 μg g^{-1} Hg) and 176R (1.6 μg g^{-1} Hg) originating from the same urban waste combustor presented a large contrast in Hg concentration but isotopic compositions that were identical within error, with δ^{202}Hg values of -0.96 ± 0.15‰ and -1.03 ± 0.15‰ respectively. The lichen BCR CRM 482 sampled in the Swiss Alps, which accumulated atmospheric mercury deposition, demonstrated a strong enrichment in light isotopes with a mean δ^{202}Hg value of -1.53 ± 0.24‰ compared to crustal mercury. This isotopic composition also falls within the fractionation range reported by Carignan *et al.* (2009) for lichens from Canada and France. Most RMs analysed in this study presented a

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

Table 5.
Isotopic composition of eight reference materials relative to NIST SRM 3133

Sample	Digested mass (g)	Hg measured (ng g^{-1})[a]	Hg recommended (ng g^{-1})	n[h]	δ^{199}Hg	2SE	δ^{200}Hg	2SE	δ^{201}Hg	2SE	δ^{202}Hg	2SE	Δ^{199}Hg	2SE	Δ^{200}Hg	2SE	Δ^{201}Hg	2SE
Soils																		
NIST SRM 2711	1.0	6540	6250 ± 200 [b]	2	-0.26	0.09	-0.12	0.10	-0.34	0.11	-0.24	0.15	-0.20	0.07	0.00	0.06	-0.16	0.04
	1.0	6740		2	-0.28	0.09	-0.17	0.10	-0.38	0.11	-0.30	0.15	-0.21	0.07	-0.02	0.06	-0.15	0.04
	1.0	6680		2	-0.23	0.09	-0.05	0.10	-0.30	0.11	-0.17	0.15	-0.19	0.07	0.04	0.06	-0.17	0.04
				6	-0.26	0.09	-0.11	0.10	-0.34	0.11	-0.24	0.15	-0.20	0.07	0.01	0.06	-0.16	0.04
GXR-2	1.0	3960	3610 ± 170 [c]	2	0.00	0.09	0.10	0.10	0.09	0.11	0.11	0.15	0.03	0.07	0.04	0.06	0.01	0.04
GSS-4	1.0	690	590 [d]	2	-0.74	0.09	-0.82	0.10	-1.45	0.11	-1.58	0.15	-0.34	0.07	-0.03	0.06	-0.27	0.04
	1.0	745		2	-0.90	0.09	-0.96	0.10	-1.80	0.11	-1.92	0.15	-0.42	0.07	0.00	0.06	-0.36	0.04
				4	-0.82	0.09	-0.89	0.09	-1.63	0.21	-1.75	0.21	-0.38	0.05	-0.01	0.02	-0.31	0.06
Sediment																		
GSD-10	1.0	310	280 [d]	2	-0.51	0.01	-0.48	0.08	-0.91	0.16	-0.93	0.35	-0.28	0.07	-0.01	0.05	-0.21	0.06
Jasperoid																		
GXR-1	1.0	5080	4380 ± 260 [e]	3	-0.16	0.09	-0.12	0.10	-0.26	0.11	-0.26	0.15	-0.10	0.07	0.01	0.06	-0.07	0.04
Deposit																		
GXR-3	1.0	341	415 [d]	2	-0.19	0.14	-0.32	0.16	-0.52	0.15	-0.70	0.15	-0.01	0.05	0.03	0.06	0.00	0.06
Fly ash																		
BCR CRM 176	0.1	33580	31400 ± 1100 [f]	2	-0.28	0.09	-0.49	0.10	-0.75	0.11	-0.95	0.15	-0.04	0.07	-0.02	0.06	-0.03	0.04
	0.1	34460		2	-0.29	0.09	-0.50	0.10	-0.77	0.11	-0.97	0.15	-0.04	0.07	-0.01	0.06	-0.04	0.04
				4	-0.28	0.09	-0.50	0.10	-0.76	0.11	-0.96	0.15	-0.04	0.07	-0.01	0.01	-0.04	0.04
BCR CRM 176R	0.1	1333	1600 ± 230 [g]	2	-0.30	0.09	-0.46	0.10	-0.80	0.11	-1.03	0.15	-0.04	0.07	0.06	0.06	-0.03	0.04
	0.25	1387		2	-0.34	0.09	-0.51	0.10	-0.84	0.11	-1.01	0.15	-0.08	0.07	0.00	0.06	-0.08	0.04
	0.5	1528		2	-0.32	0.09	-0.53	0.10	-0.83	0.11	-1.00	0.15	-0.07	0.07	-0.03	0.06	-0.07	0.04
	1.0	1405		2	-0.33	0.09	-0.55	0.10	-0.87	0.11	-1.07	0.15	-0.06	0.07	-0.01	0.06	-0.07	0.04
				8	-0.32	0.09	-0.51	0.10	-0.83	0.11	-1.03	0.15	-0.06	0.07	0.00	0.06	-0.06	0.04

a) 2SD of the method = 10%.
b) Certified value.
c) CRPG-SARM value for n = 36.
d) Compiled values in Govindaraju (1994).
e) CRPG-SARM value for n = 23.
f) Recommended IRMM value.
g) Indicative IRMM value.
h) Number of measurements.

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

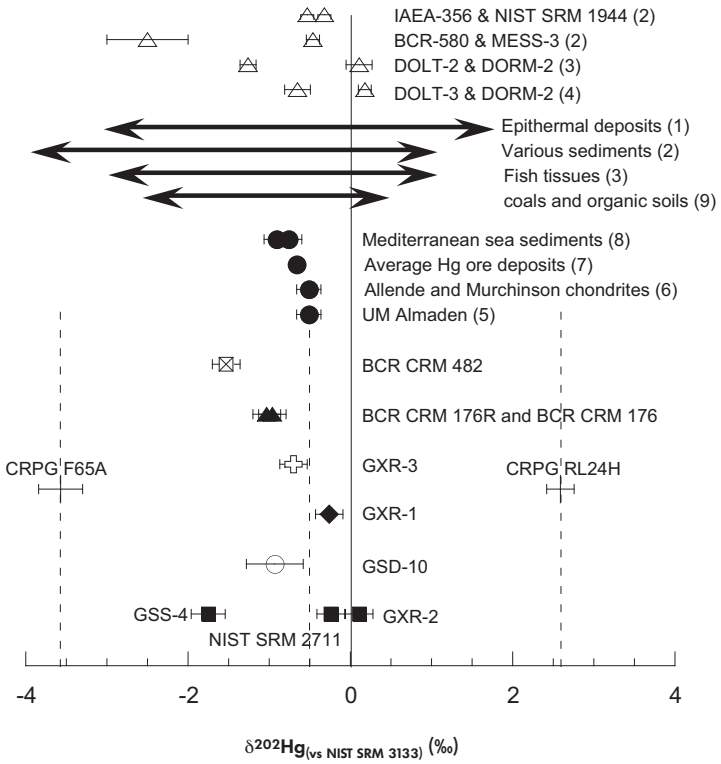


Figure 3. Mercury isotopic compositions (δ^{202}Hg, ‰) referenced to the NIST SRM 3133 scale for the nine RMs measured in this study, with selected RMs from the literature and isotopic variations measured in natural samples. (1) Smith *et al.* (2005), (2) Foucher et Hintelmann (2006) (IAEA-356: -0.32 ± 0.08‰; NIST SRM 1944: -0.53 ± 0.08‰; BCR-580: -0.46 ± 0.08; MESS-3: -2.5 ± 0.5‰), (3) Bergquist and Blum (2007) (DOLT-2: -0.65 ± 0.10‰; DORM-2: 0.11 ± 0.16‰), (4) Malinovsky *et al.* (2008) (DOLT-3: -0.65 ± 0.16‰; DORM-2: 0.18 ± 0.08‰), (5) Blum and Bergquist (2007), (6) Lauretta *et al.* (2001), (7) Smith *et al.* (2008), (8) Gehrke *et al.* (2009), (9) Biswas *et al.* (2008).

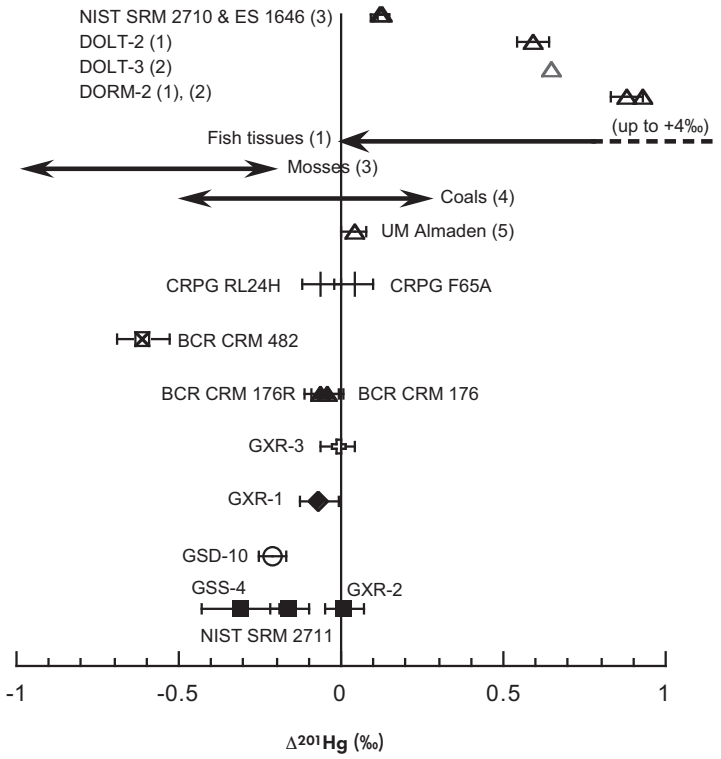


Figure 4. Mercury isotope anomalies (Δ^{201}Hg, ‰) for the nine RMs measured in this study, selected RMs from the literature and isotopic variations measured in natural samples. (1) Bergquist and Blum (2007) (DORM-2: 0.88 ± 0.05‰; DOLT-2: 0.59 ± 0.05‰), (2) Malinovsky *et al.* (2008) (DORM-2: 0.93‰; DOLT-3: 0.65‰), (3) Ghosh *et al.* (2008) (NIST SRM 2710: 0.13 ± 0.02; ES-1646: 0.12 ± 0.03), (4) Biswas *et al.* (2008), (5) Blum and Bergquist (2007).

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

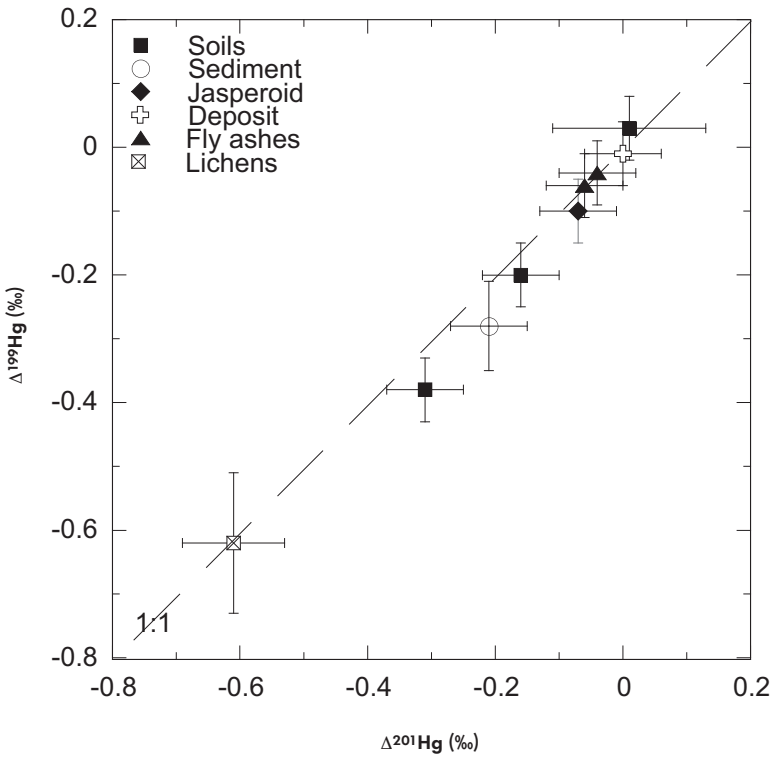


Figure 5. The relationship between isotopic Δ^{201}Hg and Δ^{199}Hg measured in the various reference materials. All the data fit a 1:1 relationship within uncertainties (1.05 ± 0.17, 2SD). Soils (NIST SRM 2711; GXR-2; GSS-4), sediment (GSD-10), Jasperoid (GXR-1), ore deposit (GXR-3), fly ashes (BCR CRM 176; 176R) and lichen (BCR CRM 482).

δ^{202}Hg value ≤ 0‰ relative to NIST SRM 3133. Moreover, all were within the fractionation range reported in the literature for other natural samples (Figure 3). The range in isotopic composition covered by the CRPG Hg solutions characterised in this study spanned that of reported values for terrestrial samples (Figure 3).

Considering mass-independent fractionation, lichen BCR CRM 482, soil GSS-4, sediment GSD 10 and soil NIST SRM 2711 gave Δ^{201}Hg values of -0.61 ± 0.08‰, -0.31 ± 0.06‰, -0.21 ± 0.06‰, -and -0.16 ± 0.06‰ respectively. The relationship between Δ^{201}Hg and Δ^{199}Hg presented in Figure 5 shows a slope (Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg = 1.05 ± 0.17, 2SD) similar to the 1:1 line that involves magnetic isotope effects as a dominant MIF process for natural samples, as reported by Ghosh *et al.* (2008) and Biswas *et al.* (2008). Bergquist and Blum (2007) show that photo-reduction reactions produce such isotopic anomalies. This strongly suggests that part of the Hg content in sediments, soils and lichens may have undergone photo-reduction reactions before being stored in these environments. Mercury in the ore deposit GXR-3 did not show MIF, in agreement with the isotopic composition of natural cinnabar ore deposit values from Smith *et al.* (2005, 2008). The jasperoid GXR-1 (Δ^{201}Hg = -0.07 ± 0.06‰) did not reveal significant MIF, which suggests a Hg contribution from geological environments only. Fly ashes BCR CRM 176 and 176R also showed no significant MIF. Although MIF was reported in coal (Biswas *et al.* 2008), this suggests that industrial processes such as evaporation/condensation do not cause MIF and that anthropogenic Hg directly emitted into the environment may be characterised by mass dependent fractionation. This is in agreement with results on other fly ashes from a municipal waste combustor reported by Estrade *et al.* (2007).

Figure 4 reports a compilation of Hg isotopic anomalies (significant $\Delta^{199\text{-}201}$Hg) in natural terrestrial samples as reported in the literature. Aquatic Hg (mainly in fish tissues) presents systematically positive $\Delta^{199\text{-}201}$Hg values whereas atmospheric Hg (mosses and lichens) displays various deficits in odd Hg isotopes. In addition to mass dependent fractionation of Hg isotopes, mercury isotopic anomalies may potentially be used to characterise Hg fluxes between natural reservoirs.

Conclusions

This work reports the Hg isotopic composition of various bio-geo-environmental reference materials

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

using cold vapour (CV) MC-ICP-MS. Our results have demonstrated that acid digestion of complex matrices associated with the conventional CV generation system ($SnCl_2$) did not result in isotopic bias during Hg isotope determination. Also, various acid digestion methods conducted on samples that are rich in organic matter (lichen BCR CRM 482) showed that the high pressure asher method was capable of digesting 1 g of lichen sample into only 3 ml of concentrated HNO_3. Again, this did not involve isotopic bias during isotopic measurements.

In addition to the available RMs, two Hg solutions were prepared and analysed for their isotopic compositions. These samples, CRPG F65A and CRPG RL24H, displayed δ^{202}Hg values of -3.54 ± 0.27‰ (2SD, n = 38) and +2.59 ± 0.19‰ (2SD, n = 30) respectively, which cover the whole range of natural isotopic variations reported in the literature. However, these two solutions did not revealed strong mass-independent fractionation on odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes. These solutions are proposed as secondary reference materials for the determination of Hg isotopic composition, and are available from the authors at the CRPG.

Isotopic compositions of nine RMs including soils, ores, sediments, lichens and anthropogenic materials, are also reported. Measured δ^{202}Hg values ranged from -1.75 to +0.11‰. Some RMs such as lichen, sediments and soils, possess significant deficits of odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes relative to mass dependent fractionation. Mass-independent fractionation ($\Delta^{199-201}$Hg) values from -0.62‰ (lichen) to +0.03‰ (soils) were measured with a $\Delta^{201}Hg/\Delta^{199}Hg$ ratio of ~ 1 in all the samples for which isotopic anomalies were identified. This suggests that Hg in these samples was affected by magnetic isotope effects probably as a result of photo-reduction reactions in the environment.

Acknowledgements

We would like to thank Laurie Reisberg and Catherine Zimmermann (CRPG) for HPA assistance, Luc Marin and Jitka Lhomme (CRPG-SARM) for their technical support, Damien Plaa (UT2A) for microwave digestion assistance and Remy Freydier and Sylvain Berail for analytical assistance on the LMTG Neptune and the IPREM Nu Plasma respectively. Two anonymous reviewers are also thanked for their constructive comments.

References

Bergquist B.A. and Blum J.D. (2007)
Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photo reduction in aquatic systems. **Science, 318,** 417-420.

Biswas A., Blum J.D., Bergquist B.A., Keeler G.J. and Xie Z.Q. (2008)
Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. **Environmental Science and Technology, 42,** 8303-8309.

Blum J.D. and Bergquist B.A. (2007)
Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. **Analytical and Bioanalytical Chemistry, 388,** 353-359.

Carignan J., Estrade N., Sonke J.E. and Donard O.F.X. (2009)
Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. **Environmental Science and Technology, 43,** 5660-5664.

Dzurko M., Foucher D. and Hintelmann H. (2009)
Determination of compound-specific Hg isotope ratios from transient signals using gas chromatography coupled to multicollector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP/MS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry, 393,** 345-355.

Epov V.N., Rodriguez-Gonzalez P., Sonke J.E., Tessier E., Amouroux D., Bourgoin L.M. and Donard O.F.X. (2008)
Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICP-MS. **Analytical Chemistry, 80,** 3530-3538.

Estrade N., Carignan J., Sonke J. and Donard O.F.X. (2007)
Mass independent fractionation of Hg isotopes during evaporation and condensation processes (Goldschmidt conference, abstract). **Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, Supplement 1,** A262.

Estrade N., Carignan J., Sonke J. and Donard O.F.X. (2009)
Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 73,** 2693-2711.

Foucher D. and Hintelmann H. (2006)
High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry, 384,** 1470-1478.

Géhin A., Ruby C., Abdelmoula M., Benali O., Ghanbaja J. and Génin J.-M.R. (2002)
Synthesis of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by co-precipitation. **Solid State Sciences, 4,** 61-66.

Gehrke G., Blum J.D. and Meyers P.A. (2009)
The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 73,** 1651-1665.

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

references

Ghosh S., Xu Y.F., Humayun M. and Odom L. (2008)
Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. Geochemistry Geophysics Geosystems, 9, Q03004, doi: 10.1029/2007GC001827.

Goldstein S.L., Deines P., Oelkers E.H., Rudnick R.L. and Walter L.M. (2003)
Standards for publication of isotope ratio and chemical data in Chemical Geology. Chemical Geology, 202, 1-4.

Govindaraju K. (1994)
Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter, 18 (Special Issue), 158pp.

Hintelmann H. and Lu S.Y. (2003)
High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry. The Analyst, 128, 635-639.

Lauretta D.S., Klaue B., Blum J.D. and Buseck P.R. (2001)
Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 2807-2818.

Malinovsky D., Sturgeon R.E. and Yang L. (2008)
Anion-exchange chromatographic separation of Hg for isotope ratio measurements by multicollector ICP-MS. Analytical Chemistry, 80, 2548-2555.

Nier A.O. (1950)
A redetermination of the relative abundances of the isotopes of neon, krypton, rubidium, xenon and mercury. Physical Review, 79, 450-454.

Ridley W.I. and Stetson S.J. (2006)
A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury. Applied Geochemistry, 21, 1889-1899.

Sherman L.S., Blum J.D., Nordstrom D.K., McCleskey R.B., Barkay T. and Vetriani C. (2009)
Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift. Earth and Planetary Science Letters, 279, 86-96.

Smith C.N., Kesler S.E., Blum J.D. and Rytuba J.J. (2008)
Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. Earth and Planetary Science Letters, 269, 398-406.

Smith C.N., Kesler S.E., Klaue B. and Blum J.D. (2005)
Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. Geology, 33, 825-828.

Sonke J.E. Zambardi T. and Toutain J.P. (2008)
Indirect gold trap-MC-ICP-MS coupling for Hg stable isotope analysis using a syringe injection interface. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 23, 569-573.

Wiederhold J.G., Bourdon B. and Kretzschmar R. (2008)
Hg isotopes in contaminated soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, A1019-A1019.

Xie Q.L., Lu S.Y., Evans D., Dillon P. and Hintelmann H. (2005)
High precision Hg isotope analysis of environmental samples using gold trap-MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, 515-522.

Yang L. and Sturgeon R. (2009)
Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 393, 377-385.

Zambardi T., Sonke J.E., Toutain J.-P., Sortino F. and Shinohara H. (2009)
Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). Earth and Planetary Science Letters, 277, 236-243.

Zheng W., Foucher D. and Hintelmann H. (2007)
Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 22, 1097-1104.

© 2009 The Authors. Journal compilation © 2009 International Association of Geoanalysts

Chapitre 3..

Expérimentations

Table des matières

Chapitre 3: Expérimentations 85

A. Article "Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments" 87

A.1. Abstract 87

A.2. Introduction 87

A.3. Materials and Methods 88

A.4. Results 93

A.5. Discussion 98

A.6. Conclusion 101

A.7. References 103

B. Article "Mercury isotope fractionation during abiotic reduction by the hydroxysulfate green rsut 2" 107

B.1. Abstract 108

B.2. Introduction 109

B.3. Materials and Methods 111

B.4. Results and Discussion 115

B.5. Literature Cited 122

B.6. Figure Captions 126

B.7. Tables 127

B.7. Figures 128

B.7. Supporting Information 131

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Geochimica et Cosmochimica Acta 73 (2009) 2693–2711
Geochimica et Cosmochimica Acta
www.elsevier.com/locate/gca

Mercury isotope fractionation during liquid–vapor evaporation experiments

Nicolas Estrade [a,b,*], Jean Carignan [a], Jeroen E. Sonke [c], Olivier F.X. Donard [b]

[a] *Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, Nancy Université, CNRS UPR 2300, BP 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France*
[b] *Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, Laboratoire de Chimie-Analytique Bio-Inorganique et Environnement, Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS UMR 5254, HELIOPARC, 64053 Pau, France*
[c] *Observatoire Midi-pyrénées, Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, CNRS/IRD/Université Toulouse 3, UMR 5563 UR 154, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

Received 6 October 2008; accepted in revised form 16 January 2009; available online 5 February 2009

Abstract

Liquid–vapor mercury isotope fractionation was investigated under equilibrium and dynamic conditions. Equilibrium evaporation experiments were performed in a closed glass system under atmospheric pressure between 0 and 22 °C, where vapor above the liquid was sampled at chemical equilibrium. Dynamic evaporation experiments were conducted in a closed glass system under 10^{-5} bar vacuum conditions varying (1) the fraction of liquid Hg evaporated at 22 °C and (2) the temperature of evaporation (22–100 °C). Both, residual liquid and condensed vapor fractions were analyzed using stannous chloride CV-MC-ICP-MS.

Equilibrium evaporation showed a constant liquid–vapor fractionation factor ($\alpha_{202/198}$) of 1.00086 ± 0.00022 (2SD, $n = 6$) within the 0–22 °C range. The 22 °C dynamic evaporations experiments displayed Rayleigh distillation fractionation behavior with liquid–vapor $\alpha_{202/198} = 1.0067 \pm 0.0011$ (2SD), calculated from both residual and condensed vapor fractions. Our results confirm historical data (1920s) from Brönsted, Mulliken and coworkers on mercury isotopes separation using evaporation experiments, for which recalculated $\delta^{202}Hg'$ showed a liquid–vapor $\alpha_{202/198}$ of 1.0076 ± 0.0017 (2SD). This liquid–vapor $\alpha_{202/198}$ is significantly different from the expected kinetic $\alpha_{202/198}$ value ($(202/198)^{0.5} = 1.0101$). A conceptual evaporation model of back condensation fluxes within a thin layer at the liquid–vapor interface was used to explain this discrepancy. The $\delta^{202}Hg'$ of condensed vapor fractions in the 22–100 °C temperature range experiments showed a negative linear relationship with $10^6/T^2$, explained by increasing rates of exchange within the layer with the increase in temperature.

Evaporation experiments also resulted in non-mass-dependent fractionation (NMF) of odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes, expressed as $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$, the deviation in ‰ from the mass fractionation relationship with even isotopes. Liquid–vapor equilibrium yielded $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ relationship of 2.0 ± 0.6 (2SE), which is statistically not different from the one predicted for the nuclear field shift effect ($\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg \approx 2.47$). On the other hand, evaporation under dynamic conditions at 22 °C led to negative anomalies in the residual liquid fractions that are balanced by positive anomalies in condensed vapors with lower $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ ratios of 1.2 ± 0.4 (2SD). This suggests that either magnetic isotope effects may have occurred without radical chemistry or an unknown NMF process on odd isotopes operated during liquid mercury evaporation.
© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

The geochemical cycling of mercury at the Earth's surface is dominated by atmospheric pathways and Hg^0 represents more than 60% of total anthropogenic gaseous mercury emitted (Lohman et al., 2008). Pacyna et al.

* Corresponding author. Address: Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, Nancy Université, CNRS UPR 2300, BP 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France. Fax: +33 3 83 51 17 98.
E-mail address: nestrade@crpg.cnrs-nancy.fr (N. Estrade).

0016-7037/$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.gca.2009.01.024

(2006) estimated that for the year 2000 global anthropogenic emissions were nearly 2200 T yr^{-1}, whereas Selin et al. (2007) estimated the global primary natural flux from land and sea to be 900 T yr^{-1}, although natural volcanic fluxes of 112–700 T yr^{-1} (Nriagu and Becker, 2003; Pyle and Mather, 2003) were not included in the latter. Anthropogenic emissions, mostly due to stationary combustion (notably coal), non-ferrous metal refining, cement production and gold mining, therefore represent approximately 58–71% of the total primary emissions. Evaporation (distillation) of liquid mercury can take place in a variety of industrial applications such as refining processes. Mercury has a high-saturated vapor pressure for a metal and is easily subject to liquid–vapor changes. The study of liquid mercury evaporation through a simple experimental setup should provide a first basis for isotopic fractionation in the liquid–vapor system.

Up to now, evaporation and condensation laboratory experiments have mainly been used to understand elemental and isotopic fractionation of extraterrestrial material in the context of solar nebula processes. High temperature evaporations have been conducted on Mg (Wang et al., 2001; Richter et al., 2002, 2007; Young et al., 2002) and on K isotopes (Yu et al., 2003), while moderate temperature evaporation (Wombacher et al., 2004) has been undertaken with cadmium metal. All of these studies showed substantial isotopic fractionation during evaporation and condensation, and in particular an enrichment of the lighter isotopes in the vapor phase.

Mercury evaporation experiments were already being conducted at the beginning of the 20th century in order to investigate the separation of isotopes. In 1920, the future Nobel Prize winner, J.N. Brönsted published with G. von Hevesy a short communication (Brönsted and von Hevesy, 1920), reporting that they had achieved the partial separation of Hg isotopes by vacuum evaporation of liquid mercury. A 14% Rayleigh evaporation yielded a light evaporated fraction with a density of 0.999980 times the original density, and a 75% evaporation yielded a residue that was heavier by a factor of 1.000031. These measurements were made by pycnometry, a highly precise method for determining relative density differences, with typical precision of ~1 ppm (density). Shortly afterwards, Brönsted and von Hevesy (1921), and Mulliken and Harkins (1922) published detailed articles on the theory and experiments of Hg evaporation and condensation. In these studies, the relative density of the lightest distillate and heaviest residue after multiple evaporation/condensation were reported to be −260 and +230 ppm, respectively. This amounts to approximately −84‰ and +74‰ on the $\delta^{202}Hg'$ scale.

The development of cold vapor multicollector ICP-MS (CV-MC-ICP-MS) has made possible high precision isotope abundance analysis of small amounts of Hg (Klaue et al., 2000). Since then, numerous studies have charted the large variation in natural mass-dependent fractionation (MDF) of Hg isotopes (~1.75‰/amu) and the processes that govern them (Lauretta et al., 2001; Hintelmann and Lu, 2003; Jackson et al., 2004; Smith et al., 2005; Xie et al., 2005; Foucher and Hintelmann, 2006; Kritee et al., 2007; Zheng et al., 2007; Smith et al., 2008; Sonke et al., 2008; Zambardi et al., 2008). Recent works denoted significant non-mass-dependent fractionation (NMF) of the odd isotopes (^{199}Hg and ^{201}Hg) of mercury in biogeological samples (Jackson et al., 2006; Bergquist and Blum, 2007; Epov et al., 2008; Biswas et al., 2008; Ghosh et al. 2008; Jackson et al., 2008). In contrast to MDF, which is governed by chemical energy of the starting and transition states of reactant molecules, NMF reported on Hg isotopes in experimental and natural processes have been suggested to result from either magnetic interactions (magnetic isotope effect) (Buchachenko et al., 2004; Bergquist and Blum, 2007; Buchachenko et al., 2007) or from nuclear volume effects (also known as nuclear field shift effect) (Schauble, 2007).

Here, isotopic fractionation of liquid elemental mercury during evaporation has been investigated under (1) atmospheric pressure at equilibrium and (2) under vacuum (10^{-5} bar) in a dynamic, non-equilibrium mode. Extent of fractionation, MDF and NMF are documented during equilibrium and kinetic evaporation of liquid mercury from 0 to 100 °C. We compare our results with historical data of Brönsted, Mulliken and coworkers and the current theories on MDF and NMF.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Experimental evaporation

For the present study, a commercial liquid metal mercury solution (Rhône-Alpes Technologies) was used as the starting material for evaporation experiments. HNO_3 used was a 69% (weight) PROLABO® solution, NORMAPUR for trace analysis of Cd, Hg and Pb. All dilutions were undertaken with MilliQ water.

Two different types of evaporation were conducted. The first one, representing equilibrium evaporation (Fig. 1a), consisted of introducing 30 g of liquid mercury under atmospheric pressure into a 40 ml vessel, hermetically sealed by a Teflon lined septum. The temperature was held constant in the range 2–22 °C over 24 h in order to reach equilibrium ($P_{Hg} = P_{sat,Hg}$) between liquid mercury and its saturated vapor. Subsequently, the mercury vapor above the liquid was collected with a 10 ml Hamilton Gastight® syringe instantaneously injected and bubbled into a second hermetically sealed vessel which contained 1 ml concentrated HNO_3, then shaken for 10 h. An estimation of the amount of sampled gaseous Hg was done assuming saturation vapor pressure laws for liquid mercury ($\log(P) = 10.122–3190/T(K)$), Weast (1999). The collected vapor was adjusted to reach 10 μg L^{-1} after dilution. Final concentrations were measured with a Perkin-Elmer ELAN 6000 ICP-MS. Six samples in the 2–22 °C temperature range presented yields of dissolution more than 90 ± 10%. Due to the large volume of the syringe and the fact that several uptakes were necessary, a 10% concentration uncertainty is assumed. These yields allowed us to justify that equilibrium evaporation conditions were reached.

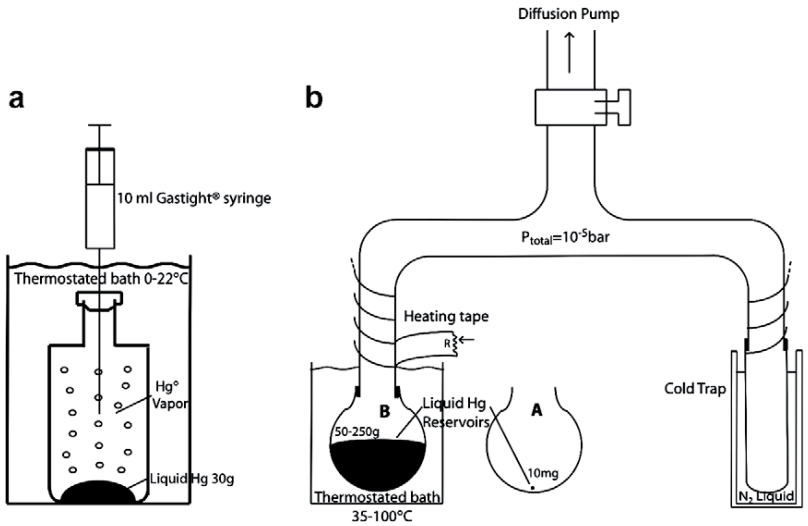


Fig. 1. A schematic of experimental evaporation systems. (a) *Equilibrium evaporation*: 30 g liquid Hg was introduced into a 40 ml glass vessel. Saturated vapor was taken up after 24 h equilibration at various temperatures (0–22 °C) and dissolved into nitric acid. (b) *Dynamic evaporation*: liquid Hg was evaporated under a vacuum of 10^{-5} bar and vapor was condensed onto the wall of a cold trap. Reactor A contained a ca. 10 mg liquid Hg droplet which evaporated at 22 °C between 6 and 24 h. Reactor B contained 250 g (or 50 g, see text) liquid Hg fractions which evaporated between 22 and 100 °C for a few minutes. A heating tape surrounded the glass tubing in order to maintain the temperature and prevent any Hg condensation outside the cold trap.

For the second type of evaporation, two dynamic experiments were performed in a closed system made of glass (Fig. 1b). Prior to each experiment, a weighted amount of liquid mercury reservoir was dipped into a −30 °C bath during 10 min and a 10^{-5} bar vacuum was reached in the system, using a diffusion pump. Then, the liquid mercury reservoir was isolated from the pump and held five minutes at the experimental temperature before the liquid nitrogen cold trap (−196 °C) was put into operation. Finally, the liquid mercury was continuously evaporated and its vapor condensed onto the wall of the cold trap (diameter 5 mm, length 10 cm). The condensed mercury vapor, which represents the cumulated evaporated fraction, was collected and dissolved in concentrated nitric acid. The evaporation glass line was cleaned in concentrated nitric acid bath after each run to prevent any contamination due to possible adsorption of mercury onto the tube wall.

The first set of experiments (Fig. 1b, reactor A) simulated a Rayleigh distillation. About 10 mg of liquid mercury (≈1 mm^3) was introduced into the reservoir and evaporated at 22 °C. Evaporation times were between 6 and 24 h and the fraction of mercury remaining in the liquid (f_{Hg}) was between 0.3 and 0.9. f_{Hg} was determined by two independent methods. The first one consisted of weighing with a precision scale (0.1 mg) the initial mercury reservoir and the residual liquid fraction. For the second one, residual liquid and evaporated fractions concentrations were precisely measured by MC-ICP-MS. Results with both methods were similar and the difference was considered as the error on the f_{Hg} determination. Both residual liquid and evaporated fractions were analyzed for their isotopic composition.

The second set of experiments (Fig. 1b, reactor B) investigated the temperature dependency of the liquid–vapor Hg isotope fractionation. Liquid mercury was introduced into the reservoir and dipped into a water bath heated at 100, 65, 50 and 35 °C. The connection tube between the Hg liquid reservoir and the cold trap was continuously heated with a heating tape at the experimental temperature to avoid any glass wall adsorption. Two different weights (250 and 50 g) of liquid mercury were evaporated at 22 °C. A 250 g sample was put into a large spherical volume reservoir with an evaporation surface of ca. 20 cm^2 and a 50 g sample was put into a small cylindrical sample volume reservoir with an evaporation surface of 3 cm^2. The evaporation times were approximately 5 min at 100 °C up to 1 h at 22 °C to recover a fraction of Hg remaining in the liquid around 0.999 in each experiment. For this second set of experiments, only condensed vapor fractions were analyzed.

2.2. Isotopic analysis

Isotopic measurements were conducted with a Thermo-Finnigan Neptune MC-ICP-MS at the Laboratoire de Mécanismes et Transfers en Géologie (LMTG) in Toulouse (France). A stannous chloride cold vapor generation system (Perkin-Elmer® FIAS-400MS) and a CETAC Aridus II desolvation unit were coupled directly to the MC-ICP-MS for mercury and thallium introduction, respectively. For most samples, isotopes 198, 199, 200, 201 and 202 for mercury and 203 and 205 for thallium were monitored with the static cup configuration (Table 1). Selected samples were analyzed for ^{204}Hg as well with a dynamic collection scheme (Table 1). Data acquisition utilized one block of 60 times 8 s integration cycles (8 min total). Bracketing reference and sample solutions were mono-elementary Hg

Table 1
Neptune cup configurations for static and for dynamic (targeted at ^{204}Hg) collection of Hg isotopes. Despite a dynamic range of 17 mass percent, the LMTG Neptune is constructed in the positioning of L4, L3, H3, H4, such that dynamic collection is necessary to measure ^{204}Hg.

	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Static	—	^{198}Hg	^{199}Hg	^{200}Hg	^{201}Hg	^{202}Hg	^{203}Tl	^{205}Tl	—
Dynamic	—	^{200}Hg	^{201}Hg	^{202}Hg	^{203}Tl	^{204}Hg	^{205}Tl	^{207}Pb	—

(+II) solutions prepared in 5% nitric acid. Both reference and sample concentrations were adjusted to 10 μg L^{-1} for equilibrium experiments and to 25 μg L^{-1} for dynamic experiments. ^{202}Hg intensity was around 5 V at an uptake rate of 500 μL min^{-1}. Wash-out time after samples and reference solutions were 12 min, so that blank solution intensities were less than 1% of the reference and sample intensity. Instrumental mass bias on Hg isotopes was corrected using the exponential law, standard-sample bracketing, and continuous measurement of the $^{205/203}$Tl ratio from the isotopic certified standard reference material NIST 997. Variations in Hg isotopic composition are expressed relative to the standard reference material NIST SRM 3133, using the delta notation and following recent recommendations for Hg isotopes (Blum and Bergquist, 2007):

$$\delta^{X/198}(‰)_{sample/NIST3133} = \left(\frac{^{X/198}Hg_{sample}}{^{X/198}Hg_{NIST3133}} - 1\right) \times 1000 \quad (1)$$

where X represents Hg isotopes other than 198.

The external reproducibility of the method was determined using two fractionated isotopic in-house reference materials (RM). Measurements were done with concentrations between 5 and 25 ppb in 5–10% HNO_3 matrix during different sessions. Two standard deviation (2SD) on the δ^{202}Hg obtained with 10 measurements for these two RM were 0.22‰ (RM 1) and 0.26‰ (RM 2), 2SD on the δ^{199}Hg were, respectively, 0.03‰ and 0.04‰ and 2SD on the δ^{201}Hg were, respectively, 0.04‰ and 0.04‰ (see Section 3.3 non-mass-dependent fractionation for δ^{199}Hg and δ^{201}Hg definition). At the time of this study (2006), the secondary reference material UM-Almaden (Blum and Bergquist, 2007) was not available. More recent Hg isotope analysis on the LMTG Neptune showed excellent agreement with published values for UM-Almaden (Epov et al., 2008). External reproducibility of unknown samples reported is 2 standard error (2SE) of the mean value (calculated from different brackets of the sample), except when this value is below the external reproducibility of the method (Goldstein et al., 2003). In this case the 2SD values calculated for the RM 1 were used.

2.3. Evaporation laws

Evaporation and condensation are phase changes where mass transport processes (kinetic aspect) between and within phases take place, and during which isotopic fractionation can take place (Davis et al., 1990; Ozawa and Nagahara, 2001; Wang et al., 2001; Richter et al., 2002, 2007; Young et al., 2002; Richter, 2004; Wombacher et al., 2004). The kinetic theory of gases used here (as developed in Richter et al., 2002, 2007; Richter, 2004; Dauphas and Rouxel, 2006) aims to describe fluxes and rates of evaporation. The net evaporation flux of an element or an isotope i from a condensed phase to a surrounding gas is given by (Hertz–Knudsen equation):

$$J_i = n_i \gamma_i \frac{(P_{i,sat} - P_i)}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \quad (2)$$

where J_i is the net evaporation flux of i in moles per unit area per unit time, n_i is the number of atoms of i in the gas species ($n_i = 1$, for all these gas species), γ_i is the evaporation coefficient of i, $P_{i,sat}$ is the saturated vapor pressures of i, P_i is the partial pressure of i at the evaporating surface, m_i the molar mass of gas species containing i, R is the gas constant and T is absolute temperature. Different critical evaporation regimes can be considered. One limiting case is reached in the vacuum limit, $P_i << P_{i,sat}$, which represents free evaporation. Then, the ratio of the evaporation flux of two isotopes indicated by the subscripts 1 and 2, is

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\left(\frac{P_{1,sat}}{P_{2,sat}}\right)\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (3)$$

where J_1 and J_2 are the evaporation flux, γ_1 and γ_2 are the evaporation coefficients, $P_{1,sat}$ and $P_{2,sat}$ the saturated vapor pressures and m_1 and m_2 the molar masses of the two isotopes. Equilibrium evaporation represents the case where partial pressure tends towards saturated vapor pressure ($P_1 \rightarrow P_{1,sat}$), thus the net evaporation flux tends towards zero. The fractionation factor between a condensed phase and the surrounding gas in the vacuum limit is defined as the ratio of the flux of the two isotopes, J_1/J_2, divided by the atom ratio of the isotopes in the condensed phase. Under equilibrium conditions, the isotopic fractionation factor represents the ratio of the atom ratio in the gas phase and in the liquid phase. In a closed system, the expression of the atom ratio in the gas phase is equivalent to the ratio of saturated vapor pressure of each isotope. The equilibrium isotopic fractionation factor is defined by:

$$\alpha^{Eq}_{1/2} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right)_{vap} \Big/ \left(\frac{N_1}{N_2}\right)_{liq} = \left(\frac{P_{1,sat}}{P_{2,sat}}\right) \Big/ \left(\frac{N_1}{N_2}\right)_{liq} \quad (4)$$

where $(N_1/N_2)_{liq}$ is the isotopic ratio in the condensed phase. Note that as $P_{1,sat}$ and $P_{2,sat}$ are only function of temperature, $P_{1,sat}/P_{2,sat}$ is the isotopic ratio of the gas phase. Using Eqs. (3) and (4), the kinetic isotope fractionation factor of the evaporated fraction relative to the liquid source is then defined as

$$\alpha_{1/2} = \left(\frac{J_1}{J_2}\right) \Big/ \left(\frac{N_1}{N_2}\right) = \alpha^{Eq}_{1/2}\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \alpha^{Eq}_{1/2}\alpha^{Kin}_{1/2} \quad (5)$$

To a first approximation, evaporation coefficients are usually assumed to be equal for the isotopes of a same element and in our case the fractionation factors (equilibrium, kinetic and total) are now defined relative to the gas phase as:

$$\alpha_{1/2}^{\mathrm{Eq}} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right) \Big/ \left(\frac{P_{1,\mathrm{sat}}}{P_{2,\mathrm{sat}}}\right), \quad \alpha_{1/2}^{\mathrm{Kin}} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad \text{and} \quad \alpha_{1/2}^{\mathrm{total}} = \frac{R_{12,\mathrm{liq}}}{R_{12,\mathrm{vap}}} = \alpha_{1/2}^{\mathrm{Eq}} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \tag{6}$$

In order to determine fractionation factors, Rayleigh distillation equations were used to simulate the evolution of isotope ratios data from this study and of the historical data. Equations for Rayleigh type distillations apply to the remaining liquid phase (Eq. (7)), the instantaneous vapor (Eq. (8)) and the cumulative vapor that is condensed into the cold trap (Eq. (9)) (Hoefs et al., 1987):

$$R_l = R_{l_0} \times f^{(\frac{1}{\alpha}-1)} \tag{7}$$

$$R_v = R_{l_0} \times \frac{1}{\alpha} \times f^{(\frac{1}{\alpha}-1)} \tag{8}$$

$$\overline{R_v} = R_{l_0} \times \frac{1-f^{\frac{1}{\alpha}}}{1-f} \tag{9}$$

where f is the fraction of Hg remaining in the liquid, α is the fractionation factor between liquid and vapor, R_{l_0} is isotopic ratio of the starting liquid, R_l is the instantaneous isotopic ratio in the liquid, R_v is the instantaneous isotopic ratio in the vapor and R_v is the cumulated isotopic ratio in the vapor. These relations are easily converted into delta notation, $\delta = (R/R_{l_0} - 1)10^3$.

2.4. Isotope fractionation laws

Isotope fractionation laws have been the subject of numerous studies, particularly for describing mass-dependent kinetic and equilibrium fractionations (e.g., Urey, 1947; Bigeleisen, 1949; Young et al., 2002; Schauble, 2004). Furthermore, non-mass-dependent isotopic fractionation (NMF) for Hg isotopes by (i) the nuclear volume (NV) fractionation mechanism has been investigated by Bigeleisen (1996) and Schauble (2007) and (ii) the magnetic isotope effect by Buchachenko et al. (1976), Turro and Kraeutler (1978), Turro (1993), Buchachenko (1995), Buchachenko (2001). Isotope fractionation mechanisms are summarized in the following and precisions are given on NMF processes.

Generally, fractionation between two isotopic ratios with a common isotope denominator is described by a power law (Young et al., 2002):

$$\alpha_{2/1} = (\alpha_{3/1})^{\beta} \tag{10}$$

where α is the fractionation factor of the isotopic ratio of two species or two reservoirs. The exponent β varies with the fractionation process and represents the slope of a fractionation line in a linearized three-isotope diagram. In this study, the range of delta values measured (δ^{202}Hg) exceed 5‰, thus linearized delta values, denoted as 'delta prime' (δ'), have been used based on the formula given by Young and Galy (2004): $\delta' = 10^3 \ln((\delta + 10^3)/\ 10^3)$.

In the case of an ideal gas without interaction, the mass-dependent physical kinetic (mass transport process) isotope fractionation, β (Table 2) is defined as:

$$\beta_{\mathrm{Kin}} = \frac{\ln\left(\frac{m_1}{m_2}\right)}{\ln\left(\frac{m_1}{m_3}\right)} \tag{11}$$

in the case of mass-dependent equilibrium fractionation, β (Table 2) is defined as:

$$\beta_{\mathrm{Eq,MD}} = \frac{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)}{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3}\right)} \tag{12}$$

As suggested by Schauble (2007), the natural isotopic variations of very heavy elements such as Hg ($Z = 80$) and Tl ($Z = 81$) of up to 1.75‰/amu are difficult to reconcile by equilibrium MDF. In a recent revision of the theory of first-order mass-dependent fractionation, Bigeleisen (1996) evaluated another isotope fractionation mechanism, named the nuclear volume effect (NV, or nuclear field shift effect), to explain the isotopic shifts reported in the electronic spectra of heavy elements. This type of fractionation results in a displacement of the ground electronic energy of an atom or molecule due to the nuclear sizes and shapes of isotopes. The nuclear charge radii, and thus nuclear volumes, of the even isotopes ^{198}Hg, ^{200}Hg and ^{202}Hg increase almost perfectly linearly with isotope mass (Angeli, 2004). The odd isotopes ^{199}Hg and ^{201}Hg however, have a smaller nuclear volume than expected from this linear relationship. Consequently, the relative nuclear charge density is larger for the ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes and results in a stronger pull on the valence band electrons that participate in chemical bonding. With their valence electrons spending relatively more time in the nucleus, the ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes tend to form weaker bonds than the ^{198}Hg, ^{200}Hg and ^{200}Hg isotopes. Schauble (2007) calculated MDF and nuclear volume NMF for solvated, halogenated or methyl mercury species relative to mercury vapor at equilibrium and emphasized the dominant role of the nuclear volume fractionation for the super heavy elements. In terms of the isotope fractionation law (Eq. (10)), Schauble (2007) defined β values for Eq. (10) (Table 2) depending upon nuclear charge radii as:

$$\beta_{\mathrm{NV}} = \frac{\langle r_1^2 \rangle - \langle r_2^2 \rangle}{\langle r_1^2 \rangle - \langle r_3^2 \rangle} \tag{13}$$

where $\langle r^2 \rangle$ is the mean square charge radii (fm^2) of the isotopes. However, based on a compilation of nuclear charge radii by Angeli (2004), Schauble (2007) suggested that nuclear volume fractionation will differ from mass dependency for ^{196}Hg, ^{199}Hg, ^{201}Hg and ^{204}Hg when normalized to ^{198}Hg. Whereas ^{196}Hg is typically not measured due to its low abundance, ^{204}Hg data has been reported and shown to display MDF rather than NMF anomalies, even in the presence of large ^{199}Hg, and ^{201}Hg NMF anomalies (Bergquist and Blum, 2007; Ghosh et al., 2008). Ghosh et al. (2008), pointed recently out that Angeli's (2004) statistically

Table 2
β Factors values for equilibrium and kinetic mass-dependent fractionation, nuclear volume fractionation and magnetic isotope effect processes relative to $^{202/198}$Hg.

	$^{196/198}$Hg	$^{199/198}$Hg	$^{200/198}$Hg	$^{201/198}$Hg	$^{202/198}$Hg	$^{204/198}$Hg
Mass-dependent equilibrium	−0.5151	0.2539	0.50493	0.7539	1.0000	1.4855
Mass-dependent kinetic	−0.5074	0.2520	0.5024	0.7520	1.0000	1.4928
Nuclear volume (Angeli, 2004)	−0.4660	0.1076	0.4966	0.7003	1.0000	1.6543
Nuclear volume (Hahnet al., 1979)	n.d.	0.0804	0.4712	0.6838	1.0000	1.4994
Magnetic isotope effect	?	?	?	?	?	?

determined nuclear charge radii agree with experimentally determined radii (Hahn et al., 1979), except for ^{204}Hg. They suggested that no ^{204}Hg NMF anomaly is to be expected during NV fractionation. The improved NV scaling factors by Ghosh et al. (2008) apply to isotope fractionation factors with ^{202}Hg as the reference isotope. Here (Table 2) we re-evaluated NV scaling factors (β_{NV}, Eq. (13)) for the recently recommended Hg stable isotope reporting guidelines, using ^{198}Hg as the reference isotope in the denominator (Blum and Bergquist, 2007). Note the absence of deviations from MDF in β_{NV} for ^{204}Hg, using Hahn's (1979) data. The sensitivity of predicted nuclear volume Hg isotope anomalies to the nuclear charge radii, suggests that caution should be taken in identifying NV effects in natural or experimental Hg NMF observations.

Another type of NMF has been discovered in the mid-1970's and is called magnetic isotope effect (MIE) because it separates isotopes into different reaction products according to their spin and magnetic moment. MIE is based on the spin conservation principle between reactants and products in a reaction involving Hg radicals. During radical reactions, stable reactants absorb energy (thermal, photons) to produce a radical pair of reactants (R··R) in the triplet state. Although back transformation into the original reactants is technically spin-forbidden, strong spin–orbit coupling in Hg can induce triplet singlet conversion and back reaction for all Hg isotopes. Nuclei with odd neutron numbers exhibit nonzero nuclear spin quantum numbers 'I' and have nuclear magnetic moments, μ, that interact with electron magnetic moments through the nuclear-electron hyperfine coupling. Mercury has two odd neutron number isotopes (^{199}Hg and ^{201}Hg), which have nuclear spins 1/2 and 3/2 and magnetic moments of +0.5029 and −0.5602 μ_B, respectively, and subject to the magnetic isotope effect. Triplet-singlet conversion of magnetic radical pairs (^{odd}Hg) is enhanced and magnetic. Magnetic pairs are therefore also more probable to recombine into the starting molecules, while nonmagnetic pairs are more likely to form reaction products via dissociation of R··R into free radicals. Due to the difference in the rates of spin conversion, isotopes with magnetic and nonmagnetic are separated and accumulation of magnetic versus nonmagnetic isotopes can be generated in products and reactants (Buchachenko, 1995; Buchachenko, 2000; Buchachenko, 2001).

The magnetic isotope effect for mercury has been investigated and claimed to be observed in the reaction of kreatine kinase and methylmercury by gas source mass spectrometry (Buchachenko et al., 2004) and in the photolysis of Bis(*p*-trifluoromethylbenzyl)mercury by nuclear magnetic resonance (Buchachenko et al., 2007). Hg isotope fractionation during photoreduction of Hg^{2+} and MeHg in the presence of dissolved organic carbon (DOC) in aqueous solution was conducted by Bergquist and Blum (2007) using CV-MC-ICP-MS and showed ^{199}Hg and ^{201}Hg isotope enrichment for mercury remaining in solution relative to MDF. The authors suggested MIE as the underlying NMF mechanism, based on the analogy between aquatic Hg photoreduction and the understanding of MIE during radical chemistry.

2.5. Extracting data from historical experiments

The isotope separation theories developed by Brönsted, Harkins and coworkers in their remarkable papers used a nomenclature aimed at describing relative density differences (kg m^{-3}), based on separation coefficients. The original density data are summarized in Appendix A Table 1. We assume that their liquid Hg source had an IUPAC isotopic composition, and associated isotope ratios R. Initially we chose physical kinetic isotope fractionation as the governing mass fractionation law (Eq. (11)). The evolving isotopic composition of IUPAC Hg during Rayleigh distillation can be simulated in terms of isotope ratios R as described above (Eqs. (7)–(9)). Once this has been achieved we calculated the densities that correspond to the isotopically fractionated Hg residues and condensed vapors as follows: first, isotopic abundances, Ab_x, are calculated from the isotope ratios for each fractionated sample. Density contributions, $\rho_{c,x}$ (g cm^{-3}), for each isotope 'x' can then be calculated:

$$\rho_{c,x} = \frac{m_x Ab_x}{V_{Hg}} \tag{14}$$

where V_{Hg} is the constant atomic volume for Hg isotopes of 14.8222 cm^3 mol^{-1}, and m_x are the isotope masses (g mol^{-1}). The atomic volume (not to be confused with nuclear volume) was calculated by dividing the atomic weight of IUPAC Hg (200.5927 g mol^{-1}) by an assumed density of this starting material (13.5400 g cm^{-3} at 25 °C, CRC Handbook of Physics and Chemistry). Finally summing all density contributions yields the density (kg m^{-3}) for a fractionated Hg sample:

$$\rho_{sim,Hg} = \sum_x \rho_x \tag{15}$$

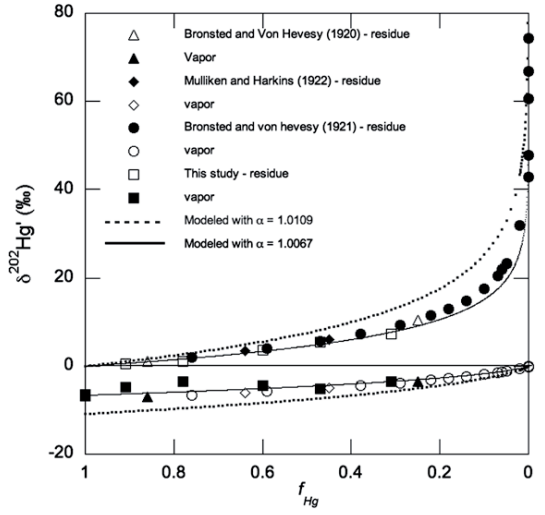


Fig. A1. Selected historical and new data for liquid Hg evaporation from Table A1 reported in a Rayleigh diagram. Original density data are recalculated on the $\delta^{202}Hg'$ scale. The black line denotes the isotopic evolution of residual liquid and vapor Hg using a fractionation factor of 1.0067, as experimentally measured in this study, whereas the gray dashed line marks the isotopic evolution of residual liquid and vapor Hg using a fractionation factor of 1.0109, as theoretically expected for pure kinetic fractionation.

The simulated densities, $\rho_{sim,Hg}$ of fractionated Hg can be directly compared to the measured experimental densities, $\rho_{exp,Hg}$ by Brönsted and von Hevesy (1920), Brönsted and von Hevesy (1921), and by Mulliken and Harkins (1922). Initially all historical data points were fitted together, by optimizing one adjustable parameter, $\alpha_{liq-vap}$ until the root mean square error (RMSE) between $\rho_{exp,Hg}$ and $\rho_{sim,Hg}$ reached a minimum value. The resulting fitted $\alpha_{liq-vap}$ for physical kinetic mass-dependent Hg isotope fractionation is 1.0076 ± 0.0017 (2SD, $n = 6$). Sensitivity testing shows that the assumed IUPAC isotopic abundances and density of the historical starting material does not influence the outcome of $\alpha_{liq-vap}$, because all analytical measurements involve relative changes in density. Fig. A1 illustrates recalculated data for the historical dataset on the $\delta^{202}Hg'$ scale (see also Table 1). The heaviest residue measured is $+74‰$ on the $\delta^{202}Hg'$ scale (Fig. A1), while the lightest vapor obtained after sequential distillations reached $-84‰$ (not shown).

3. RESULTS

In the following sections, the Hg isotopic composition of residual Hg^0(liq) fractions and condensed Hg^0(vap) fractions are reported relative to the isotopic composition of the initial liquid mercury. Scale translation was determined using:

$$\delta^{202}Hg'_{sample/Initial\ Hg} = \delta^{202}Hg'_{sample/NIST\ 3133} - \delta^{202}Hg'_{Initial\ Hg/NIST\ 3133} \quad (16)$$

This approximation is valid because $\delta^{202}Hg'_{initial\ Hg/NIST\ 3133}$ is small ($-1.06 \pm 0.22‰$ (2SD), Table 2). Furthermore, the starting material does not present NMF ($\Delta^{199}Hg' = 0.01 \pm 0.03‰$, $\Delta^{201}Hg' = -0.01 \pm 0.04‰$).

3.1. Equilibrium evaporation experiments

Six samples of Hg^0(vap) above the liquid mercury sampled at equilibrium between 2 and 22 °C have been analyzed. Linearized delta values of the saturated vapor relative to the starting liquid between 2 and 22 °C are listed in Table 3 and presented in Fig. A2 against temperature. For all experiments, the saturated Hg^0(vap) is enriched in the light isotopes relative to liquid mercury. Furthermore, all results are identical within analytical errors. The average $\delta^{202}Hg'$ of saturated vapor relative to the liquid is $-0.86 \pm 0.22‰$ (2SD, $n = 6$). Thus, the average liquid–va-

Table 3
Isotopic compositions of the starting liquid Hg relative to the NIST 3133, and isotopic composition of the vapor above liquid Hg under equilibrium conditions between 2 and 22 °C relative to the starting liquid.

Sample	T (°C)	n[b]	$\delta^{199}Hg'$	2SE	$\delta^{200}Hg'$	2SE	$\delta^{201}Hg'$	2SE	$\delta^{202}Hg'$	2SE	$\Delta^{199}Hg'$[e]	2SE	$\Delta^{200}Hg'$[e]	2SE	$\Delta^{201}Hg'$[e]	2SE
Starting material[c] equilibrium[d]	20	3	−0.26	0.06*	−0.52	0.11*	−0.82	0.18*	−1.06	0.22*	0.01	0.03*	0.02	0.06*	−0.01	0.04*
1[a]	2.0	1	−0.10	0.06	−0.41	0.11	−0.58	0.18	−0.87	0.22	0.12	0.03	0.03	0.06	0.08	0.04
2[a]	7.2	1	−0.09	0.06	−0.40	0.11	−0.56	0.18	−0.83	0.22	0.12	0.03	0.02	0.06	0.07	0.04
3[a]	7.5	1	−0.10	0.06	−0.46	0.11	−0.62	0.18	−0.90	0.22	0.12	0.03	0.00	0.06	0.06	0.04
4[a]	11.4	1	−0.10	0.06	−0.43	0.11	−0.57	0.18	−0.87	0.22	0.12	0.03	0.01	0.06	0.08	0.04
5[a]	22.0	1	−0.12	0.06	−0.46	0.11	−0.59	0.18	−0.87	0.22	0.10	0.03	−0.02	0.06	0.07	0.04
6[a]	22.0	1	−0.07	0.06	−0.41	0.11	−0.58	0.18	−0.83	0.22	0.14	0.03	0.01	0.06	0.04	0.04
Average[f]	2–22		**−0.10**	0.06	**−0.43**	0.11	**−0.59**	0.18	**−0.86**	0.22	**0.12**	0.03	**0.01**	0.06	**0.07**	0.04

[a] 2SD RM 1 value (see Part 2.2).
[b] Number of measurements.
[c] Isotopic composition relative to NIST 3133.
[d] Isotopic composition relative to starting material.
[e] $\Delta^{199,200,201}Hg'$ are calculated relative to equilibrium MDF process.
[f] 2SE on the average of the six measurements is below the 2SD RM 1 value, 2SD RM 1 value is reported.

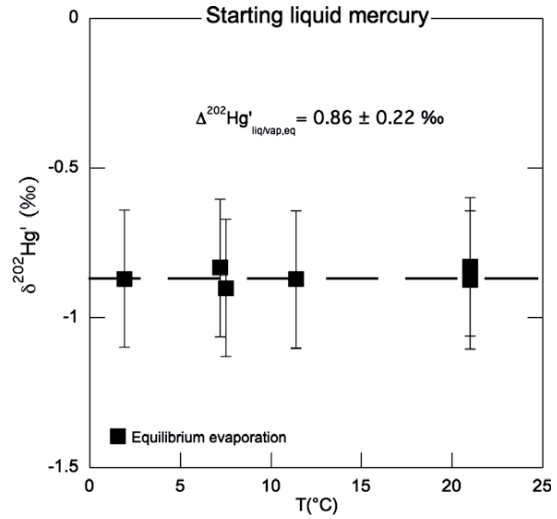


Fig. A2. The Hg isotopic composition ($\delta^{202}Hg'$) of the saturated vapor relative to the starting liquid as a function of temperature. Error bars correspond to the 2SD reported on RM1 (Table 2). Saturated vapor is enriched in light isotopes relative to the liquid and $\delta^{202}Hg'$ do not present a systematic variation with temperature (within error) in the range 2–22°C. The equilibrium liquid–vapor fractionation factor is 1.000 86 ± 0.000 22 (2SD).

por fractionation factor at equilibrium is $\alpha^{Eq}_{liq-vap} = 1.000\ 86 \pm 0.000\ 22$ for the $^{202/198}Hg$ isotope pair from 2 to 22 °C.

3.2. Dynamic evaporation experiments

Dynamic experiments were performed under a vacuum of 10^{-5} bar by continuous cryogenic pumping of the liquid mercury stock. The first set of experiments was undertaken at 22 °C and various fractions of residual liquid mercury (f_{Hg}) were obtained. Evaporation flux, linearized delta values of the remaining liquid and condensed vapor relative to the starting liquid are listed in Table 4.

Evaporation fluxes have been calculated using the approximation that the evaporating surface was a half sphere of 1 mm radius. Overall, experiments conducted at 22 °C present evaporation fluxes within the range 2–8×10^{-6} mol cm^{-2} s^{-1}. Residual liquid fractions show a range of isotopic fractionation ($\delta^{202}Hg'$) from 0‰ at $f_{Hg} = 1$ (starting liquid) to +7.23 ± 0.22‰ at $f_{Hg} = 0.3$. According to Eq. (7), isotopic compositions of residual liquid fractions $\ln R$ are plotted versus $-\ln f_{Hg}$ in Fig. 2, where R represents $(1 + \delta^{202}Hg'/1000)$. This diagram shows a linear relationship, which points out that liquid–vapor evaporation under a 10^{-5} bar vacuum, complies with Rayleigh fractionation behavior. A constant fractionation factor between phases was extracted from the slope $(1 - 1/\alpha)$ using Isoplot® X-Y regression software. The uncertainties of f_{Hg} and $\delta^{202}Hg'$ were taken into account by the software. The liquid–vapor fractionation factor under dynamic conditions is $\alpha_{liq/vap} = 1.0067 \pm 0.0011$ (2SD) for $^{202/198}Hg$. Therefore, at 22 °C and under dynamic conditions, the vapor is enriched in the lighter Hg isotopes by -6.7 ± 1.1‰ for $\delta^{202}Hg'$. This liquid–vapor fractionation factor is signif-

Table 4
Isotopic compositions of instantaneous residual liquid fractions and cumulated condensed vapor fractions under dynamic conditions at 22°C relative to the starting liquid Hg.

Sample	Evaporation time (h)	F	J^a (mol cm^{-2} s^{-1})	n^b	$\delta^{199}Hg'$	2SE	$\delta^{200}Hg'$	2SE	$\delta^{201}Hg'$	2SE	$\delta^{202}Hg'$	2SE	$\Delta^{199}Hg'^c$	2SE	$\Delta^{200}Hg'^c$	2SE	$\Delta^{201}Hg'^c$	2SE
Instantaneous residual liquid fractions																		
A	24	0.31 ± 0.03	3.5×10^{-6}	2	1.71	0.06*	3.60	0.11*	5.34	0.18*	7.23	0.22*	−0.12	0.03*	−0.03	0.06*	−0.09	0.04*
B	14	0.47 ± 0.05	8.3×10^{-6}	2	1.29	0.11	2.72	0.17	4.02	0.28	5.45	0.33	−0.09	0.03*	−0.02	0.06*	−0.08	0.04*
C	24	0.60 ± 0.02	7.1×10^{-6}	10	0.87	0.11	1.87	0.15	2.75	0.19	3.71	0.27	−0.07	0.03*	0.00	0.06*	−0.05	0.04*
D	17	0.78 ± 0.02	1.4×10^{-6}	2	0.24	0.06*	0.56	0.11*	0.87	0.18*	1.14	0.22*	−0.04	0.03*	−0.01	0.06*	0.01	0.04*
E	6	0.91 ± 0.02	2.1×10^{-6}	1	0.12	0.06*	0.28	0.11*	0.41	0.18*	0.56	0.22*	−0.02	0.03*	−0.01	0.06*	−0.01	0.04*
Cumulated condensed vapor fractions																		
A′	24	0.31 ± 0.03		2	−0.85	0.06*	−1.78	0.11*	−2.64	0.18*	−3.56	0.22*	0.05	0.03*	0.01	0.06*	0.03	0.04*
B′	14	0.47 ± 0.05		1	−1.22	0.06*	−2.56	0.11*	−3.79	0.18*	−5.11	0.22*	0.07	0.03*	0.00	0.06*	0.05	0.04*
C′	24	0.60 ± 0.02		2	−1.04	0.06*	−2.18	0.11*	−3.21	0.18*	−4.34	0.22*	0.05	0.03*	0.00	0.06*	0.06	0.04*
D′	17	0.78 ± 0.02		2	−0.81	0.06*	−1.73	0.11*	−2.56	0.18*	−3.44	0.22*	0.05	0.03*	0.00	0.06*	0.03	0.04*
E′	6	0.91 ± 0.02		2	−1.14	0.06*	−2.40	0.11*	−3.53	0.18*	−4.76	0.22*	0.06	0.03*	0.00	0.06*	0.05	0.04*

* 2SE on the average of the n measurements is below the 2SD RM 1 value, 2SD RM 1 value is reported (see Part 2.2).
[a] Net evaporation flux are calculated using approximation that evaporation surface was a half sphere of 1 mm radius and have to take into account as an estimation.
[b] Number of measurements.
[c] $\Delta^{199,200,201}Hg'$ are calculated relative to kinetic MDF process.

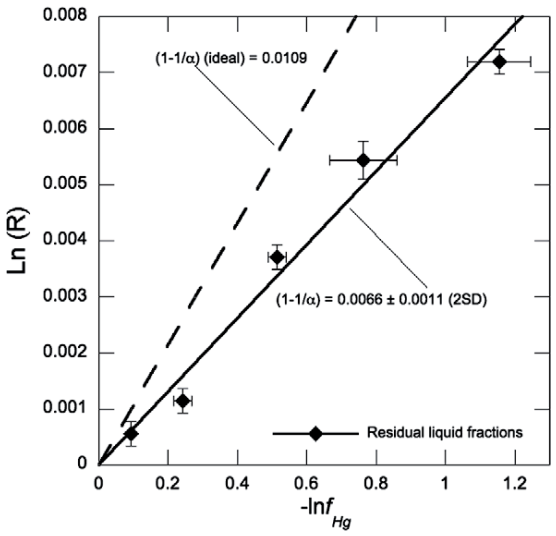


Fig. 2. The Hg isotopic composition of residual liquid fractions evaporated at 22 °C (Table 3) plotted as $\ln R$ against $-\ln f_{Hg}$, where f_{Hg} represent the fraction of Hg remaining in the liquid and R represents $(1 + \delta^{202}Hg'/1000)$. According to Eq. (7), a linear relationship indicates that the evolution of isotopic fractionation follows a Rayleigh distillation behavior with a constant fractionation factor, represented by the slope $(1 - 1/\alpha)$ and calculated using the X–Y Isoplot regression software. The obtained liquid–vapor $\alpha_{202/198}$ of 1.0067 ± 0.0011 (2SD) (black line) is significantly different from the global fractionation factor value ($\alpha_{202/198,\ global} = \alpha_{Eq}\ (202/198)^{0.5} = 1.0109$) (black dashed line) expected in an open system.

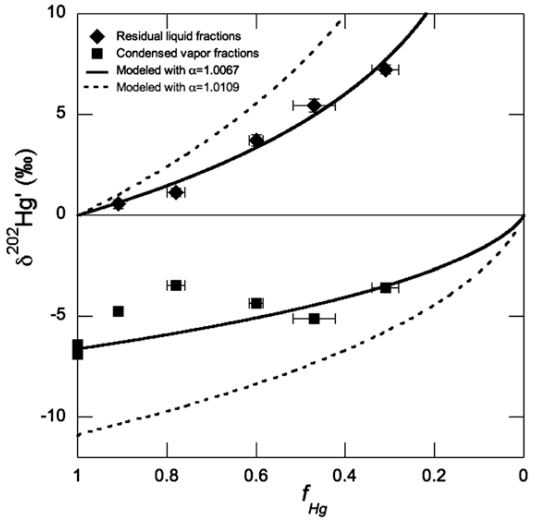


Fig. 3. A common Rayleigh isotope diagram where residual liquid and condensed vapor fractions isotope compositions ($\delta^{202}Hg$') are plotted as a function of the fraction of Hg remaining in the liquid (f_{Hg}) (evaporated at 22°C). Two $f_{Hg} = 1$ condensed vapor fractions display $\delta^{202}Hg' = -6.6 \pm 0.7‰$ (2SD), which fit with modeled evolution of isotopic compositions using Eq. (7) and liquid–vapor $\alpha_{202/198} = 1.0067$ (black line). This confirms the discrepancy with expected $\alpha_{202/198}$, value (1.0109) (gray dashed line).

icantly different from equilibrium evaporation where vapor was enriched only by 0.86‰ in the lighter isotopes. In addition, the value of 1.0067 is statistically not different from the fitted value of 1.0076 ± 0.0017 (2SD) for the historical data (see also Fig. A1).

Fig. 3 illustrates a common Rayleigh diagram where isotopic compositions ($\delta^{202}Hg'$) of residual liquid and evaporated fractions are plotted versus f_{Hg}. In this diagram, isotopic compositions evolution of residual liquid and evaporated fractions are modeled using Eqs. (7) and (9), respectively, with $\alpha = 1.0067$. Two evaporated fractions at 22 °C and $f = 1$ (see Table 5) show an average isotopic composition of $-6.6 \pm 0.7‰$ (2SD) ($\delta^{202}Hg'$). This value represents the isotopic fractionation between the liquid and the vapor and defines a fractionation factor of 1.0066 ± 0.0007 (2SD), which is in good agreement with the value of 1.0067 ± 0.0011 (2SD), determined independently from residual liquid fractions.

A theoretical overall fractionation factor under dynamic conditions can be calculated, using Eq. (6) and the equilibrium fractionation factor of 1.00086 previously determined. This yields a value of $\alpha_{theory} = 1.0109$, which is significantly larger than the two experimental fractionation factors measured in this study (1.0067 ± 0.0011 and 1.0066 ± 0.0007) and the historical experiments (1.0076 ± 0.0017, (2SD)). Figs. 2 and 3 show this discrepancy with modeled isotopic evolution calculated with $\alpha_{theory} = 1.0109$. Similar disagreement between theoretical and experimental α has been observed during evaporation of Mg (e.g. Davis et al., 1990; Wang et al., 2001; Richter et al., 2002; Richter et al., 2007) and Cd (Wombacher et al., 2008).

Fig. 3 illustrates also that the isotopic compositions of vapor condensed fractions ($f_{Hg} = 0.91$ and $f_{Hg} = 0.78$) poorly fit with the modeled Rayleigh curve ($\alpha_{liq/vap} = .0067 \pm 0.0011$), while vapor condensed fractions with $f_{Hg} < 0.78$ are not significantly different from the Rayleigh curve. These two fractions present a heavy isotope enrichment relative to the expected isotopic compositions. Moreover, the complementary residual liquid fractions for $f_{Hg} = 0.91$ and $f_{Hg} = 0.78$ do not show light isotope enrichment. These results suggest that condensation of Hg vapor in the cold trap may not have been quantitative and that the vapor Hg isotopic composition was slightly affected during its way to the cold trap.

The second set of dynamic experiments was done at the 22–100 °C temperature range with a 250 g liquid mercury reservoir at $f_{Hg} \approx 1$, such that the isotopic composition of the liquid mercury reservoir was not measurably modified between each run. Evaporation flux and delta values are listed in Table 5. Delta values for each temperature replicate were homogeneous within analytical error. Here, evaporation fluxes have been calculated using the approximation that the evaporating surface was a disk of 20 cm^2. The evaporation of larger amount of liquid Hg at 22 °C resulted in a 10 times lower Hg flux (mean of 0.35×10^{-6} mol cm^{-2} s^{-1}) than the small evaporating surface experiments, also conducted at 22 °C (mean of 4.5×10^{-6} mol cm^{-2} s^{-1}). The 100 °C experiment induced evaporation fluxes of 2×10^{-6} mol cm^{-2} s^{-1} similar to the small surface evaporation.

Table 5
Isotopic compositions of cumulated condensed vapor fractions under dynamic conditions between 22 and 100 °C relative to the starting liquid Hg.

Sample	T (°C)	Evaporation time (min)	J[a] (mol cm^{-2} s^{-1})	n[b]	δ^{199}Hg′	2SE	δ^{200}Hg′	2SE	δ^{201}Hg′	2SE	δ^{202}Hg′	2SE	Δ^{199}Hg′[c]	2SE	Δ^{200}Hg′[c]	2SE	Δ^{201}Hg′[c]	2SE
T100[e]	100	2	2.1×10^{-6}	2	−0.13	0.06*	−0.39	0.11*	−0.58	0.18*	−0.79	0.22*	0.07	0.03*	0.01	0.06*	0.02	0.04*
T65-1	65	15	2.2×10^{-6}	2	−0.52	0.06*	−1.19	0.11*	−1.73	0.18*	−2.37	0.22*	0.07	0.03*	0.01	0.06*	0.05	0.04*
T65-2	65	15	2.5×10^{-6}	10	−0. 56	0.06*	−1.25	0.11*	−1.84	0.18*	−2.51	0.22*	0.08	0.03*	0.01	0.06*	0.05	0.04*
T65	65				−0.54	0.06*	−1.22	0.11*	−1.79	0.18*	−2.44	0.22*	0.08	0.03*	0.02	0.06*	0.04	0.04*
T50-1	50	30	1.4×10^{-6}	3	−1.04	0.09	−2.13	0.17	−3.16	0.24	−4.25	0.34	0.03	0.06	0.01	0.02	0.03	0.07
T50-2	50	10	0.2×10^{-6}	3	−0.98	0.15	−2.02	0.25	−2.97	0.42	−3.98	0.51	0.03	0.03	0.00	0.02	0.03	0.05
T50-3	50	10	0.3×10^{-6}	3	−1.04	0.10	−2.18	0.19	−3.22	0.27	−4.34	0.38	0.05	0.05	0.01	0.01	0.04	0.06
T50	50				−1.02	0.07	−2.11	0.17	−3.12	0.27	−4.19	0.37	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01
T35-1	35	15	0.3×10^{-6}	3	−1.35	0.07	−2.77	0.18	−4.11	0.29	−5.51	0.39	0.03	0.08	0.01	0.02	0.03	0.04
T35-2	35	15	0.3×10^{-6}	2	−1.31	0.13	−2.69	0.05	−4.01	0.18	−5.34	0.22	0.03	0.03	0.00	0.06	0.01	0.04
T35	35				−1.33	0.06	−2.73	0.11	−4.05	0.15	−5.41	0.24	0.03	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03
T22-A[d]	22	57	0.5×10^{-6}	3	−1.54	0.06*	−3.20	0.11*	−4.77	0.18*	−6.40	0.22*	0.08	0.03*	0.02	0.06*	0.04	0.04*
T22-B[d]	22	60	0.2×10^{-6}	2	−1.67	0.06*	−3.46	0.11*	−5.13	0.18*	−6.89	0.22*	0.07	0.03*	0.02	0.06*	0.06	0.04*
T22	22				−1.60	0.07	−3.33	0.14	−4.95	0.20	−6.65	0.28	0.07	0.01	0.02	0.00	0.05	0.03

* 2SE on the average of the n measurements is below the 2SD RM 1 value, 2SD RM 1 value is reported (see Part 2.2).
[a] Net evaporation flux are calculated using a 20 cm^2 surface.
[b] Number of measurements.
[c] $\Delta^{199,200,201}$Hg′ are calculated relative to kinetic MDF process.
[d] T22-A sample: weight Hg 50 g, surface 3 cm^2; T22-B sample: weight Hg 250 g, surface 20 cm^2.
[e] ^{204}Hg isotope was monitored using a dynamic collection scheme, see Section 2.3.

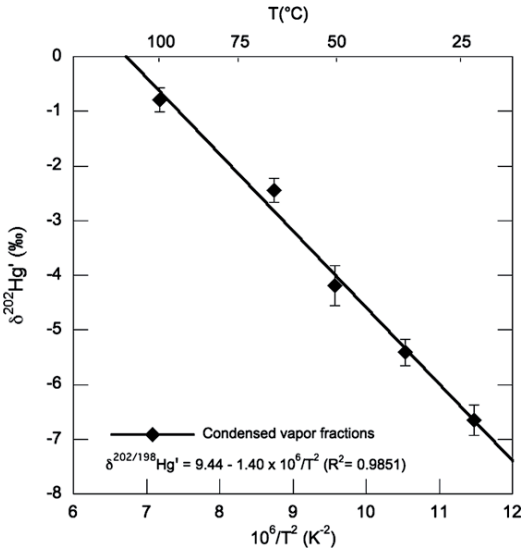


Fig. 4. The Hg isotopic composition of evaporated fractions (dynamic mode) between 22 and 100 °C are plotted against the temperature of evaporation $10^6/T^2$ (K) (Table 4). The linear relationship shows that the Hg isotopic fractionation during dynamic evaporation is strongly dependent on temperature (black line).

Vapor condensed fractions collected during this second set of experiments were also enriched in the lighter Hg isotopes. At 22 °C $\delta^{202}Hg' = -6.65 \pm 0.28‰$ (2SE; $n = 5$), and as the temperature increased, the vapor became increasingly less enriched in the lighter isotopes reaching a $\delta^{202}Hg'$ of $-0.79 \pm 0.22‰$ (2SE; $n = 2$) at 100 °C. Linearized $\delta^{202}Hg'$ are plotted versus $10^6/T^2$ in Fig. 4. Extrapolation of the linear relationship constrains the temperature where isotopic fractionation tends towards zero at ca. 115 °C. Alternatively, such a relationship with temperature could be related to progressive condensation of vapor Hg on its way to the cold trap, like suspected for some experiments conducted at 22 °C. Indeed, Brönsted and Mulliken experiments used a cold surface only 3 cm above the evaporating liquid Hg in order to prevent any loses on the way. Based on their density results, we calculated no significant change in alpha values from 40 to 80 °C. On the other hand, the fact that the isotopic composition of vapor Hg from the majority of our 22 °C experiments are reproducible and fits the evolution curve in a Rayleigh diagram (Fig. 3), along with the very good fit of $\delta^{202}Hg'$ with temperature, suggests that there might be a variation of $\alpha_{liq-vap}$ with the temperature of Hg evaporation in our set of experiments.

3.3. Non-mass-dependent fractionation

Fig. 5 illustrates a Hg three-isotope diagram, on which mass-dependent equilibrium fractionation lines between linearized $\delta^{202}Hg'$ (abscissa) and $\delta^{199}Hg'$, $\delta^{200}Hg'$, $\delta^{201}Hg'$ (ordinates) have been traced and equilibrium evaporation data plotted. No deviation from the equilibrium mass-dependent fractionation line is reported for $\delta^{200}Hg'$, whereas $\delta^{199}Hg'$ and $\delta^{201}Hg'$ yield a small but significant deviation from the mass fractionation line.

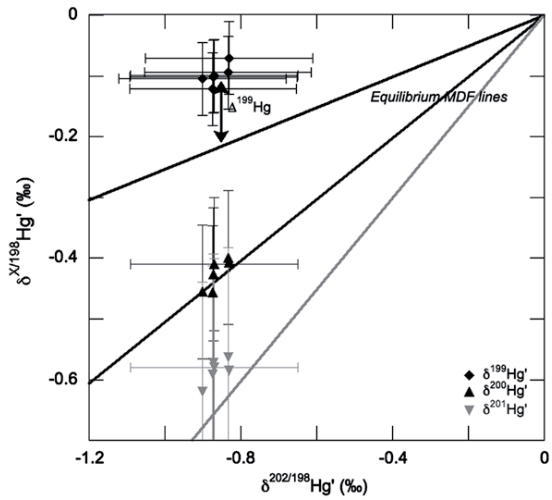


Fig. 5. A three-isotope diagram, where the isotopic composition of saturated Hg vapor from equilibrium evaporation experiments is represented as $\delta^{202}Hg'$ in abscissa against $\delta^{199}Hg'$, $\delta^{200}Hg'$ and $\delta^{201}Hg'$ in ordinates. Equilibrium MDF lines are reported (gray and black lines) for the three delta values. A significant deviation from the MDF lines is observed for ^{199}Hg and ^{201}Hg and may be quantified using $\Delta^{X}Hg'$ ($\Delta^{X}Hg' = \delta^{X}Hg'_{measured} - \beta^{Xvs202}_{Eq/Kin}\delta^{202}Hg'_{measured}$). Average $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$ for 6 independent equilibrium evaporation are, respectively, $0.12 \pm 0.04‰$ (2SD, $n = 6$) and $0.07 \pm 0.03‰$ (2SD, n = 6).

In order to quantify NMF, the resulting measurements should be treated as if mass dependent. Quantification of non-mass-dependent fractionation, e.g. $\Delta^{X}Hg'$ (‰) (see Fig. 5) is defined as the difference between the measured $\delta^{X}Hg'$ and the value of $\delta^{X}Hg'$ if fractionation was entirely mass dependent (kinetic or equilibrium). Expression of these capital delta values (Hulston and Thode, 1965; Young and Galy, 2004; Blum and Bergquist, 2007) for isotopes 199, 200 and 201 are given below:

$$\Delta^{199}Hg' = \delta^{199}Hg'_{measured} - \beta^{199vs202}_{Eq/Kin}\delta^{202}Hg'_{measured}$$

$$\Delta^{200}Hg' = \delta^{200}Hg'_{measured} - \beta^{200vs202}_{Eq/Kin}\delta^{202}Hg'_{measured}$$

$$\Delta^{201}Hg' = \delta^{201}Hg'_{measured} - \beta^{201vs202}_{Eq/Kin}\delta^{202}Hg'_{measured} \quad (17)$$

The β values used (equilibrium or kinetic) are given in Table 2. The analytical uncertainties on $\Delta^{199}Hg'$, $\Delta^{200}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$ (0.03‰, 0.06‰ and 0.04‰, respectively, 2SD), were determined from long-term liquid Hg° reference material analysis as described in Section 2.2. This supports the fact that $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$ measured here are significant (tenth of a permil) but much smaller than values reported for some natural samples such as fish tissues (few permil; Bergquist and Blum, 2007).

In order to verify that the observed deviations of odd Hg isotope ratios from the equilibrium MDF lines are not analytical artifacts, we investigated potential interferences. Neither $^{199}Hg^+$ nor $^{201}Hg^+$ have isobaric interferences from other stable isotopes, yet both have potential molecular interferences from $^{159}Tb^{40}Ar^+$, $^{183}W^{16}O^+$, $^{181}Ta^{18}O^+$, $^{185}Re^{14}N^+$, $^{198}Hg^1H^+$, $^{198}Pt^1H^+$, and

$^{161}Dy^{40}Ar^+$, $^{185}Re^{16}O^+$, $^{187}Os^{14}N^+$ $^{200}Hg^1H^+$, respectively. Signal intensities for Tb, Dy, W, Re, Os, Pt isotopes were monitored during sample and bracketing standard analysis and found to be insignificant (<0.0005 V). Since $SnCl_2$ rather than $NaBH_4$ is used for on-line Hg(II) reduction to Hg(0), no volatile metal hydrides are produced during cold vapor generation. Detailed $^{199}Hg^+$ and $^{201}Hg^+$ peak scans were made in both low and high mass resolution modes of the Neptune MC-ICP-MS in order to verify unexpected molecular interferences, but no evidence was observed of peak shoulders or deviations from flat peak tops. The reduction efficiency of the CV system was verified to be >99.5% efficient by analyzing the gas–liquid separator waste line for any remaining Hg(II). Finally $^{120}Sn^+$ was monitored regularly during sessions to monitor CV membrane failure and found to be <4 mV at all times, ruling out further exotic interferences such as $^{119}Sn^{40}Ar^{40}Ar^+$ as well as mass-dependent matrix effects on instrumental mass bias. Based on these tests, the absence of odd-isotope anomalies in the liquid Hg starting material, and the identical sample preparation and ensuing analysis matrix (Hg(II) in 5% HNO_3), we conclude that the observed odd-isotope anomalies in Fig. 5 are real and are a component of the equilibrium isotope effect. At this point a final, testable, criteria of quality can be postulated: if evaporation of liquid Hg results in an excess of the ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes in the vapor, then automatically the residual liquid should develop a deficit of the ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes.

Then, equilibrium evaporation experiments present $\Delta^{199}Hg'$ from +0.10‰ to +0.14‰ and $\Delta^{201}Hg'$ from +0.04‰ to +0.08‰ whereas $\Delta^{200}Hg'$ from −0.02 to +0.03‰ for each evaporation sample (Table 2). Isotopic fractionation measured as $\delta^{199}Hg'$ and $\delta^{201}Hg'$ indicates an excess of the two odd isotopes in the vapor phase ($\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg' > 0$) compared to MDF, whereas no isotopic anomalies were found for the ^{200}Hg isotope. The average $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$ of saturated vapor relative to the liquid are 0.12 ± 0.03‰ (2SD, $n = 6$) and 0.07 ± 0.04‰, (2SD, $n = 6$), respectively.

Dynamic evaporation experiments conducted at 22 °C also present NMF (see Table 4). Again condensed vapor have $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg' > 0$‰, (from 0.08‰ to 0.05‰ and from 0.06‰ to 0.03‰, respectively), indicating an excess of the two odd isotopes in the vapor phase compared to mass-dependent equilibrium isotope fractionation. The residual liquid Hg fractions have $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg' < 0$‰, (from −0.12‰ to −0.02‰ and from −0.09‰ to −0.01‰, respectively), indicating a deficit in the odd isotopes. The above outlined quality criteria is therefore met with our dynamic experiments: counter anomalies are measured in the Hg vapor and its relative residual liquid Hg. Fig. 6 illustrates the evolution of $\Delta^{199}Hg'$ with decreasing f_{Hg} for residual liquid and evaporated fractions. Residual liquid fractions display a gradual increase in the (negative) magnitude of $\Delta^{199}Hg'$ with increasing f_{Hg}, suggesting that the more evaporation takes place, the larger the anomaly is. Despite the significantly positive $\Delta^{199}Hg'$ anomalies of the vapor phase (Fig. 6), the $\Delta^{199}Hg'$ values do not provide a pronounced trend with f_{Hg}. The set of $\Delta^{199}Hg'$ values for the dynamic experimental data can be modeled with Rayleigh isotope fractionation equations:

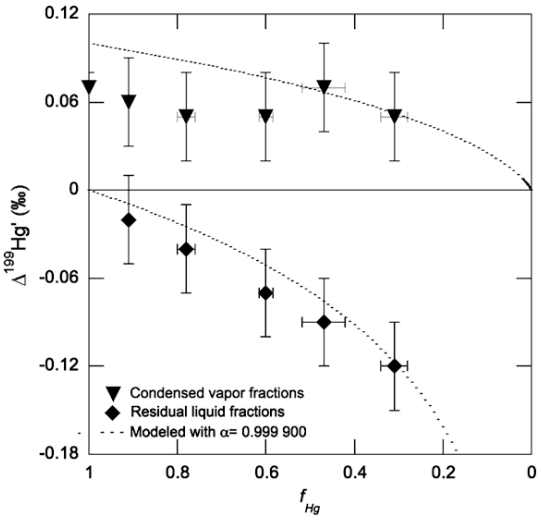


Fig. 6. A Rayleigh diagram reporting the evolution of $\Delta^{199}Hg'$ with the residual liquid fraction f_{Hg} for the dynamic evaporation experiments done at 22 °C. Residual liquid fractions display increasing anomalies with the ongoing evaporation. A Rayleigh fractionation behavior is modeled according to Eq. (7) with a liquid–vapor fractionation factor of $0.999\ 900 \pm 0.000\ 025$ (2SD) (gray dashed line). This value also fit the measured ^{201}Hg isotope anomalies.

$$\Delta^{199}Hg'_{res.liq} = 1000\left(f^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} - 1\right), \quad \Delta^{199}Hg'_{vap} = 1000\left(\frac{1-f^{\frac{1}{\alpha}}}{1-f} - 1\right) \tag{18}$$

A fitted Rayleigh fractionation factor between liquid and vapor of $0.999\ 900 \pm 0.000\ 025$ (2SD) for both $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$ was obtained using the same procedure as described Section 3.2.

The variable temperature experiments present limited NMF (see Table 4) in the ranges of $\Delta^{199}Hg'$ of +0.02‰ to +0.07‰, but do not show a temperature dependency as observed for $\delta^{202}Hg'$ (Fig. 4). The ^{204}Hg isotope was monitored using a dynamic collection scheme (see Section 2.2) for sample T100 (Table 2 and Fig. 7). Calculation of $\Delta^{204}Hg'$ did not reveal isotopic anomalies.

4. DISCUSSION

In the following, evaporation and isotope fractionation processes are discussed to explain isotopic fractionation reported during equilibrium and dynamic evaporation experiments of liquid mercury. In the first part, we will discuss the extent of MDF using the $\delta^{202}Hg'$ and in the second part the NMF using the odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes.

4.1. Liquid–vapor isotope fractionation factors

Under equilibrium conditions, evaporation and condensation fluxes are equal and no physical kinetic isotopic fractionation should occur between liquid and vapor (Dauphas and Rouxel, 2006). Indeed, equilibrium may be reached in a

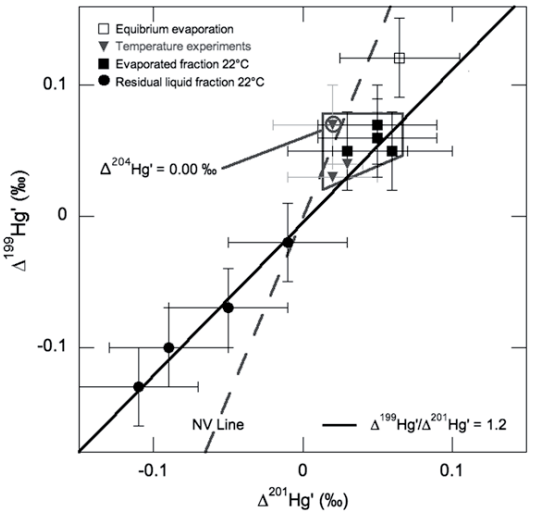


Fig. 7. Isotopic anomalies $\Delta^{199}Hg'$ versus $\Delta^{201}Hg'$ diagram into which data obtained for equilibrium and dynamic evaporation experiments were reported. Nuclear volume fractionation line (gray dashed line) using a slope of 2.47 (see text) is reported. Coordinates point (0;0) represents in this diagram MDF process. The compositions of residual liquid fractions from dynamic evaporation define a straight line with a slope $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg' = 1.2 \pm 0.4$ (2SD, X-Y isoplot regression) (Black line) (one outsider data point was rejected from calculations, see Table 4). Condensed vapor fractions are scattered between nuclear volume fractionation line and the residual liquid fractions NMF line. One vapor data point (circled) falling on the nuclear volume line was measured for its $\delta^{204}Hg$ value and did not revealed ^{204}Hg isotopic anomaly relative to MDF ($\Delta^{204}Hg' = 0‰$).

closed liquid–vapor system after continual exchange between the two Hg phases so that the evaporation–condensation reaction rapidly goes back and forth and total Hg $J_{evap.} = J_{cond.}$ (net evaporation = 0). The coherence of our results from many independent experiments suggests that chemical equilibrium was achieved ($P_i = P_{sat}$), but that an isotopic fractionation ($\alpha^{Eq}_{liq-vap} = 1.000\ 86 \pm 0.000\ 22$ on $^{202/198}Hg$) between the liquid and vapor was measured. Although Richter (2004) proposed that such a situation may result from a slight difference in the saturated vapor pressure from one isotope to another, a major question in the understanding of isotopic fractionation during evaporation–condensation processes is how does a system reach equilibrium from its initial conditions? When the vapor pressure is building up above liquid Hg, the first Hg fractions to evaporate must be affected by nearly pure kinetic fractionation ($\delta^{202}Hg$ of the vapor $\sim -10.1‰$ relative to the liquid). Approaching the saturated vapor pressure, condensation of vapor Hg^0 starts to progressively attain the situation where $J_{evap.} = J_{cond.}$ at equilibrium. In order to bring back the isotopic composition of the vapor from $-10‰$ towards $-0.86‰$ (as measured here at equilibrium), $(J_1/J_2)_{evap.}$ must be different from $(J_1/J_2)_{cond.}$ (see Eq. (5)) until total fluxes $J_{evap.} = J_{cond.}$. At this point, $(J_1/J_2)_{evap.} = (J_1/J_2)_{cond.}$ otherwise the isotopic composition of the vapor will continuously evolve and never reach an "equilibrium" value.

In an open system like the one represented by the dynamic evaporation under vacuum, one can imagine that the evaporation–condensation reaction operates within a thin layer at the liquid–vapor interface and that Hg° vapor can escape and condense further away, sampling the isotopic composition of vapor within the interface layer as proposed to explain Cd isotope fractionation during evaporation (Wombacher et al., 2004). The apparent overall isotopic fractionation during evaporation will then depend on the evaporation–condensation fluxes for all isotopes between the liquid and the vapor within the interface layer ($J_{evap.}$ and $J_{cond.}$), and the flux of vapor Hg escaping from the layer (J_{escape}), the latter will regulate the $J_{evap.}$ and $J_{cond.}$ equilibrium (Fig. 8). A pure kinetic fractionation

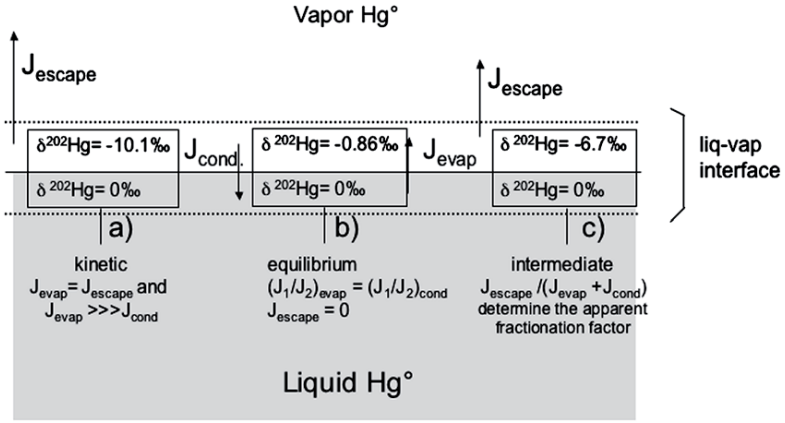


Fig. 8. Scheme of the conceptual model relating evaporation ($J_{evap.}$) condensation ($J_{cond.}$) and escape (J_{escape}) fluxes to liquid–vapor isotopic fractionation at the liquid–vapor interface layer. Conditions changing fluxes relationship will control the apparent liquid–vapor fractionation factor. Evaporation will proceed with $J_{evap.}$ only so that the first vapor produced will be strictly affected by kinetic fractionation (a). The system will move towards equilibrium for which evaporation and back condensation fluxes will be equal because no Hg escapes from the system (b). Our dynamic evaporation experiments are represented by an intermediate situation (c) where the apparent liquid–vapor fractionation factor will depend on an equilibrium between $J_{evap.}$, $J_{cond.}$ and J_{escape}.

would then be recorded when (J_{escape}) >> ($J_{evap.}$ and $J_{cond.}$), a free evaporation situation, whereas equilibrium conditions will be reached when (J_{escape}) << ($J_{evap.}$ and $J_{cond.}$), in other words when (J_{escape}) = 0, a closed system. In this conceptual system, the (J_{escape})/($J_{evap.} + J_{cond.}$) ratio will determine the apparent isotopic fractionation during evaporation. Indeed, the liquid–vapor isotopic fractionation factor under dynamic evaporation measured in this study, as well as in historical studies, is smaller than the theoretically expected value for pure kinetic. This situation is also abundantly reported in the literature (e.g. Davis et al., 1990; Wang et al., 2001; Richter et al., 2002, 2007; Dauphas et al. 2004). For example, Wombacher et al. (2004) undertook a moderate temperature (180 °C) evaporation of molten Cd under vacuum for which liquid–vapor fractionation factor was 40–50% smaller than the theoretical expected value (Wombacher et al., 2008) similar to what was reported by Richter et al. (2002) for high temperature Mg evaporation. We report here, a fractionation factor 40–50% smaller than the expected value calculated from Eq. (7): $\alpha^{total}_{202/198} = \alpha^{Eq}_{202/198}\sqrt{\frac{m_{202}}{m_{198}}} = 1.00086 \times \sqrt{\frac{201.970632}{197.96676}} = 1.0109$.

In our various kinetic experiments at 22 °C, the net evaporation flux J is highly variable according to the amount of starting liquid Hg. Small droplets evaporated at a flux varying between 1.4×10^{-6} and 8.3×10^{-6} mol cm^{-2} s^{-1} (Table 4), whereas lower fluxes of 0.2–0.5 $\times 10^{-6}$ mol cm^{-2} s^{-1} were recorded for larger amounts of liquids having 20 and 3 cm^2 of surface to evaporate, respectively (Table 5). Finding a similar liquid–vapor fractionation factor of 1.0067 for all the experiments at 22 °C, we suggest that both (J_{escape})/($J_{evap.}$) and J_1/J_2 at evaporation and condensation at the liquid–vapor interface are equal and constant at 22 °C, independently of the absolute fluxes values. This also indicates that the liquid mercury reservoir was well mixed during the evaporation process (Wang et al., 2001). This instantaneous homogenization prevented evaporation from diffusion-controlled process (Ozawa and Nagahara, 2001), which would lead to an isotopic stratification of the liquid surface (Wombacher et al., 2004).

Experiments conducted at higher temperature show that the isotopic fractionation of Hg during evaporation is smaller and that there is a strong relationship with the temperature (Fig. 4). The saturated vapor pressure is a power function of temperature such that the partial pressure above the liquid should also have increased with temperature. However, Hg vapor probably never reached the saturated pressure in the whole assembly because of the cold trap. Furthermore, the net evaporation flux increased with temperature (Table 5), an inverse situation from the one predicted by Eq. (2) in a system reaching equilibrium. This suggests that conditions changed within the interface layer, such as the (J_{escape})/($J_{evap.}$) ratio. Raising the temperature of the system certainly affects the kinetics of phase transformations so that equilibrium is more rapidly reached in the liquid–vapor interface layer. Because Hg extracted from the layer by J_{escape} reflects the isotopic composition of the vapor within the layer, this would explain why the apparent liquid–vapor isotopic fractionation changes with temperature.

4.2. Evaporation processes and non-mass-dependent fractionations

We report here that vapor above the liquid Hg sampled at chemical equilibrium between 0 and 22 °C (equivalent to saturated vapor) is isotopically fractionated relative to liquid. In this work, is reported a significant fractionation ($\alpha_{Eq} = 1.000\ 86 \pm 0.000\ 05$) between Hg° vapor in equilibrium with infinite liquid Hg reservoir. Isotopic fractionation is not mass dependent, at least for the odd 199 and 201 Hg isotopes.

In order to potentially discriminate nuclear volume fractionation from magnetic isotope effect as a cause of NMF, the ratio of anomalies $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ are of interest. Indeed, in a plot $\Delta^{199}Hg'$ versus $\Delta^{201}Hg'$, where $\Delta^{199}Hg' = 0$ and $\Delta^{201}Hg' = 0$ coordinates represent MDF, we can define a nuclear volume fractionation line according to fractionation laws and β values described in Section 2.4 and listed in Table 2, leading to a slope of 2.47 based on the Hahn et al. (1979) $\langle r^2 \rangle$ values (Fig. 7). Given the sensitivity of this slope to $\langle r^2 \rangle$ values, caution should be taken in attributing an exact slope value. Recent work by Bergquist and Blum (2007) on inorganic Hg(II) and methyl-Hg photoreduction revealed a different evolution of 199 and 201 Hg isotope anomalies. In a $\Delta^{199}Hg'$ versus $\Delta^{201}Hg'$ diagram Hg(II) and MeHg photoreduction define slopes of 1.00 and 1.36 (±0.02, 2SE), respectively. Based on the photochemical nature of their experiments, likely involving Hg radical intermediates, Bergquist and Blum (2007) suggested the MIE to be the responsible non-mass-dependent isotope fractionation mechanism. Ghosh et al. (2008) recently suggested that the MIE induces a $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ slope of 0.90 defined by the ratio of the respective ^{199}Hg and ^{201}Hg nuclear magnetic moments of +0.5029 and −0.5602 μ_B. However, no theoretical framework exists for prediction of MIE that would justify such an educated guess.

The average $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$ for equilibrium evaporation experiments plotted in Fig. 7 is similar to the nuclear volume fractionation line within the analytical uncertainty ($\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg' = 2.0 \pm 0.6$; 2SE, $n = 6$). Since the magnetic isotope effect is a kinetic phenomena (Buchachenko, 2001; Bergquist and Blum, 2007), we suggest therefore that Hg isotope fractionation between liquid Hg and vapor Hg under equilibrium conditions is caused by nuclear volume fractionation in addition to mass fractionation.

Theoretical work by Bigeleisen (1996) and Schauble (2007) indicates that nuclear volume fractionation can occur if and only if the electronic configuration between reactants and products is modified. In our case, equilibrium evaporation involves a priori no distinction between the electronic configuration of liquid metallic mercury (Hg^0: [Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2) and monoatomic elemental mercury vapor (Hg^0: [Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2). However, in metallic bonding valence electrons in the 6s orbital are shared and one can straightforwardly rationalize that the odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes with their small nuclear volume, and high nuclear charge density tend to share their valence electrons less than the ^{198}Hg, ^{200}Hg and ^{202}Hg isotopes. Consequently, ^{199}Hg and ^{201}Hg have weaker metallic bonds and

thus a higher vapor pressure, which will tend to enrich them in the vapor, in accordance with our observations.

Dynamic evaporations conducted at 22 °C also showed NMF. $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$ follow Rayleigh behavior (Fig. 6) with a common fractionation factor of 0.999 900 ± 0.000 025 (2SD). As the evaporation takes place, the residual liquid fractions are depleted in ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes relative to MDF and the $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ ratios (Fig. 7) are close to unity (1.2 ± 0.4 (2SD)), significantly different from the slope of 2.47 involved in nuclear volume fractionation but in the range of the estimated relationship for magnetic isotope effects. However, according to the theory, the absence of known Hg radical intermediates in liquid Hg evaporation would preclude any magnetic isotope effect. Our experimental results suggest that either magnetic isotope effects may take place without radical chemistry or that another unknown process may lead to NMF of odd Hg isotopes resulting in a $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ relationship of ca. 1.

Isotopic anomalies measured in vapor condensed fractions collected at 22 °C from the small liquid Hg droplet and vapor condensed fractions collected between 22 and 100 °C from the large liquid mercury reservoir are also plotted in Fig. 7 and show a scattering between the nuclear volume fractionation line and the residual liquid fractions NMF line. These anomalies are very small and, according to their relatively large uncertainties, do not discriminate potential NMF processes. In any case, the fact that negative anomalies in the residual liquid fractions are balanced by positive anomalies in the condensed vapor strongly supports that NMF occurred during liquid Hg dynamic evaporation.

5. CONCLUSION

Liquid mercury evaporation experiments, under equilibrium and dynamic conditions, led to significant isotopic fractionation governed by mass-dependent and non-mass-dependent fractionation processes.

Mercury vapor sampled at chemical equilibrium with Hg liquid at various temperatures from 0 to 22 °C were fractionated from the starting liquid for six independent experiments (vapor $\delta^{202}Hg' = 0.86 \pm 0.22‰$). This correspond to a constant liquid–vapor fractionation factor ($\alpha_{202/198}$) between liquid and vapor of 1.000 86 ± 0.000 22 (2SD, $n = 6$) for this temperature range.

The 22 °C dynamic evaporations experiments displayed a Rayleigh distillation behavior with liquid–vapor $\alpha_{202/198} = 1.0067 \pm 0.0011$ (2SD) calculated from both residual and condensed vapor fractions. Our results confirm historical data set (1920s) from Brönsted, Mulliken and coworkers on mercury isotopes separation using evaporation experiments, for which recalculated $\delta^{202}Hg'$ showed a liquid–vapor $\alpha_{202/198}$ of 1.0076 ± 0.0017 (2SD). Our experimental liquid–vapor $\alpha_{202/198}$ is 40% lower than the total expected $\alpha_{202/198}$ value ($\alpha_{Eq}\alpha_{Kin} = 1.0109$) in open system, a situation widely reported in the literature. A conceptual evaporation model including back condensation within a thin layer at the liquid–vapor interface was used to explain this discrepancy. In such model, the isotopic fractionation measured for the condensed vapor represents the isotopic composition of the vapor within the layer. The $\delta^{202}Hg'$ of condensed vapor fractions in the 22–100 °C range experiments showed a negative linear relationship with $10^6/T^2$, explained by increasing the kinetic of equilibrium reactions within the layer with the increase in temperature.

Evaporation experiments also resulted in non-mass-dependent fractionation of odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes, expressed as $\Delta^{199}Hg'$ and $\Delta^{201}Hg'$, the deviation in ‰ from the mass fractionation relationship with even isotopes. Liquid–vapor equilibrium yielded $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ relationship of 2.0 ± 0.6 (2SE, $n = 6$), similar to the ratio predicted for nuclear field shift effects ($\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg \approx 2.47$). Dynamic evaporation experiments led to negative anomalies in the residual liquid fraction that are balanced by positive anomalies in condensed vapor. The $\Delta^{199}Hg'/\Delta^{201}Hg'$ measured in the residual liquid for the 22 °C dynamic evaporation experiments is similar to unity (1.2 ± 0.4, 2SD), which suggest that magnetic isotope effect may have occurred without radical chemistry or an unknown NMF process on odd isotopes operated during liquid mercury evaporation.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Christian France-Lanord and Caroline Guilmette (CRPG-stable isotopes lab) for evaporation assistance, Luc Marin and Jitka Lhomme (CRPG-chemistry lab) for their technical support and Remy Freydier for analytical assistance on the LMTG Neptune. Two anonymous reviewers, Edwin Schauble and the associated editor James Farquhar are thanked for their constructive comments. CRPG contribution N°1990.

APPENDIX A

Table A1. Summary of historical experimental data on Hg^0(liq) evaporation and condensation by Brönsted, and Harkins and coworkers (REFS). Original experimental codes are given, as well as new codes (exp#, column 1) that are referred to in the main text. Original data are shown in bold type face; recalculated parameters are shown in plain type face. *Abbreviations:* T, temperature; V, volume; f, fraction; evap., evaporate, res., residue; $d(\rho)$, change in density in ppm.

Exp#	Original exp#	Publication	Description	T (°C)	Liquid Hg starting material	Cut[d]	Efficiency %	Starting V(A) (cm^3)	f (A)	$1-f$ (B)	Evap. (A) (cm^3)	Res. (B) (cm^3)	$d(\rho)$ in B (ppm)	$d(\rho)$ in A (ppm)	Relative $d(\rho)$ in B	relative $d(\rho)$ in A	δ^{202}Hg. res.	δ^{202}Hg evap.
0			Starting Hg(liq)														0.00	
1		Brönsted'20	Evaporation		0		75[a]	**40**	0.86	0.14	5.7	34.3	**−20**		0.999980		1.16	−6.97
2		Brönsted'20	Evaporation		0		75[a]	**40**	0.25	0.75	30.0	10.0		**31**		1.000031	10.50	−3.50
3	**1**	Mulliken'22	Evaporation	**40**	0	**1.03**	**93**	**40**	0.97	0.03	1.2	38.8	**−29**		0.999971		0.22	−7.42
4	**2**	Mulliken'22	Evaporation	**40**	0	**2.22**	**93**	**40**	0.45	0.55	22.0	18.0	**−20**	**18**	0.999980	1.000018	6.03	−4.94
5	**3**	Mulliken'22	Evaporation	**85**	0	**1.57**	**83**	**40**	0.64	0.36	14.5	25.5	**−20**	**9**	0.999980	1.000009	3.40	−5.97
6	**4**	Mulliken'22	Sequential evaporation	**85**	0	**2.0**	**80**	**40**	0.50	0.50	20.0	20.0					5.24	−5.24
7	**4**		Sequential evaporation	**85**	Exp#6	**2.0**	**80**	**20**	0.50	0.50	10.0	10.0					−0.03	−10.44
8	**4**		Sequential evaporation	**85**	Exp#7	**2.0**	**80**	**10**	0.50	0.50	5.0	5.0					−5.26	−15.62
9	**4**		Sequential evaporation	**85**	Exp#8	**2.0**[b]	**80**	**5**	0.50	0.50	2.5	2.5	**−64**		0.999936		−10.47	−20.78
10	**5**	Mulliken'22	Sequential evaporation		0	**22.5**[c]	**80**	**40**	0.04	0.96	38.2	1.8		**69**		1.000069	23.73	−1.10
11	**6**	Mulliken'22	Full distillation		0	14.2	**6**	**85**	0.07	0.93	79.0	6.0	**−1.5**	**3.5**	0.999999	1.000004	−0.02	−9.64
12	**7**	Mulliken'22	Full distillation		0	**11.9**	**10**	**85**	0.08	0.92	77.9	7.1		**5.0**		1.000005	−4.85	−14.42
13	**8**	Mulliken'22	Full distillation		0	**14.2**	**10**	**85**	0.07	0.93	79.0	6.0	**−1.5**		0.999999		−9.66	−19.18
14	**8**	Mulliken'22	Full distillation		0	**13.0**	**10**	**85**	0.08	0.92	78.5	6.5		**7.2**		1.000007	21.88	−1.02
Brönsted'21 Table 1																		
15	**R1**	Brönsted'21	Evaporation		0			**2704**	0.76	0.24	**642**	**2062**			**0.999977**		2.04	−6.56
16	**R2**	Brönsted'21	Evaporation		0			2062	0.59	0.41	**461.0**	**1601**				**1.000016**	3.96	−5.74
17	**R3**	Brönsted'21	Evaporation		0			1603	0.47	0.53	**320.0**	**1283**					5.63	−5.08
18	**R4**	Brönsted'21	Evaporation		0			1273	0.38	0.62	**243.0**	**1030**				**1.000024**	7.30	−4.49
19	**R5**	Brönsted'21	Evaporation		0			1026	0.29	0.71	**235.0**	**791**					9.30	−3.85
20	**R6**	Brönsted'21	Evaporation		0			787	0.22	0.78	**202.0**	**585**				**1.000034**	11.60	−3.20
21	**R7**	Brönsted'21	Evaporation		0			583	0.18	0.82	**94.0**	**489**					12.97	−2.86
22	**R8**	Brönsted'21	Evaporation		0			497	0.14	0.86	**115.0**	**382**				**1.000053**	14.85	−2.44
23	**R9**	Brönsted'21	Evaporation		0			373	0.10	0.90	**105.0**	**268**					17.56	−1.93
24	**R10**	Brönsted'21	Evaporation		0			267	0.07	0.93	**82.0**	**185**					20.41	−1.50
25	**R11**	Brönsted'21	Evaporation		0			185	0.06	0.94	**35.0**	**150**					22.02	−1.29
26	**R12**	Brönsted'21	Evaporation		0			150	0.05	0.95	**22.0**	**128**				**1.000079**	23.24	−1.16
27	**R13**	Brönsted'21	Evaporation		0			129	0.02	0.98	**87.0**	**42**					31.87	−0.50
28	**R14**	Brönsted'21	Evaporation		0			41.8	0.00	1.00	**31.5**	**10.3**				**1.000134**	42.85	−0.16
29	**R15**	Brönsted'21	Evaporation		0			10.3	0.00	1.00	**4.8**	**5.5**				**1.000153**	47.79	−0.10
30	**R16**	Brönsted'21	Evaporation		0			5.5	0.00	1.00	**4.4**	**1.1**					60.57	−0.02
31	**R17**	Brönsted'21	Evaporation		0			1	0.00	1.00	**0.5**	**0.5**					66.89	−0.01

32	**R18**	Brönsted'21	Evaporation	0	0.5	0.00	1.00	**0.3**	**0.2**			**1.000230**	74.28	−0.01
33	**R1D1**	Brönsted'21 R1D1	Condensate	Evaporation	exp#29	2062	0.59	0.41	**461.0**	**1601**		**0.999989**	3.96	−3.71
34	**R12D1**	Brönsted'21 R12D1	Condensate	Evaporation	R27	129	0.02	0.98	**87.0**	**42**		**1.000060**	31.87	22.73
35	**R13D1**	Brönsted'21 R13D1	Condensate	evaporation	R28	41.8	0.00	1.00	**31.5**	**10.3**		**1.000090**	42.85	31.70
Brönsted'21 Table 2														
36	**D1R1 and D2**	Brönsted'21		Sequential evaporation	C36	626	0.754	0.246	**154**	**472**		**0.999953**	**0.999979**	−4.45	−13.05
37	**D2R1 and D3**	Brönsted'21		Sequential evaporation	C37	151	0.669	0.331	**50**	**101**		**0.999933**	**0.999961**	−10.05	−19.10
38	**D3R1 and D4**	Brönsted'21		Sequential evaporation	C38	49	0.724	0.276	**13.5**	**36**		**0.999911**	**0.999941**	−16.71	−25.37
39	**D4R1 and D5**	Brönsted'21		Sequential evaporation	C39	13.3	0.752	0.248	**3.3**	**10**		**0.999881**	**0.999914**	−23.27	−31.72

[a]An efficiency of 75% for Brönsted and von Hevesy's (1920) data was assumed by Mulliken and Harkins (1922).
[b]Four successive cuts[d] of 2 give a total cut of 16.
[c]Mulliken and Harkins cite an approximate cut of 20–25. We used the average of 22.5 in our fitting and simulation procedures.
[d]The cut of an experiment is defined as the residual Hg(liq) volume over the starting Hg(liq) volume, $V(0)/V(B)$ (Mulliken and Harkins, 1922).

REFERENCES

Angeli I. (2004) A consistent set of nuclear rms charge radii: properties of the radius surface R (N, Z). *Atom. Data Nucl. Data Tables* **87**, 185–206.

Bergquist B. A. and Blum J. D. (2007) Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **318**, 417–420.

Bigeleisen J. (1949) The relative reaction velocities of isotopic molecules. *J. Chem. Phys.* **17**, 675–678.

Bigeleisen J. (1996) Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy elements. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3676–3680.

Biswas A., Blum J. D. and Bergquist B. A. (2008) Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. *Environ. Sci. Tech.* **404**, 129–138.

Blum J. D. and Bergquist B. A. (2007) Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 353–359.

Brönsted J. N. and von Hevesy G. (1920) The separation of the isotopes of mercury. *Nature* **106**, 144.

Brönsted J. N. and von Hevesy G. (1921) Uber die Trennung der Isotopen des Quecksilbers. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* **99**, 189–206.

Buchachenko A. L., Galimov E. M. and Ershov V. V. (1976) Isotopic enrichment induced by magnetic-interactions in chemical-reactions. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **228**, 379–382.

Buchachenko A. L. (1995) MIE versus CIE – comparative analysis of magnetic and classical isotope effects. *Chem. Rev.* **95**, 2507–2528.

Buchachenko A. L. (2000) Recent advances in spin chemistry. *Pure Appl. Chem.* **72**, 2243–2258.

Buchachenko A. L. (2001) Magnetic isotope effect: nuclear spin control of chemical reactions. *J. Phys. Chem. A* **105**, 9995–10011.

Buchachenko A. L., Kouznetsov D. A. and Shishkov A. V. (2004) Spin biochemistry: magnetic isotope effect in the reaction of creatine kinase with CH_3HgCl. *J. Phys. Chem. A* **108**, 707–710.

Buchachenko A. L., Ivanov V. L., Roznyatovskii V. A., Artamkina G. A., Vorob'ev A. K. and Ustynyuk Y. A. (2007) Magnetic isotope effect for mercury nuclei in photolysis of bis(*p*-trifluoromethylbenzyl)mercury. *Doklady Phys. Chem.* **413**, 39–41.

Dauphas N., Janney P. E., Mendybaev R. A., Wadhwa M., Richter F. M., Davis A. M., van Zuilen M., Hines R. and Foley C. N. (2004) Chromatographic separation and multicollection-ICPMS analysis of iron. Investigating mass-dependent and -independent isotope effects. *Anal. Chem.* **76**, 5855–5863.

Dauphas N. and Rouxel O. (2006) Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrom. Rev.* **25**, 515–550.

Davis A. M., Hashimoto A., Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1990) Isotope mass fractionation during evaporation of $MgSiO_4$. *Nature* **347**, 655–658.

Epov V. N., Rodriguez-Gonzalez P., Sonke J. E., Tessier E., Amouroux D., Bourgoin L. M. and Donard O. F. X. (2008) Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS. *Anal. Chem.* **80**, 3530–3538.

Foucher D. and Hintelmann H. (2006) High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **384**, 1470–1478.

Goldstein S. L., Deines P., Oelkers E. H., Rudnick R. L. and Walter L. M. (2003) Standards for publication of isotope ratio and chemical data in Chemical Geology. *Chem. Geol.* **202**, 1–4.

Ghosh S., Xu Y. F., Humayun M. and Odom L. (2008) Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **9**.

Hahn A. A., Miller J. P., Powers R. J., Zehnder A., Rushton A. M., Welsh R. E., Kunselman A. R., Roberson P. and Walter H. K. (1979) An experimental study of muonic X-Ray transitions in mercury isotopes. *Nuclear Physics* **A314**, 361–386.

Hintelmann H. and Lu S. Y. (2003) High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* **128**, 635–639.

Hoefs J. (1987) *Stable Isotope Geochemistry*, third ed. Springer-Verlag, Berlin, 241 pp.

Hulston J. R. and Thode H. G. (1965) Variations in the S33, S34, and S36 contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *J. Geophys. Res.* **70**, 3475–3484.

Jackson T. A., Muir D. C. G. and Warwick F. V. (2004) Historical variations in the stable isotope composition of mercury in arctic lake sediments. *Environ. Sci. Tech.* **38**, 2813–2821.

Jackson T. A., Whittle D. M., Evans M. S. and Muir D. C. G. (2008) Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems. *Appl. Geochem.* **23**, 547–571.

Jackson T. A., Whittle D. M., Evans M. S. and Muir D. C. G. (2006) Mass-independent fractionation of Hg isotopes by biological processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, A284–A284.

Klaue, B., Kesler, S. E. and Blum, J. D. (2000). Investigation of the natural fractionation of stable mercury isotopes by ICPMS. In *International Conference on Heavy Metals in the Environment*. Ann Arbor, MI, USA.

Kritee K., Blum J. D., Johnson M. W., Bergquist B. A. and Barkay T. (2007) Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms. *Environ. Sci. Tech.* **41**, 1889–1895.

Lauretta D. S., Klaue B., Blum J. D. and Buseck P. R. (2001) Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2807–2818.

Lohman K., Seigneur C., Gustin M. and Lindberg S. (2008) Sensitivity of the global atmospheric cycle of mercury to emissions. *Appl. Geochem.* **23**, 454–466.

Mulliken R. S. and Harkins W. D. (1922) The separation of isotopes. Theory of resolution of isotopic mixtures by diffusion and similar processes. Experimental separation of mercury by evaporation in a vacuum. *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 37–65.

Nriagu J. and Becker C. (2003) Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Sci. Tot. Environ.* **304**, 3–12.

Ozawa K. and Nagahara H. (2001) Chemical and isotopic fractionations by evaporation and their cosmochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2171–2199.

Pacyna E. G., Pacyna J. M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S. and Panasiuk D. (2006) Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Sci. Tot. Environ.* **370**, 147–156.

Pyle D. M. and Mather T. A. (2003) The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmos. Environ.* **37**, 5115–5124.

Richter F. M. (2004) Timescales determining the degree of kinetic isotope fractionation by evaporation and condensation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4971–4992.

Richter F. M., Davis A. M., Ebel D. S. and Hashimoto A. (2002) Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 521–540.

Richter F. M., Janney P. E., Mendybaev R. A., Davis A. M. and Wadhwa M. (2007) Elemental and isotopic fractionation of Type BCAI-like liquids by evaporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5544–5564.

Schauble E. A. (2004) Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Miner. Geochem.* **55**, 65–111.

Schauble E. A. (2007) Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2170–2189.

Selin, N. E., Jacob, D. J., Park, R. J., Yantosca, R. M., Strode, S., Jaegle, L. and Jaffe, D. (2007) Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: global constraints from observations. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **112**.

Smith C. N., Kesler S. E., Klaue B. and Blum J. D. (2005) Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology* **33**, 825–828.

Smith C. N., Kesler S. E., Blum J. D. and Rytuba J. J. (2008) Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.* **269**, 399–407.

Sonke J. E., Zambardi T. and Toutain J. P. (2008) Indirect gold trap-MC-ICP-MS coupling for Hg stable isotope analysis using a syringe injection interface. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **23**, 569–573.

Turro N. J. and Kraeutler B. (1978) Magnetic isotope and magnetic field-effects on chemical-reactions – sunlight and soap for efficient separation of C-13 and C-12. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7432–7434.

Turro N. J. (1993) Influence of nuclear spin on chemical, reactions: magnetic isotope and magnetic field effects (A Review). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **80**, 609–621.

Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562–581.

Wang J. H., Davis A. M., Clayton R. N., Mayeda T. K. and Hashimoto A. (2001) Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO–MgO–SiO_2–CaO–Al_2O_3–TiO_2 rare earth element melt system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 479–494.

Weast R. C. (1999) *Handbook of Physics and Chemistry*. The Chemical Rubber Co., Cleveland.

Wombacher F., Rehkamper M. and Mezger K. (2004) Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2349–2357.

Wombacher F., Rehkamper M., Mezger K., Bischoff A. and Münker C. (2008) Cadmium isotope cosmochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 646–667.

Xie Q. L., Lu S. Y., Evans D., Dillon P. and Hintelmann H. (2005) High precision Hg isotope analysis of environmental samples using gold trap-MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 515–522.

Young E. D. and Galy A. (2004) The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. *Rev. Miner. Geochem.* **55**, 197–230.

Young E. D., Galy A. and Nagahara H. (2002) Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1095–1104.

Yu Y., Hewins R. H., Alexander C. M. O. and Wang J. (2003) Experimental study of evaporation and isotopic mass fraction-

ation of potassium in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 773–786.

Zambardi T., Sonke J. E., Toutain J-P., Sortino F. and Shinohara H. (2008) Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth Planet. Sci. Lett.* **277**, 236–243.

Zheng W., Foucher D. and Hintelmann H. (2007) Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 1097–1104.

Associate editor: James Farquhar

Mercury isotope fractionation during abiotic reduction by the hydroxysulfate green rust 2

Nicolas Estrade (1,2) *, Jean Carignan (1), Frédéric Jorand (3) and Olivier F.X. Donard (2)

(1) Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, Nancy Université, CNRS UPR 2300, BP 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France.

(2) Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environennement et les Matériaux, Laboratoire de Chimie-Analytique Bio-Inorganique et Environnement, Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS UMR 5254, HELIOPARC, 64053 Pau, France.

(3) Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, Nancy Université, LCPME UMR 7564 CNRS–Nancy-Université, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France.

*To whom correspondence should be addressed. e-mail: nestrade@crpg.cnrs-nancy.fr. Tel: +33 559407759

Key words: Mercury isotopic fractionation, abiotic reduction, green rust, mass dependent fractionation

Abstract

Hg(II) reduction isotope fractionation was investigated by using the abiotic Fe^{II}-Fe^{III} hydroxysalt green rust 2 (GR2), under anoxic conditions. Hg(II) was introduced to various green rust concentrations and fast reduction rates were observed for all experiments. The decreasing of remaining Hg(II) with time did not present regular rate of reduction. Transmission electronic microscopy measurements performed on GR2 after the reaction revealed mineral transformation (goethite and magnetite) and Hg^0 trapped onto the solid phase. These findings identified sub-sequent reactions in the reactor and suggest that Hg^0 is not easily evacuated from the system when solid suspension is present, even when bubbling. Isotope compositions of most Hg(II) fractions in the solution along the experiments presented enrichments in heavy isotopes compared to the starting material as the reaction proceeded, suggesting mass-dependent isotope fractionation. Some experiments reduced most of the initial Hg(II), which sometimes yielded an isotopic composition enriched in the lighter isotopes. This was attributed to a contribution of the Hg^0 produced and remaining in the suspension. Combined observations suggested that the $^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^\circ}$ has a minimum value of 1.0011. Abiotic reduction by green rusts display $^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^\circ}$ in the range of others mercury reduction processes (1.0005-1.002) documented.

Introduction

The global biogeochemical mercury (Hg) cycle is currently not well constrains because of many uncertainties regarding sources and sinks as well as secondary emission processes (Lindberg et al., 2007; Selin, 2009; Gustin and Jaffe, 2010). Mercury is one of those isotope systems that shows mass dependent (MDF) and mass independent fractionation (MIF). Some source-reservoirs and key reactions controlling the Hg biogeochemical cycle throughout its transport into the environment were specifically studied for documenting isotopic compositions and fractionations. This allowed to built a framework for Hg isotope geochemistry and thus discriminate sources, trace and apportion their contributions in various environmental reservoirs (e.g. Bergquist and Blum, 2007; Foucher and Hintelmann, 2009, Carignan et al., 2009; Estrade et al., 2010a; Feng et al. 2010; Senn et al., 2010; Sherman et al., 2010).

A lot of work still remains, specifically on the fractionation factors that govern isotope fractionation during chemical reactions affecting Hg speciation and reactivity. At the present state of the art, about fifteen laboratory experimental studies have been conducted on relevant reactions and have shown mercury isotopes fractionation in the environment. Because of its key role in the biogeochemical cycle, the Hg(II) reduction reaction in Hg^0 has mostly been studied. Hg(II) reduction occurs in a wide range of environmental reservoirs such as soils, water or sediments. The reaction occurs in light or dark environments, under oxic or anoxic conditions and can be promoted by biotic or abiotic agents (Gabriel and Williamson, 2004; Fitzgerald et al., 2007). Photoreduction of Hg(II) in water in the presence of dissolved organic matter (Bergquist and Blum, 2007; Zheng and Hintelmann, 2009) involves relatively small magnitude of mass dependent fractionation factors between the Hg(II) in solution and the Hg^0 produced ($1.0006 \leq {}^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^\circ} \leq 1.0012$). In dark conditions, the fractionation factor has been found to increase significantly ($1.0013 \leq {}^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^\circ} \leq 1.0020$). Furthermore,

photoreduction of Hg(II) was characterized by MIF in both works and displayed a large range of fractionation factors on the odd isotopes depending on the conditions ($1.001 \leq {}^{\Delta 199Hg}\alpha_{Hg(II)/Hg^{\circ}} \leq 1.006$). Reduction of Hg(II) in water was also conducted by using chemical reagents. Yang and Sturgeon (2008) reported a ${}^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^{\circ}}$ of 1.0005 for $SnCl_2$ and $NaBH_4$ reduction, with no significant MIF. Zheng and Hintelmann, (2010) found a ${}^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^{\circ}}$ of ~ 1.0016 for $SnCl_2$ reduction, here with significant MIF. Hg(II) reduction by four different bacterial strains promotes mass dependent processes with a limited range of fractionation factor ($1.0010 \leq {}^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^{\circ}} \leq 1.0021$, Kritee et al., 2007, 2008). Since many reducing agents and conditions lead to Hg(II) reduction in the environment, experimental works remain necessary to document fractionation factors related to other specific reactions.

This work reports the mercury isotope fractionation during Hg(II) abiotic reduction by a mixed Fe^{II}-Fe^{III} hydroxysalt green rust (GR). The GR is constituted of Fe^{II}-Fe^{III} hydroxide sheets separated by interlayer of anions and water molecules balancing the cation layer charge. GR is unstable under oxic conditions and thus found in transitional oxic and anoxic environments like hydromorphic soils (Trolard et al., 1997 ; Génin et al., 1998), ground water (Christiansen et al., 2009) or corroded iron based materials in marine environments or drinking water pipes (Refait et al., 2006). The name "fougerite" (IMA 2003-057) was attributed to this mineral (Trolard, 2006). The GR is considered as major actor in biogeochemical cycle (Herbillon, 2006; Borch et al., 2010), particularly for research on polluted soil and water remediation processes because of its high reactivity towards oxidized organic (nitroaromatics, chloride derived,…) or metallic compounds (Hg^{II}, Se^{VI}, Cr^{VI},…) (Myneni et al., 1997; Erbs et al., 1999; Loyaux-Lawniczak et al., 2000; Refait et al., 2000; O'Loughlin et al., 2003; Elsner et al., 2004).

Materials and Methods

Hydroxysulfate Green Rust Synthesis and Characterisation. The hydroxysulfate green rust 2 ($Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}SO_4 \bullet 8H_2O$) (GR2) was synthesized by coprecipitation according to Gehin et al. (2002). Briefly, a mixture of ferrous sulphate heptahydrate $FeSO_4 \bullet 7H_2O$ and dehydrated ferric sulphate $Fe_2(SO_4)_3$ were dissolved in 100 mL of purified water (MilliQ+/MilliRO, Millipore, Billerica, MA) in a 200 mL flask with a $[Fe^{II}]/[Fe^{III}]$ ratio of 3 and $[Fe^{II}]+[Fe^{III}]$ = 0.2 M and 100 mL of NaOH 0.3 M were then added to the solution under magnetic stirring. After few seconds, the flask was sheltered from the air to avoid any oxidation. The GR2 was recovered by centrifugation (10 min 5,000 × *g*) and subsequently washed three times with filtered-sterilized and oxygen-free purified water (the water was previously boiled and cooled by bubbling with high purity N_2 through butyl rubber stopper). For the last wash, the GR2 was resuspended in a saline solution (3 mmol L^{-1} $FeSO_4 \bullet 7H_2O$) to get 31.2 $g.L^{-1}$ (i.e. 4 10^{-2} $mol.L^{-1}$) in final concentration for S1 – S5 experiments or in water for S0 and S6 experiments. The pH of the suspension was 6.9 ± 0.1. Aliquot of this suspension was dispatched in several flasks in order to get GR2 concentrations in the range 0.01 $mmol.L^{-1}$ to 3.27 mmol L^{-1} (Table 1). To prevent any dissolution of GR2 in water, dilutions were done in a solution of $FeSO_4 \bullet 7H_2O$ at 3 $mmol.L^{-1}$ for experiments S2, S3, S4 and S5 and 0.8 $mmol.L^{-1}$ for experiments B1 - B4. A solution of 3 $mmol.L^{-1}$ $FeSO_4 \bullet 7H_2O$ was done and used as a GR2-free control (experiments S0, Table 1). The concentration of GR2 ($Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}SO_4 \bullet 8H_2O$) was estimated from the measurement of Fe^{II} and Fe^{tot} (Fe^{II} and Fe^{III} from the solid and aqueous phase) and by subtracting the contribution of $FeSO_4$ to Fe^{II} measurements.

The Fe^{II} and Fe^{tot} were measured according to Fadrus and Maly (1975) and by standard methods (APHA et al., 2004). Fe^{tot} was extracted by 6 $mol.L^{-1}$ HCl (final concentration). Aqueous Fe^{II} was measured on the filtered sample (0.2 μm porosity, Millex-GP SLGP,

Milipore, Billerica, MA) before acid extraction and under anaerobic atmosphere (Anoxic chamber, COY Laboratory Product. Inc., Grass Lake, MI).

The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electronic microscopy (TEM). Briefly, the suspension was filtered under N_2 atmosphere, then the wet paste was spread out on a glass plate and coated with glycerol to prevent oxidation. The XRD data were collected with a D8 Bruker diffractometer, equipped with a monochromator and position-sensitive detector. The X-ray source was a Co anode (λ = 0.17902 nm). The diffractograms were recorded in the 3-64 2θ range, with a 0.0359° step size and a collecting time of 3 sec per point (Fig. 1a). For TEM observation, one drop of the suspension was laid on an amorphous carbon-coated grid and the sample was loaded into the microscope (Philips CM20/STEM).

The GR2 observed by TEM displayed crystal length from 0,2 μm up to 4 μm and exhibits a typical hexagonal geometry (Fig. 1b). The composition of these crystals (70%, 5% and 25% of O, S and Fe respectively) is characteristic of sulfated GR2 (Fig. 1c), electron diffraction (not shown) and XRD indicate d_{hkl} parameters specific of the GR2 (Fig. 1a).

Mercury Reduction by Green Rust: Experimental Setup. At initial time, Hg was introduced into the 100 mL glass reactor as Hg(II) using the standard reference material NIST 3133 at 9.95 ± 0.02 $mg.g^{-1}$ in 10% HNO_3 (v/v). A 0.1 mL aliquot of the Hg solution was added to the 50 mL of GR2 solution to reach ~ 19.9 $ng.mL^{-1}$ Hg into the reactor as initial concentration for each set of experiment. Mercury was added to various GR2 concentrations ranging from 0.01 to 3.27 $mmol.L^{-1}$ to spread the mercury-reduced fraction percentage (see Table 1 and discussion below). In order to monitor the evolution of the reaction and related isotopic variations, Hg(II) fractions were collected along with the time of the reaction (from 120 to 1800 seconds for experiments S0 to S6 or 120 to 3600 seconds for experiments B1 to B4). One mL of solution was withdrawn with a 1 mL disposable syringe, then filtered through

a 0.45 μm size pore filter and injected directly into 1 mL concentrated HNO_3 (69%, w/v, PROLABO®) in order to oxidize GR2 and thus stop the Hg(II) reduction reaction. Syringe and filter were further rinsed twice with 1mL purified water (18 MΩ). Six mL of purified water were finally added to the sub-sample to reach 10 % (v/v) HNO_3 concentration prior to Hg concentrations and isotopic analyses.

The reduction reaction of Hg(II) with GR2 leads to the formation of gaseous Hg^0 in the liquid. In order to outgas Hg^0, two methods were used. The first one (experiments S0 to S6) consisted in a mechanical agitation of the solution using a shaking apparatus. During all the reaction the reactor was continuously shaken and Hg^0 was removed from the liquid but not evacuated from the reactor. The second method (experiments B1 to B4) is based on a Hg free gas bubbling into the reactor to removed dissolved gases from water. Argon gas was introduced into the reactor via a syringe needle dipped into the solution. Ar bubble size was controlled and adjusted using a flow meter, and a second syringe needle was introduced through the septum to evacuate Ar (and Hg) gas avoiding any contact with ambient air.

Mercury Concentrations and Isotopic Analyses. Mercury concentrations in the GR2 solution aliquots were determined using cold vapour atomic absorption spectrometry (CV-AAS) at CRPG. Blank procedures were performed on GR2 aliquot (without Hg(II) added) using the same sampling procedure as describe above, including bubbling argon in purified water during 1 hour before sampling procedure. None of these two blank procedures revealed any Hg contamination (below the detection limit: 0.5 $ng.ml^{-1}$). Isotopic compositions of the Hg(II) fractions were measured using stannous chloride cold vapour generation coupled to a Neptune MC-ICP-MS (Thermo Scientific) at the Laboratoire des Mécanismes et Transfert en Géologie (LMTG, Toulouse, France) as described in Estrade et al., (2010b). Hg(II) was introduced in solution using the sample-standard bracketing technique and the isotopic

composition was reported as $\delta^{202}Hg(‰) = (\frac{^{202/198}Hg_{sample}}{^{202/198}Hg_{NIST3133}} - 1) \times 1000$ (Blum and Bergquist, 2007).

Samples and reference material were adjusted at 5 ng mL^{-1} into a 10% (v/v) HNO_3 matrix solution. At the time of the study (2006-2007), the reference material UM-Almaden was not available and the reference material CRPG-RL24H presented in Estrade et al. (2010b) was used. The external reproducibility of the method was ± 0.24 ‰ (2SD, n= 14) on the $\delta^{202}Hg$. In order to asses any effect due to the iron rich matrix during cold vapour generation or into the plasma, 1 mL of a concentrated GR2 sample (3.16 mmol.L^{-1}) was filtered and oxidized as described above and spiked with the NIST 3133 to reach 50 ng.mL^{-1} into 10 mL. This solution was then analysed against the NIST 3133 in 10% HNO_3 (v/v) matrix. Results do not show any deviation of the isotopic composition and are presented in Estrade et al. (2010b).

169 **Results and discussion**

170 **Reduction of Hg(II) to Hg^0 by Green Rust.** The reduction of Hg(II) by GR2 was
171 investigated by reacting 100 nmol.L^{-1} of Hg(II) with 0.01 mmol.L^{-1} to 1.3 mmol.L^{-1} of GR2 in
172 a continuously shaking mode (exp S0 to S6) and then with 0.88 mmol.L^{-1} to 3.27 mmol.L^{-1}
173 GR2 in a continuously bubbling mode (exp B1 to B4). Data on degassing methods, pH, Fe
174 and GR2 concentrations are summarized in Table 1 and Hg(II) concentrations are reported in
175 Table SI-S1.

176 Hg(II) was first injected into a solution of $FeSO_4 \bullet 7H_2O$ at 3 mmol.L^{-1} (exp S0, no GR2).
177 After 120 seconds, ~ 90% (f_{Hg}=0.89) of the initial mercury remained in solution and no further
178 evolution of the Hg(II) with the time was observed (Figure SI-S1a). Then, Hg(II) was injected
179 into a 0.01 mmol.L^{-1} GR2 solution in water containing only 0.04 mmol.L^{-1} Fe(II) (exp S1:
180 $FeSO_4$ was not added in the aqueous phase). After 120 seconds, the fraction of Hg(II)
181 remaining in solution was ~ 80% (f_{Hg}=0.79) (Figure SI-S1a). With increasing the quantity of
182 GR2 in suspension to 0.05 and 0.06 mmol.L^{-1} (exp S2 and S3) containing 3 mmol.L^{-1} $FeSO_4$
183 in solution, the Hg(II) fraction remaining was also 80% (f_{Hg}=0.79 and 0.80 respectively) after
184 120 seconds (Figure SI-S1b). At 0.5 mmol.L^{-1} GR2, the Hg(II) fraction remaining after 120
185 seconds decreased down to 40% (f_{Hg}=0.38 and 0.41) for exp S4 and S5 respectively (Figure
186 SI-S1c). For a 1.3 mmol.L^{-1} GR2 (exp S6) solution, the Hg(II) fraction remaining after 120
187 seconds reached 0.3% (f_{Hg}=0.003) (Figure SI-S1e).

188 These results showed that GR2 is the reducing agent of Hg(II) and suggested that the
189 reduction by GR2 proceeded almost instantaneously after the introduction of Hg(II). The fast
190 rate of reduction observed in these experiments has previously been documented by
191 O'Loughlin et al. (2003). These authors reported a reduction of 98.7% of the initial Hg(II)
192 after injection of Hg(II) at 400 μmol.L^{-1} to 6.4 mmol.L^{-1} of GR2, after 30 min. Here, we report
193 the reduction of up to 100% of Hg(II) by similar range of GR2 concentrations within 2 min.

The following aliquots through time of the experiment, showed a much lower decrease of remaining Hg(II) than the one observed for the first 120 seconds (exp S2 - S5). The evolution of Hg(II) with time does not suggest a classical kinetic of reduction (Figure SI-S1b,c). Experiments S2 to S5 present a decreasing trend of Hg(II) concentrations with time which do not fit an exponential decay as observed for other Hg(II) reduction by abiotic materials (e.g. Wiatrowski et al., 2009). Furthermore, erratic increases in Hg(II) concentration are not compatible with a smooth and regular Hg(II) reduction by GR2. Considering the Fe(II) concentrations in solution after reduction (exp S2 to S6), and according to reaction [1], GR2 was partially oxidized (1 mmol.L^{-1} of Fe(II) oxidized, see Table 1) by HNO_3 introduced at 2mmol.L^{-1} at initial time along with Hg(II).

$$Fe^{II}_4Fe^{III}_2OH_{12}SO_4(s) + 1/4NO_3^- + 3/2\ OH^- = SO_4^{2-} + 1/4NH_4^+ + 2Fe_3O_4(s) + 6H_2O \qquad [1]$$

The pseudo-first order rate constant (k_{obs}) derived from nitrate reduction by GR2 was ~ 0.2 $\times 10^{-5}$ s^{-1} from Hansen *et al.* (1996) under a pH of 8.1. The pH of the solution, in the present study, decreases from 6.9 to ~ 3. It is thus expected that just after mercury injection, GR2 reduces Hg(II) in solution and undergoes oxidation by HNO_3 due to the acidic pH conditions and according to equation [1]. Oxidation of GR2 will certainly result in the formation of new solid phases. TEM measurements were performed on the concentrated GR2 sample S1 (1.3 mmol.L^{-1}) in which ~ 80% of the initial Hg(II) was reduced in less than 120 seconds. No GR2 was observed at the end of the experiment, but at least three crystalline phases were observed (Fig. SI-S2). The electron diffraction pattern yielded the same d_{hkl} as magnetite (Fe_3O_4) platelet (Fig. SI-S2a), goethite (α-FeOOH) needle shape phase (Fig. SI-S2b), and hematite (α-Fe_2O_3) granular phase (Fig. SI-S2c). All those iron oxi-hydroxides are possible oxidation products of GR2 (Hansen et al., 1996; Hansen, 2001). Amongst GR2 oxidation by-products observed, magnetite is a mixed-valence iron oxide that contains both Fe(II) and Fe(III) and that has recently been documented to reduced Hg(II) in Hg^0 (Wiatrowski et al., 2009). TEM

images also revealed the presence of elemental Hg droplets associated with the granular phase (Figure 2a). The environment of these droplets is rich in Hg, O, Fe and sulfur (Figure 2b) suggesting that this phase corresponds to Hg^0 liquid droplets. After few minutes of electron radiations, the droplet collapsed and disappeared. This strongly supports the hypothesis that liquid Hg^0 droplets were trapped by the granular phase of GR2. These observations suggest a non-total efficiency of the shaking method to remove Hg^0 from the solution, which may be trapped onto the granular phase. Subsequently, these Hg^0 droplets can be withdrawn from the solution during the sub-sampling of the Hg(II) and get oxidized by dilution in concentrated nitric acid (see materials and methods). The sub-sampling of Hg^0 droplets may readily explain the erratic Hg concentrations with time observed for many experiments.

In order to better removed Hg^0 produced by the reduction and trapped onto the solid phase, a second set of experiments was conducted using argon bubbling method to outgas Hg^0 from the solution (exp B1 to B4). The evolution of Hg(II) concentrations remaining in solution with time for exp B1 and B2 (0.88 and 1.08 $mmol.L^{-1}$ GR2) are presented in Figure SI-S2d. 120 seconds after injection, a strong decrease in concentrations (f_{Hg}= 0.50 and 0.59 respectively for exp B1 and B2) is observed as reported in the case of shaking experiments. For the next 1200 seconds, a slower decrease in concentration than the one observed for the first 120 seconds (f_{Hg} fall down to 0.35 and 0.43 respectively for exp B1 and B2) occurred, as reported for the shaking experiments. Experiments B1 and B2 display a smooth distribution of Hg(II) through time and the absence of erratic increase of Hg(II) concentrations is attributed to the outgassing bubbling method.

Experiments B3 and B4 (and 1.42 and 3.27 $mmol.L^{-1}$ GR2) present f_{Hg}= 0.008 and 0.006 respectively, 120 seconds after Hg(II) injection. Evolution of the concentrations through time shows no significant increasing or decreasing trend but rather display an erratic distribution suggesting, here again, the sampling of Hg^0 droplets adsorbed onto the solid phase although

Ar bubbling was used. The drastic decrease in concentration observed in exp B3 and B4 is attributable to the Hg(II) reduction by the GR2 as for exp S6.

For this second set of experiment, GR2 concentrations of 0.88 and 1.08 mmol.L^{-1}, (B1 and B2 respectively) reduced a lower amount of Hg(II) (~ 50%) than shaking experiments with 0.5 mmol.L^{-1} GR2 (exp S4 and S5: ~ 60% Hg(II) reduced). However, increasing GR2 concentrations to 1.4 and 3.2 mmol.L^{-1} (exp B3 and B4) resulted in only 0.6% of Hg(II) remaining in solution, only 120 seconds after injection (against 0.3% for exp S6 see above) which indicates also less reduction than shaking experiments for the same quantity of GR2 in solution. Nevertheless, the magnitudes of reduction for these two sets of experiments (bubbling versus shaking experiments) are similar. The use of two different preparations of initial GR2 and two different techniques to outgas Hg^0, likely explains the small difference in reduction efficiency.

To conclude this part, the reaction mechanism observed in these experiments did not allow to observe a direct and only reduction of the Hg(II) by the GR2. Subsequent and intermediate reactions were certainly involved: 1) the oxidation of GR2 resulted in by-products, themselves able to reduce Hg(II) remaining in solution (e.g. magnetite) (exp S2 - S6, B1 and B2); 2) the trapping of liquid Hg^0 droplets observed onto the solid phase in solution may have led to an overestimation of the Hg(II) remaining in solution (all experiments).

Mercury Isotope Fractionation During Green Rust Reduction. Only selected Hg(II) aliquot were analysed for their isotopic composition and are presented in Table SI-S2. Considering the whole dataset, Hg(II) fractions remaining in solution after the reduction yielded a range of isotopic ratios and displayed mass dependent fractionation as presented in a $\delta^{202}Hg$ versus $\delta^{201}Hg$ diagram (Fig. SI-S3). Isotopic compositions measured in these experiments may originate from several processes such as Hg(II) reduction by green rust and subsequent Hg(II) reduction as well as Hg^0 trapped onto the mineral phase. Nevertheless, it

appears that all these processes lead to mass dependent fractionation. In the following, isotopic composition of Hg(II) fractions remaining in solution will be described using $\delta^{202}Hg$ values relative to the starting material (NIST 3133). Except for samples from experiments S6, B3 and B4, for which the initial Hg(II) was almost entirely reduced and evacuated from the solution, all the measured $\delta^{202}Hg$ values are positive. This suggests that the reduction of Hg(II) by GR2 lead to Hg^0 depleted in heavy mercury, similar to reduction reactions induced by other reducing agents (Kritee et al., 2007; 2008; Yang and Sturgeon, 2008; Zheng and Hintelmann, 2010). Samples from experiments S6, B3 and B4 yielded a larger range of $\delta^{202}Hg$ values, both positive and negative. This is surprising because one would expect highly positive $\delta^{202}Hg$ values of residual Hg when >99% of the initial Hg(II) was reduced. Negative $\delta^{202}Hg$ values certainly characterize the reduction product Hg^0. It was shown above that not all Hg^0 was evacuated from the solution as we observed Hg^0 droplets adsorbed on solution particles (Fig. 2). These may have been sampled along with residual Hg(II) and readily explain the low and negative $\delta^{202}Hg$ values measured for experiment S6, B3 and B4 samples. These Hg^0 droplets may have formed all along the reduction experiment and integrated the composition of the reaction product over a certain time. A minimum $\delta^{202}Hg$ value measured would suggest a maximum of Hg^0 contribution to the sample. Therefore, a $\delta^{202}Hg$ value of -1.14‰ (Tab. SI-S2) would indicate a minimum fractionation between Hg(II) and Hg^0 during the reduction reaction of the B4 experiment. Samples from the other experiments (S2 to S5) were plotted in Rayleigh diagrams in order to see if the measured isotopic composition would fit a distillation effect with a fractionation factor α of ca. 1.00114 between Hg(II) and Hg^0 (Fig. SI-S4). For all the experiments, all the data do not align along the evolution curve corresponding to $\alpha = 1.00114$ but rather fall between curves corresponding to α of 1.0013 and 1.0005. According to the Rayleigh fractionation equation ($R/R_i = f^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)}$), with R and R_i,

293 respectively the isotopic ratios during the reaction and at initial time (Hoefs, 1987), the
294 overall fractionation process is characterized by a constant fractionation factor between the
295 initial Hg(II) and the Hg^0 produced ($\alpha^{202}_{Hg(II)/Hg^\circ}$). Figure 3b presents $ln(R/R_i)$ versus $-lnf_{Hg}$,
296 where (R/R_i) is represented by $(1+\delta^{202}Hg/1000)$. In such a diagram, $\alpha^{202}_{Hg(II)/Hg^\circ}$ can be
297 extracted from the slope of the linear relationship. Calculation of the slope using Isoplot® X-Y
298 regression software led to a global $\alpha^{202}_{Hg(II)/Hg^\circ}$ of 1.000 94 ± 0.000 44 (2SD, n= 20 excluding
299 S6, B3 and B4 experiments). $\alpha^{202}_{Hg(II)/Hg^\circ}$ display a large uncertainty associated to a weak
300 determination coefficient (r^2=0.56 for the relationship $ln(R/R_i)$ vs $-lnf_{Hg}$). The fractionation
301 factor calculated from the slope in the diagram of Fig. 3b is certainly only "apparent" and do
302 not represent the real $\alpha^{202}_{Hg(II)/Hg^\circ}$ of the reduction reaction. All these observations suggest that
303 many samples may have contained small contributions of Hg^0 droplets so that the measured
304 isotopic composition yielded lower $\delta^{202}Hg$ values than that of residual Hg(II) of our
305 experiments.

306 **Environmental implications.** This work reports a very rapid Hg(II) reduction rate by GR2.
307 This confirms that GR2 can be an effective reducing agents for mercury in anoxic/suboxic
308 environments. Experimental settings used in this work consisted in introducing Hg(II) with
309 HNO_3 in order to be able to sample a large range of Hg(II) fractions remaining in solution.
310 The transformation of GR2 into oxidation products such as magnetite and others mineral
311 phases indicated that subsequent reactions may play a significant role in the fate of residual
312 Hg(II) and Hg^0 produced. Hg(II) can undergo subsequent reduction and Hg^0 produced may
313 adsorbed onto the minerals formed by the oxidation of GR2. Our experiments can thus be
314 compared to a simple, but nevertheless realistic, environmental medium where several
315 reactions such as reduction and adsorption may take place simultaneously or continuously.
316 The isotope fractionation processes observed during these reactions are all mass dependent.
317 The isotopic composition of Hg(II) fractions remaining in solution of most experiments

showed an enrichment in the heavier isotopes suggesting fractionation factor ($^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^0}$) of 1.0013. This value is considered minimum because we suspect that some Hg^0 with negative $\delta^{202}Hg$ may have been present in our samples. The fractionation factor determined here has an intermediate value compared to fractionation factors reported in the literature for reduction with organic matter, chemical or bacterial assemblages or photoreduction of Hg(II). For example, the maximum fractionation factor for reduction (bacterial reduction) was found to be around 1.002 for the $^{202/198}\alpha_{Hg(II)/Hg^0}$ (Kritee et al. 2007; 2008). Compared to other processes that show large fractionation factor (e.g. evaporation; Estrade et al., 2009), reduction will imply large Hg mass dependent isotope fractionation only if large amount of Hg is reduced within a given reservoir. In terrestrial environments, Hg(II) to Hg^0 reduction is a reaction that will increase the mobility of mercury (Borch et al., 2010; Gabriel and Williamson, 2004). However, estimations of the amount and the importance of Hg(II) reduction in environmental reservoirs such as sediments and soils, combined to the relatively small related fractionation factors, will not result in significant isotope fractionation of the $^{202/198}Hg$ ratio relative to the starting Hg stock. This suggests that Hg in soils may keep its original isotopic composition, opening the possibility of isotope source tracing of polluted areas.

Acknowledgments We would like to thank Jeroen Sonke and Remy Freydier for analytical assistance on the LMTG Neptune. Luc Marin and Jitka Lhomme (CRPG-SARM) for their technical support and Asfaw Zegeye for the GR2 synthesis. This is the CRPG contribution XXXX.

Supporting Information Available Additional data, tables, method descriptions and discussion are provided in supporting information. This material is available free of charge via the internet at http://pubs.acs.org.

342 **Litterature cited**

343 APHA, WWA and WEF. In *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*,
344 20th ed.; Clersceri, L.S.; Greenberg, A. E.; Eatol, A. D. Eds.; Am. Public Health
345 Association, Am. Water Works Association, Water Environ. Fed.; Washington, DC,
346 1998.

347 Bergquist, B. A.; Blum, J. D., Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes
348 by photoreduction in aquatic systems. *Science* **2007,** *318*, (5849), 417-420.

349 Blum, J. D.; Bergquist, B. A., Reporting of variations in the natural isotopic composition of
350 mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007,** *388*, (2), 353-359.

351 Borch, T.; Kretzschmar, R.; Kappler, A.; Van Cappellen, P.; Ginder-Vogel, M.; Voegelin, A.;
352 Campbell, K., Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant
353 Dynamics. *Environ. Sci. Tech.* **2010,** *44*, (1), 15-23.

354 Carignan, J.; Estrade, N.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X., Odd Isotope Deficits in Atmospheric
355 Hg Measured in Lichens. *Environ. Sci. Technol.* **2009,** *43*, (15), 5660-5664.

356 Christiansen, B. C.; Balic-Zuni, T.; Dideriksen, K.; Stipp, S. L. S. Identification of green rust
357 in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43,* 3436-3441.

358 Elsner, M.; Schwarzenbach, R.; Haderlein, S. B. Reactivity of iron(II) bearing minerals
359 towards reductive transformation of organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **2004**,
360 *38***,** 799-807.

361 Erbs, M; Hansen, H. C. B.; Olsen, C.E. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride
362 using iron(II) iron(III) hydroxide sulfate (green rust). *Environ Sci Technol* **1999**, *33*,
363 307-311.

364 Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X., Mercury isotope fractionation
365 during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009,** *73*,
366 (10), 2693-2711.

367 Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X., Isotope tracing of atmospheric
368 mercury sources in an urban area of northeastern France. *Environ. Sci. Technol.* **2010,**
369 in press.
370 Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X., Measuring Hg isotopes in bio-geo-
371 environmental reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **2010,** *34*, (1), 79-93.
372 Fadrus, H.; Maly, J. Suppression of iron(III) interference in the determination of iron(II) in
373 water by the 1,10-phenanthroline method. *Analyst*, **1975***, 100*, 549-554.
374 Feng, X. B.; Foucher, D.; Hintelmann, H.; Yan, H. Y.; He, T. R.; Qiu, G. L., Tracing Mercury
375 Contamination Sources in Sediments Using Mercury Isotope Compositions. *Environ.*
376 *Sci. Technol.* **2010,** *44*, (9), 3363-3368.
377 Fitzgerald, W. F.; Lamborg, C. H.; Hammerschmidt, C. R., Marine biogeochemical cycling
378 of mercury. *Chem. Rev.* **2007,** *107*, (2), 641-662.
379 Foucher, D.; Ogrinc, N.; Hintelmann, H., Tracing Mercury Contamination from the Idrija
380 Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste Using Hg Isotope Ratio Measurements.
381 *Environ. Sci. Technol.* **2009,** *43*, (1), 33-39.
382 Gabriel, M. C.; Williamson, D. G., Principal biogeochemical factors affecting the speciation
383 and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. Health*
384 **2004,** *26*, (4), 421-434.
385 Génin, J.-M. R.; Bourrié, G.; Trolard, F.; Abdelmoula, M.; Jaffrezic, A.; Refait, P.; Maître,
386 V.; Humbert, B.; Herbillon, A. Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of
387 synthetic and natural Fe(II) - Fe(III) green rusts; occurences of the mineral in
388 hydromorphic soils. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32***,** 1058-1068.
389 Géhin, A.; Ruby, C.; Abdelmoula, M.; Benali, O.; Ghanbaja, J.; Refait, P.; Génin, J.-M. R.
390 Synthesis of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation. *Solid State Sci.*,
391 **2002**, *4*, 61-66.

392 Gustin, M.; Jaffe, D., Reducing the Uncertainty in Measurement and Understanding of
393 Mercury in the Atmosphere. *Environ. Sci. Tech.* **2010,** *44*, (7), 2222-2227.
394 Hansen, H. C. B.; Koch, C. B.; Nancke-Krogh H.; Borggaard, O. K; Sørensen, J. Abiotic
395 nitrate reduction to ammonium: key role of green rust. *Environ. Sci. Tech.* **1996**, *30*,
396 2053-2056.
397 Hansen, H. C. B. Environmental chemistry of iron(II)-iron(III) LDHs. In : *Layered Double*
398 *Hydroxides: Present and Future;* Boriotti, S. and Dennis, D. Eds.; Nova Science
399 Publishers Inc., Huntington, NY, 2001; pp. 413-34.
400 Herbillon, A. J. Ferrosic hydroxides, green rusts and fougerite in the biogeochemical cycle of
401 iron. *C.R. Geosciences* **2006**, *338*, 393-401.
402 Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry (third ed.)*; Springer-Verlag, Berlin, 1987.
403 Kritee, K.; Blum, J. D.; Johnson, M. W.; Bergquist, B. A.; Barkay, T., Mercury stable isotope
404 fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms.
405 *Environ. Sci. Technol.* **2007,** *41*, (6), 1889-1895.
406 Kritee, K.; Blum, J. D.; Barkay, T., Mercury Stable Isotope Fractionation during Reduction of
407 Hg(II) by Different Microbial Pathways. *Environ. Sci. Technol.* **2008,** *42*, (24), 9171-
408 9177.
409 Lindberg, S.; Bullock, R.; Ebinghaus, R.; Engstrom, D.; Feng, X. B.; Fitzgerald, W.; Pirrone,
410 N.; Prestbo, E.; Seigneur, C., A synthesis of progress and uncertainties in attributing the
411 sources of mercury in deposition. *Ambio.* **2007,** *36*, (1), 19-32.
412 Loyaux-Lawniczak, S.; Refait, P.; Ehrhardt, J.-J.; Lecomte, P.; Génin, J.-M. R. Trapping of
413 Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Iron (II)-
414 Iron(III) hydroxysalt green rusts. *Environ Sci. Technol.* **2000**, *34*, 438-443.
415 Myneni, S. C. B.; Tokunaga, T. K.; Brown Jr., G.E. Abiotic Se redox chemistry in the
416 presence of Fe(II, III)-oxides. *Science*, **1997**, *278*, 1106-1109.

O'Loughlin, E. J.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Csencsits, R.; Cook, R. E. Reduction of Ag^{I}, Au^{III}, Cu^{II}, and Hg^{II} by Fe^{II}/Fe^{III} hydroxysulfate green rust. *Chemosphere* **2003**, *53*, 437-446.

Refait, P.; Abdelmoula, M.; Génin J.-M. R.; Sabot, R. Green rusts in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel. *C.R. Geosciences* **2006**, *338*, 476-487.

Refait, P.; Simon, L.; Génin J.-M. R. Reduction of SeO_4^{2-} anions and anoxic formation of iron(II)-iron(III) hydroxy selenate green rust. *Environ. Sci. Technol.* **2000***, 34*, 819-825.

Selin, N. E., Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu. Rev. Env Resour.* **2009,** *34*, 43-63. Senn et al., 2010;

Sherman et al., 2010;

Trolard, F. Fougerite: from field experiment to the homologation of the mineral. *C. R. Geoscience* **2006**, *338*, 1158-1166.

Trolard, F.; Génin, J.-M. R.; Abdelmoula, M.; Bourrié, G.; Humbert, B.; Herbillon, A. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 1107-1111.

Wiatrowski, H. A.; Das, S.; Kukkadapu, R.; Ilton, E. S.; Barkay, T.; Yee, N., Reduction of Hg(II) to Hg(O) by Magnetite. *Environ. Sci. Tech.* **2009,** *43*, (14), 5307-5313.

Yang, L.; Sturgeon, R., Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009,** *393*, (1), 377-385.

Zheng, W.; Hintelmann, H., Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009,** *73*, (22), 6704-6715.

Zheng, W.; Hintelmann, H., Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light. *J. Phys. Chem. A* **2010,** *114*, (12), 4238-4245.

442 **Figure captions**

443

444 Figure 1. X-ray diffraction of the sulphated green rust 2 chemically synthesized (a). TEM
445 image (b) and composition (c, as determined by EDX) of the hexagonal crystals. GR2 denotes
446 d_{hkl} (in Å) of the green rust 2.

447 Figure 2: TEM image of solids after oxidation phase with Hg/HNO_3 showing a Hg^0 droplet
448 into a hematite–like phase (a), and composition of the droplet as determined by EDX (b). The
449 inset image corresponds to the electron diffraction of the hematite-like phase.

450 Figure 3: a) Isotopic compositions of the Hg(II) fractions remaining in solution ($\delta^{202}Hg$) for
451 the whole dataset plotted against the Hg(II) fractions remaining in solution (f_{Hg}). The
452 progressive enrichment in the heavier isotopes for the Hg(II) fractions remaining in solution
453 ($f_{Hg} \rightarrow 0$ excepted) indicates Rayleigh distillation process during the reduction of the Hg(II). b)
454 $ln(1+\delta^{202}Hg/1000)$ plotted against $-lnf_{Hg}$,. The fractionation factor between the Hg(II) and the
455 Hg^0 produced extracted from the slope yield a value of 1.00094 ± 0.00044 (2SD) associated
456 with a weak determination coefficient (r^2=0.56). These uncertainties reflect an apparent
457 fractionation factor due to subsequent processes. In figure a) fractions with negative $\delta^{202}Hg$
458 suggest the sampling of Hg^0 droplets (reduction product), implying a minimum fractionation
459 between the Hg(II) and the Hg^0 of 1.14 ± 0.24 ‰ ($\Delta^{202}Hg_{Hg(II)-Hg^0}$) (see text).

460

Tables

Table 1: Summary of pH and Fe and GR2 concentrations for each experiment before and after oxidation.

	Before oxidation						After oxidation	
Exp N°	**pH**	**Fe_{tot}[a] (mM)**	**Fe_{GR2}[b] (mM)**	**GR2 (mM)**	**GR2 (g L^{-1})**	**Total Fe^{IIc} (mM)**	**pH**	**Total Fe^{IIc} (mM)**
	Continuous shaking mode							
S0	6.9	3.01	*0.00*	*0.00*	*0.00*	2.95	n.d.	2.99
S1	6.9	0.06	*0.06*	*0.01*	*0.01*	*0.04*	n.d.	n.d.
S2	6.9	3.34	*0.34*	*0.06*	*0.04*	2.67	n.d.	2.72
S3	6.9	3.33	*0.32*	*0.05*	*0.04*	3.28	n.d.	2.82
S4	6.9	6.03	*3.02*	*0.50*	*0.39*	5.09	n.d.	3.92
S5	6.9	5.98	*2.97*	*0.50*	*0.39*	4.97	n.d.	4.27
S6	6.9	7.82	*7.82*	*1.30*	*1.01*	*5.21*	n.d.	n.d.
	Continuous bubbling mode							
B1	6.8	6.10	*5.30*	*0.88*	*0.69*	4.1	3.1	n.d.
B2	6.8	7.30	*6.50*	*1.08*	*0.84*	4.7	3.0	n.d.
B3	6.8	8.90	*8.50*	*1.42*	*1.10*	5.65	2.8	n.d.
B4	6.8	20.40	*19.60*	*3.27*	*2.55*	11.5	3.5	n.d.

The italic values correspond to an estimation made from the measures. S0 & B0 = control ($FeSO_4$ solution). n.d. = not determined.

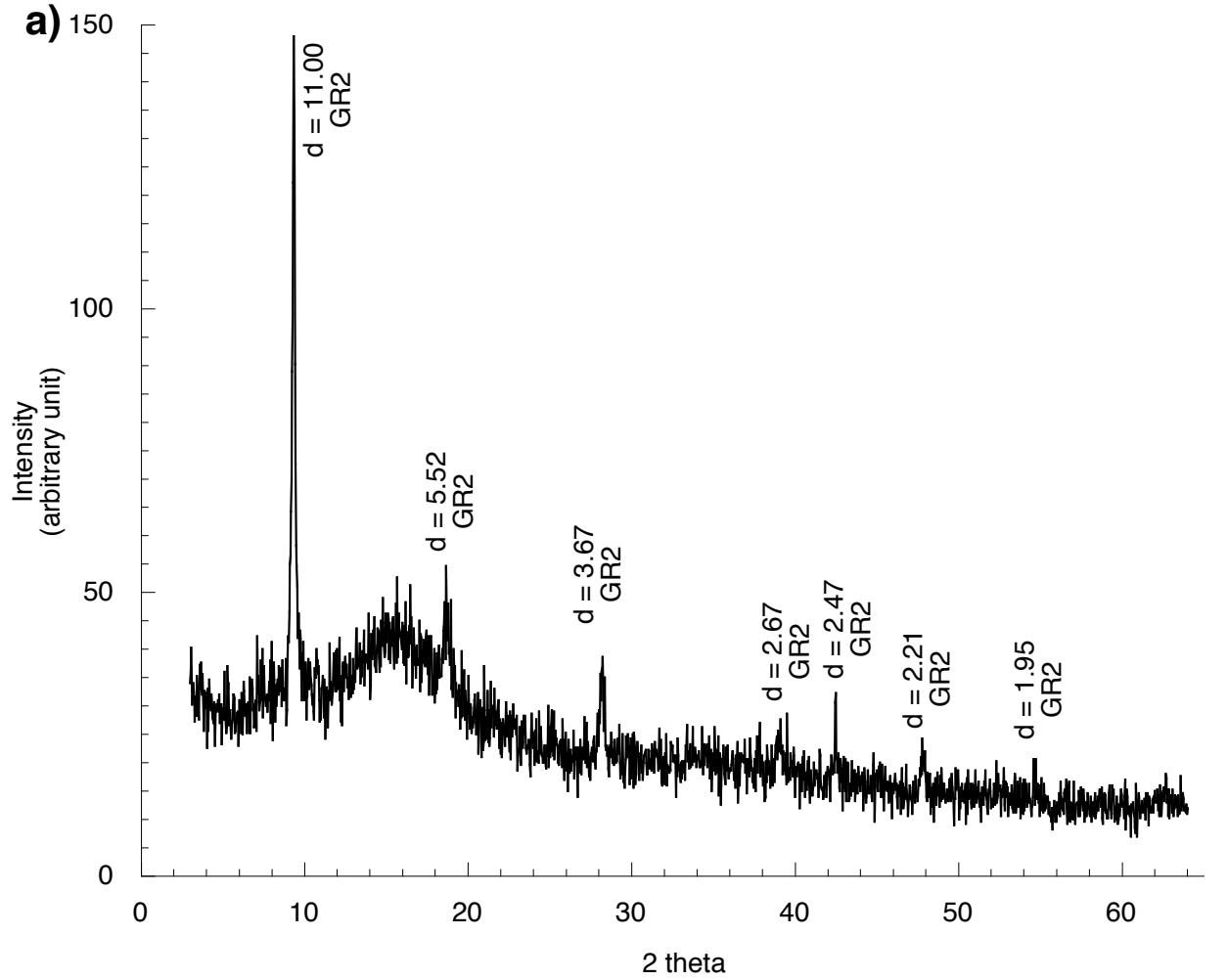
[a] $Fe_{tot} = Fe^{II} + Fe^{III}$ (aqueous and solid) excepted for S1 & S6 where no $FeSO_4$ was added.

[b] $Fe_{GR2} = Fe_{tot} - Fe_{control}$

[c] Total $Fe^{II} = Fe^{II}_{aq} + Fe^{II}_{s}$

469 **Figures**

470 Figure 1



471

472

473

474

475

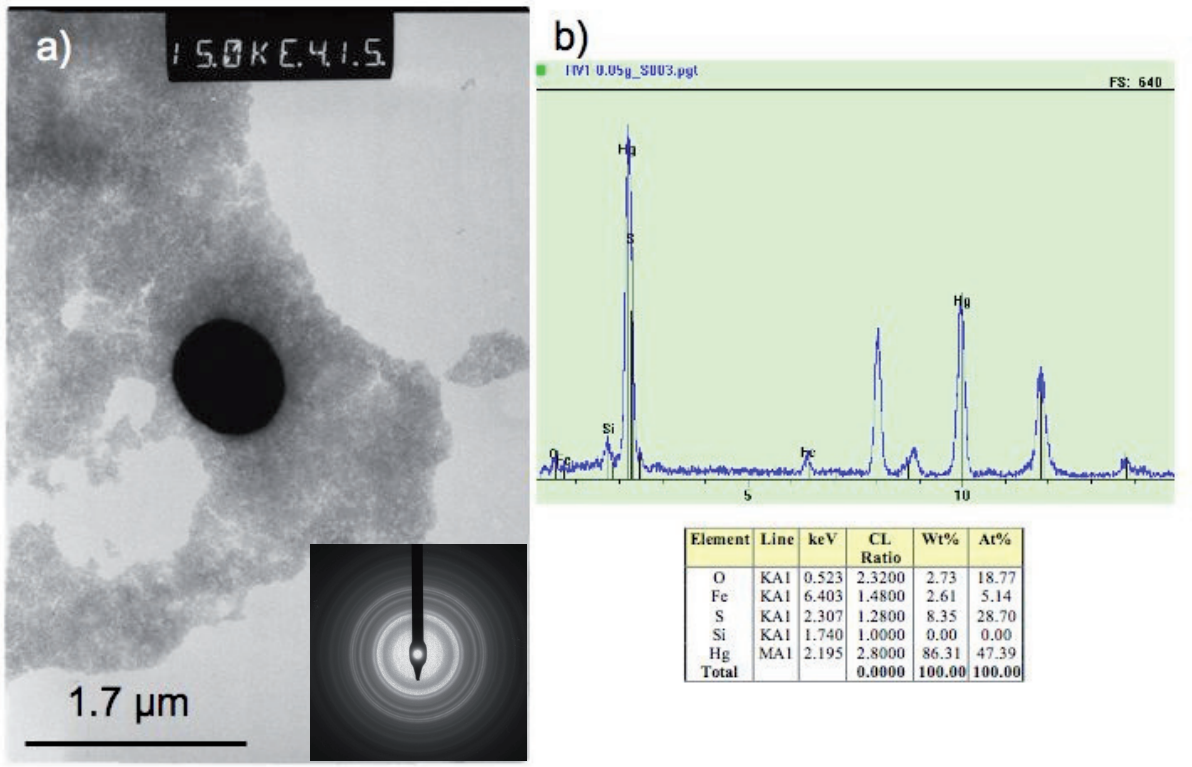
476

477

478

479 Figure 2

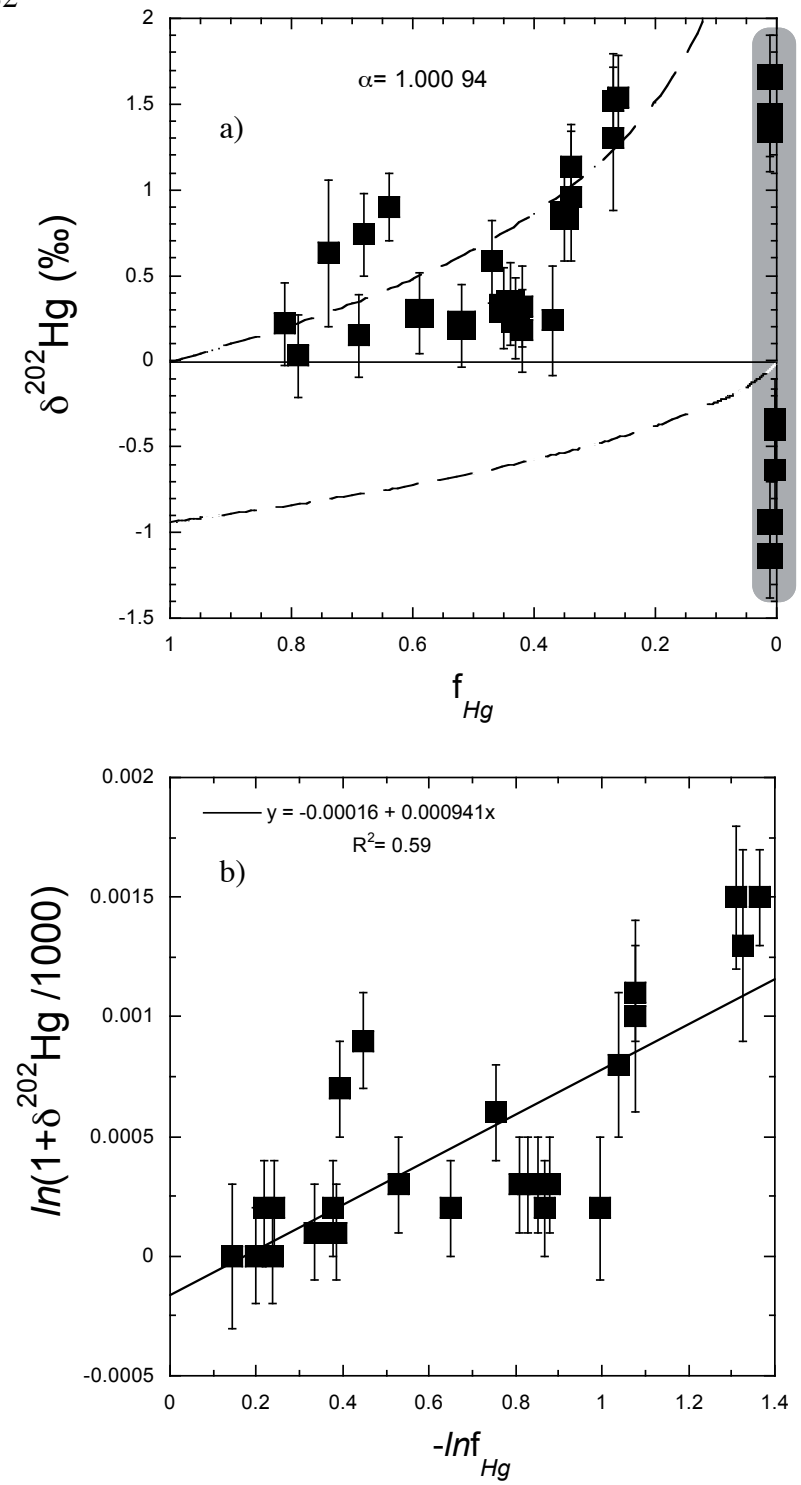
480



Element	Line	keV	CL Ratio	Wt%	At%
O	KA1	0.523	2.3200	2.73	18.77
Fe	KA1	6.403	1.4800	2.61	5.14
S	KA1	2.307	1.2800	8.35	28.70
Si	KA1	1.740	1.0000	0.00	0.00
Hg	MA1	2.195	2.8000	86.31	47.39
Total			**0.0000**	**100.00**	**100.00**

481 Figure 3

482



Supporting Information

Mercury isotope fractionation during abiotic reduction by the hydroxysulfate green rust 2

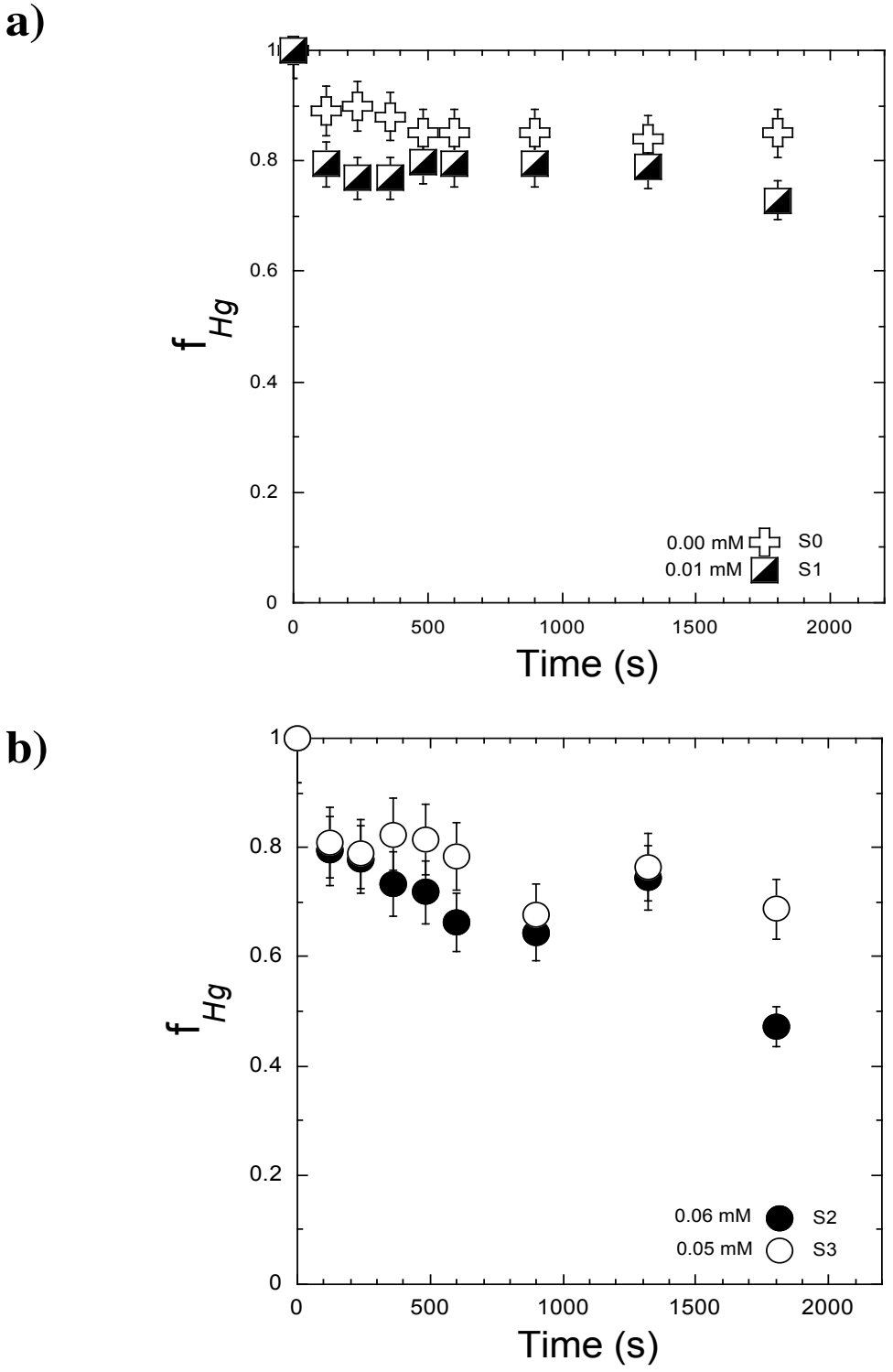
Nicolas Estrade, Jean Carignan, Frédéric Jorand and Olivier F.X. Donard

8 pages (including title page)

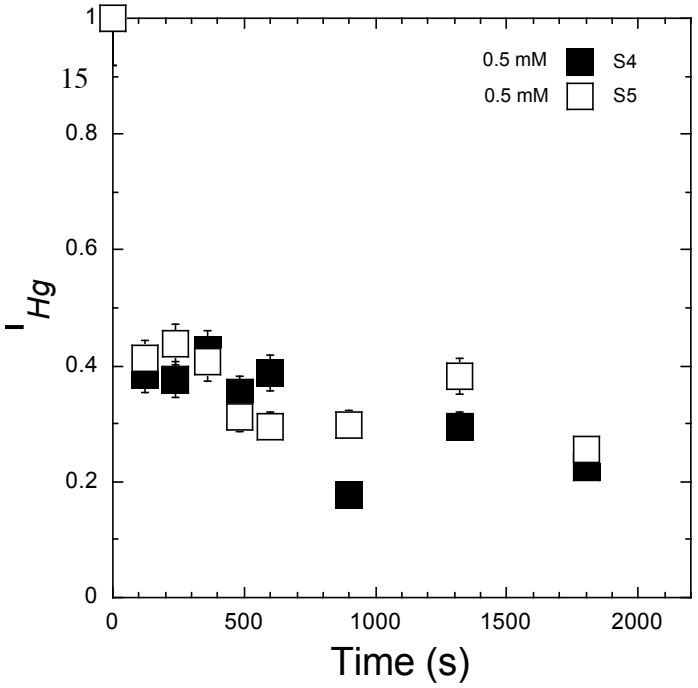
4 Figures (SI-S1 to SI-S4)

2 Tables (SI-S1 and SI-S2)

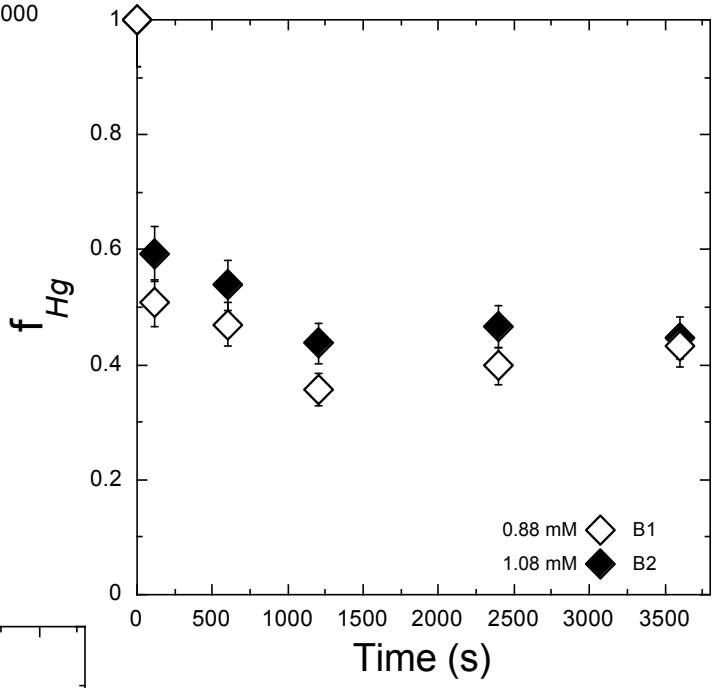
Figure SI-S1: Hg(II) concentration remaining in solution in function of the time, a) S0: FeSO4 solution GR2= 0.00 mM, S1: GR2= 0.01 mM mechanical agitation , b) S2: GR2= 0.06 mM, S3: GR2= 0.05 mM mechanical agitation c) S4 and S5: GR2= 0.5 mM, mechanical agitation d)) B3: GR2= 1.08 mM, B4: GR2= 0.88 mM bubbling e) S6: GR2= 1.3 mM mechanical agitation, B2: GR2= 1.42 mM and B3: GR2= 3.27 mM bubbling



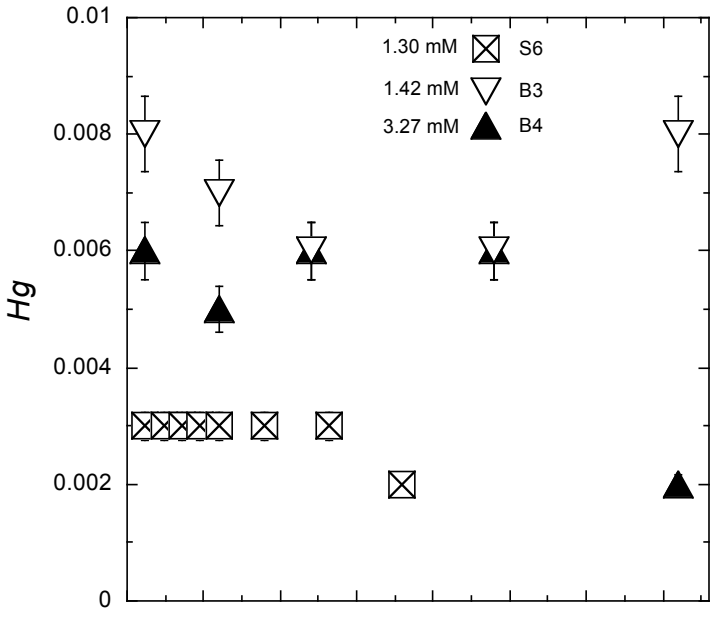
S2


0.5 mM S4
0.5 mM S5
$\Delta^{199}Hg$
Time (s)

c)


0.88 mM B1
1.08 mM B2
f_{Hg}
Time (s)

d)


1.30 mM S6
1.42 mM B3
3.27 mM B4
$\Delta^{200}Hg$

e)

S3

Figure SI-S2: TEM images of solid phases after oxidation in presence of Hg/HNO_3 with the corresponding electron diffractogram. a) magnetite phase, b) goethite phase, c) hematite phase.

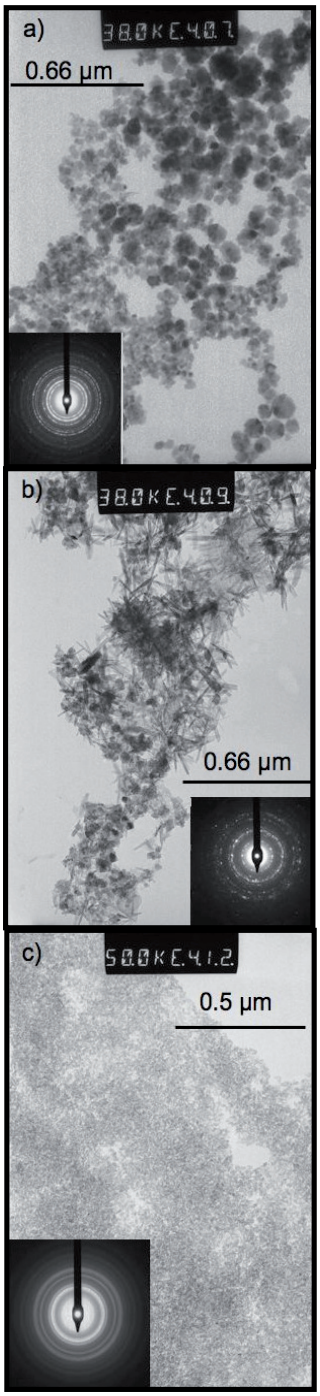


Figure SI-S3: Isotopic composition of all the Hg(II) fractions remaininig in solution plotted in a diagram $\delta^{201}Hg$ vs $\delta^{202}Hg$. In this diagram, no deviation of the theoritical relationship $\delta^{201}Hg$ (‰) vs $\delta^{202}Hg$ incates that the reduction mechanism depends upon on mass.

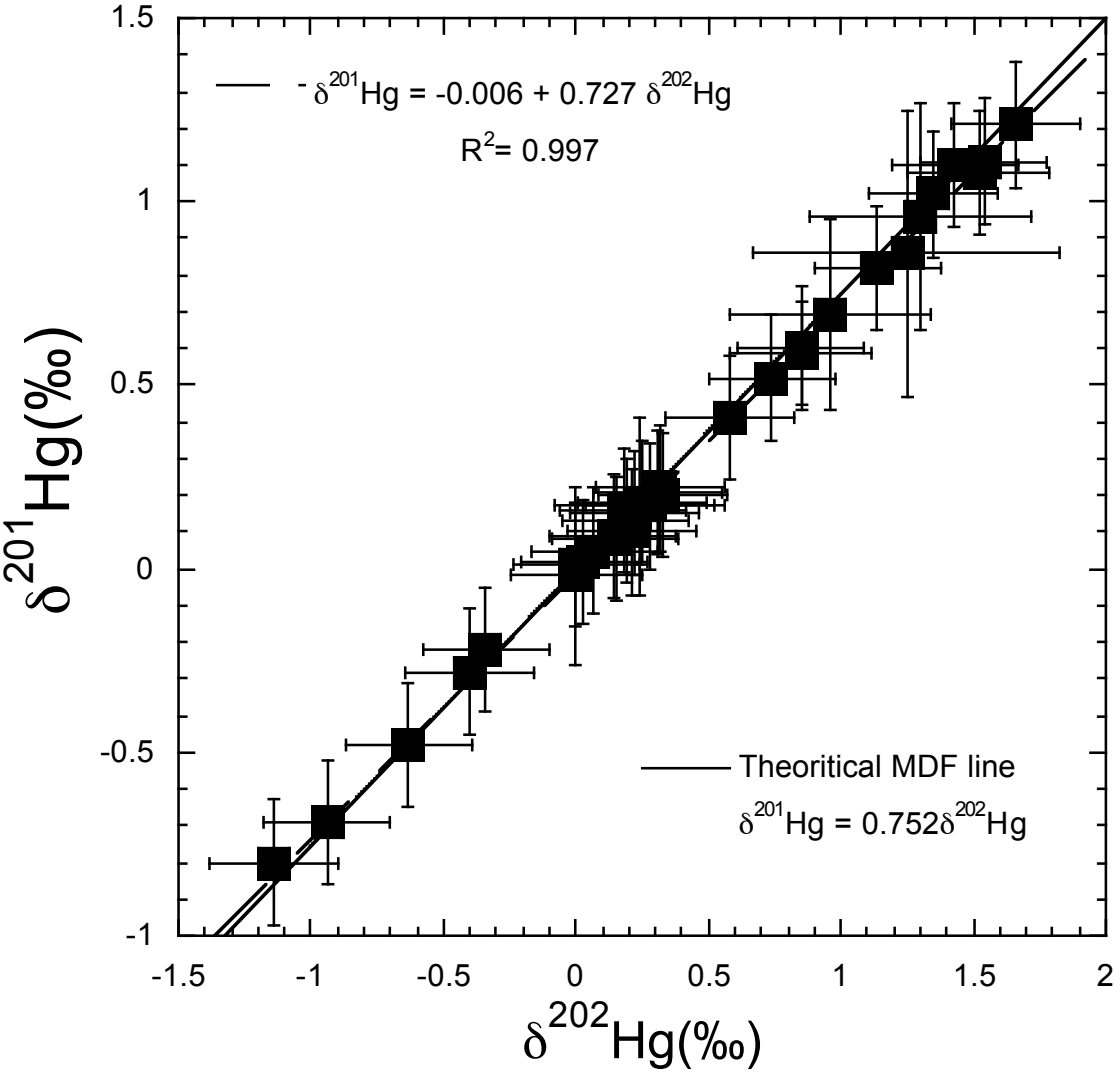


Figure SI-S4: Rayleigh fractionation diagram where δ^{202}Hg of the Hg(II) remaining fractions is plotted against f_{Hg}. Data were individualyzed by GR2 concentrations range. Dashed lines represents Rayleigh fractionation modeling with a fractionationation factor comprise between 1.0005 and 1.00114. a) experiments S6, B3, B4; b) experiments S2, S3; c) experiments S4, S5; d) experiments B1, B2.

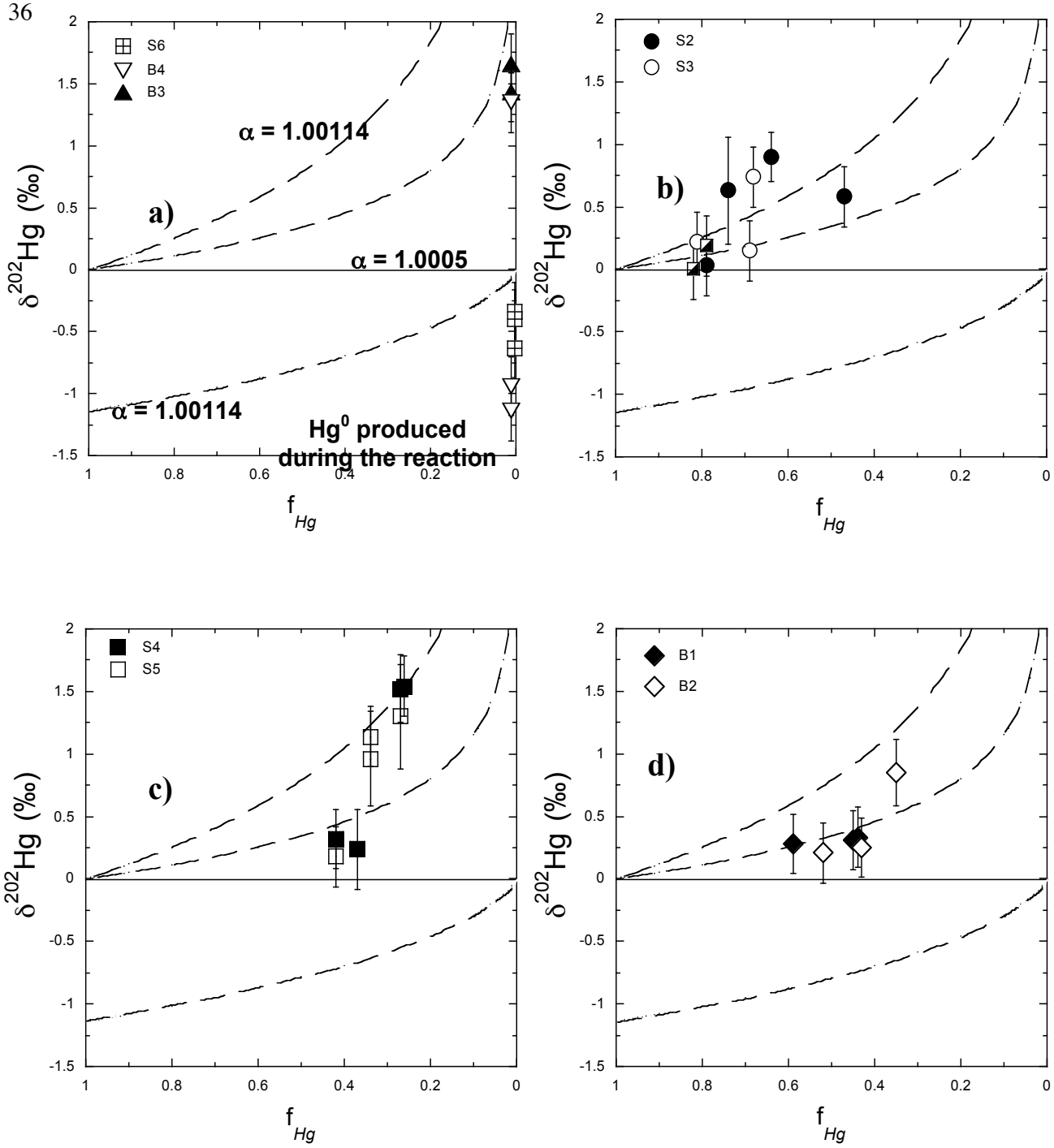


Table SI-S1: Concentrations and f_{Hg} for the Hg(II) fractions remaining in solution in function of the time for each experiment

Exp	S0		S1		S2		S3		S4		S5		S6		B1		B2		B3		B4	
Time elapsed (sec)	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	f_{Hg}	Hg remaining ($\mu g.ml^{-1}$)	
0	19.9	1.00	19.9	1.000	19.9	1.000	19.9	1.000	19.9	1.000	19.9	.000	19.9	1.000	19.9	1.000	19.9	1.000	19.9	1.000	19.9	
120	17.6	0.89	15.8	0.794	15.8	0.794	16.1	0.809	7.7	0.386	8.2	0.412	0.056	0.003	10.1	0.508	11.8	0.593	0.158	0.008	0.12	
240	18.4	0.90	15.3	0.769	15.5	0.779	15.7	0.789	7.5	0.377	8.7	0.437	0.06	0.003								
360	16.6	0.88	15.3	0.769	14.6	0.734	16.4	0.824	8.5	0.427	8.1	0.407	0.05	0.003								
480	16.9	0.85	15.9	0.799	14.3	0.719	16.2	0.814	7.0	0.353	6.2	0.312	0.057	0.003								
600	17.0	0.85	15.8	0.794	13.2	0.663	15.6	0.784	7.7	0.387	5.9	0.296	0.058	0.003	9.4	0.470	10.7	0.539	0.132	0.007	0.10	
900	16.9	0.85	15.8	0.794	12.8	0.643	13.5	0.678	3.5	0.177	6.0	0.299	0.057	0.003								
1200															7.1	0.357	8.7	0.437	0.121	0.006	0.11	
1320	16.7	0.84	15.7	0.789	14.8	0.744	15.2	0.764	5.9	0.296	7.6	0.382	0.058	0.003								
1800	17.0	0.85	14.5	0.729	9.4	0.472	13.7	0.688	4.5	0.224	5.1	0.257	0.047	0.002								
2400															7.9	0.398	9.3	0.466	0.117	0.006	0.13	
3600															8.6	0.432	8.9	0.447	0.154	0.008	0.03	

39

Table SI-S2: Isotopic composition (δ^{202}Hg) of Hg(II) fractions remaining in solution

Exp	GR2 (mM)	Time elapsed (Sec)	f_{Hg}	n[a)]	δ^{202}Hg (‰)	2SE
S0	0.00	120	0.89	2	0.00	0.25
		900	0.85	2	0.07	*0.24*
		1800	0.85	2	0.14	*0.24*
S1	0.01	120	0.82	2	0.00	*0.24*
		1800	0.79	2	0.19	*0.24*
S2	0.06	120	0.79	2	0.03	*0.24*
		900	0.64	3	0.85	*0.24*
		1320	0.74	3	0.63	0.43
		1800	0.47	2	0.58	*0.24*
S3	0.05	120	0.81	2	0.22	*0.24*
		900	0.68	2	0.74	*0.24*
		1800	0.69	2	0.15	*0.24*
S4	0.50	120	0.42	2	0.32	*0.24*
		480	0.37	2	0.24	0.32
		900	0.27	2	1.52	0.27
		1800	0.26	2	1.54	*0.24*
S5	0.50	120	0.42	2	0.18	*0.24*
		480	0.27	2	1.30	0.42
		900	0.34	3	0.96	0.38
		1800	0.34	3	1.14	*0.24*
S6	1.30	120	0.003	1	-0.63	*0.24*
		600	0.003	1	-0.34	*0.24*
		1800	0.002	2	-0.40	*0.24*
B1	0.88	120.0	0.52	2	0.21	*0.24*
		1200	0.35	2	0.85	0.27
		3600	0.43	2	0.25	*0.24*
B2	1.08	120.0	0.59	2	0.28	*0.24*
		1200	0.44	2	0.33	*0.24*
		3600	0.45	2	0.31	*0.24*
B3	1.42	120.0	0.01	1	-0.94	*0.24*
		1200	0.01	1	1.35	*0.24*
		3600	0.01	1	-1.14	*0.24*
B4	3.27	120	0.01	1	1.43	*0.24*
		1200	0.01	1	1.66	*0.24*

40 a) number of measurements

Chapitre 4..

Traçage isotopique

Table des matières

Chapitre 4: Traçage isotopique 139

A. Article "Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France" 141

A.1. Abstract 141

A.2. Introduction 141

A.1. Materials and Methods 141

A.2. Results and Discussion 142

A.1. Literature Cited 145

A.2. Supporting information 147

B. Article "Tracing and quantifying anthropogenic mercury sources in soils of northern France using isotopic signatures" 169

B.1. Abstract 169

B.2. Introduction 169

B.3. Materials and Methods 170

B.4. Results and Discussion 171

B.5. Literature Cited 175

B.6. Supporting Information 177

Environ. Sci. Technol. **2010,** *44,* 6062–6067

Isotope Tracing of Atmospheric Mercury Sources in an Urban Area of Northeastern France

NICOLAS ESTRADE,*,†,‡
JEAN CARIGNAN,† AND
OLIVIER F. X. DONARD‡

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Nancy-Université, CNRS/INSU, 15 rue Notre-Dame-des-Pauvres B.P. 20 F-54501 Vandœuvre lès Nancy, and Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l' Environnement et les Matériaux, Laboratoire de Chimie-Analytique Bio-Inorganique et Environnement, Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS UMR 5254, HELIOPARC, 64053 Pau, France

Received March 2, 2010. Revised manuscript received June 29, 2010. Accepted July 5, 2010.

Mercury (Hg) isotope composition was investigated in lichens over a territory of 900 km^2 in the northeast of France over a period of nine years (2001−2009). The studied area was divided into four geographical areas: a rural area, a suburban area, an urban area, and an industrial area. In addition, lichens were sampled directly at the bottom of chimneys, within the industrial area. While mercury concentrations in lichens did not correlate with the sampling area, mercury isotope compositions revealed both mass dependent and mass independent fractionation globally characteristic of each geographical area. Odd isotope deficits measured in lichens were smallest in samples close to industries, with Δ^{199}Hg of −0.15 ± 0.03 ‰, where Hg is thought to originate mainly from direct anthropogenic inputs. Samples from the rural area displayed the largest anomalies with Δ^{199}Hg of −0.50 ± 0.03‰. Samples from the two other areas had intermediate Δ^{199}Hg values. Mercury isotopic anomalies in lichens were interpreted to result from mixing between the atmospheric reservoir and direct anthropogenic sources. Furthermore, the combination of mass-dependent and mass independent fractionation was used to characterize the different geographical areas and discriminate the end-members (industrial, urban, and local/regional atmospheric pool) involved in the mixing of mercury sources.

Introduction

Mercury (Hg) is a hazardous pollutant discovered and used since the Roman period (*1*). From the beginning of the industrial era, anthropogenic fluxes to the atmosphere increased systematically and now dominate the natural fluxes, according to estimates from global modeling (*1*). It is believed that Hg deposition to eco- and geosystems has increased 3-fold compared to the estimated natural background over this time period (*2*). Regulations in different countries led many industrial companies to produce goods with low Hg contents and to revise their removal systems and filters, but Hg emissions to the atmosphere from anthropogenic sources remain elevated (*3, 4*).

Gaseous elemental mercury (GEM) is the dominant species in the atmosphere. Because of its long atmospheric residence time, GEM is considered a transboundary pollutant because it may be deposited far from its emission source (*5, 6*). For this reason, atmospheric depositions at the scale of a small territory will represent mixtures between long-range transported GEM and gaseous oxidized mercury (GOM) from local sources with shorter lifetimes (*5, 6*). Deciphering the origin of pollution (global, regional, or local sources) or natural sources is crucial for developing policies for controlling mercury emission or deposition from human activities (*2*). However, tracing anthropogenic sources of heavy metals in a multiple source environment is currently a difficult task. Therefore, many such studies have been conducted around a single point source of pollution using multielement geochemistry (*7, 8*) or an isotopic approach. The latter mostly comprise Pb isotope tracing, but more recently other heavy metals such as Cd (*9*), Zn (*10, 11*), and Hg (*12*) were used as well. Identifying anthropogenic atmospheric sources using Pb isotopes measured in lichens, rain, and snow is possible because the compositions of potential sources are known (*7, 13−16*).

Mercury possesses several physicochemical features that may be used to understand and investigate pollution issues. Mercury concentration combined with its speciation are used to document the presence and the potential toxicity of a contamination. A third dimension of investigation has recently become available with the precise measurement of Hg isotope ratios, which shows that mass-dependent fractionation (MDF) of Hg isotopes could be used to trace anthropogenic emissions (*12, 17−19*) as well as natural sources (*20−26*). A fourth aspect has been recently added with the discovery of mass-independent fractionation (MIF) of Hg isotopes during photochemical or nonphotochemical reduction (*22, 27, 28*) as well as physical (*29*) and chemical (*30*) processes. Such MIF anomalies may be used to identify fractionation processes or sources in natural environments (*18, 31−36*). Combining these different analytical levels and scientific concepts would yield a deeper view of the complex issue of the origin and fate of Hg pollution in the environment.

This study reports the mercury isotopic composition of atmospheric matter recorded in lichens, sampled over a territory of 900 km^2 that contains multiple sources (anthropogenic and natural) and that was divided into four major geographical areas (rural, suburban, urban, and industrial). Sampling was performed over a period of nine years. The aim of the study is to show that MDF as well as MIF of Hg isotopes can discriminate multiple atmospheric sources and thus trace sources of environmental contamination.

Material and Methods

This study presents the Hg isotopic composition of lichens located in the northeast of France and covering an area of around 900 km^2 (≈400 000 inhabitants). The main urban area is the city of Metz with 130 000 inhabitants (42 km^2). Flatlands border this city to the south, east, and west, whereas an important industrial valley starts to the north of the city and continues to the Luxembourg border. Main wind directions are SW and NE (*16*). The territory was divided into four major geographical areas according mainly to the presence or absence of industrial/human activities (see Supporting Information (SI) Figure SI-S1). The four areas

* Corresponding author phone: +33 559407759; e-mail: nestrade@crpg.cnrs-nancy.fr.
† Nancy-Université.
‡ Université de Pau et des Pays de l'Adour.

10.1021/es100674a © 2010 American Chemical Society
Published on Web 07/27/2010

are (1) Rural Area (RA, four sampling sites), (2) Suburban Area (SA, nine sampling sites), (3) Urban Area (UA, five sampling sites), (4) Industrial Valley (IV, five sampling sites). Within the IV, two lichens were sampled at two different industrial sites (I, two sampling sites). Eight species of epiphytic lichens were used for this study and sampled over a period of nine years (2001, 2003, 2006, 2008, and 2009). The Hg isotopic compositions of some of the lichens presented in this study were previously presented in Carignan et al. (*33*) (see SI Table SI-S1). Additional descriptions of all of these areas, types of lichens and sampling procedures are given in the SI.

Furthermore, particular attention was focused on a sampling site located within the suburban area (see SI Figure SI-S1). This point (CP-27) was identified as anomalous because of its high Hg concentration throughout the sampling years, with Hg contents three to four times higher than the average reported in all other geographical areas (see SI Table SI-S1 and results and discussion). Specific sampling of five lichens around this point was conducted in order to delimit this specific area. Additional descriptions concerning this contaminated point and the lichens sampled around it are given in the SI.

Lichens were freeze-dried according to the method described in Carignan and Gariepy (*13*) or dried at 105 °C and digested according to the method described in Estrade et al. 2010 (*37*). Hg concentrations were measured using either gas-chromatography coupled to ICP/MS or a solid Hg analyzer, as described in the SI. Isotopic analyses were performed using the MC-ICP-MS Nu Plasma HR (Nu Instruments) at the IPREM/LCABIE, Pau. Isotopic compositions are reported as recommended in Blum and Bergquist (*38*) relative to the NIST SRM 3133 Hg solution as defined for the $^{202/198}$Hg ratio:

$$\delta^{202/198}(‰)_{\text{sample/NIST3133}} = \left(\frac{^{202/198}\text{Hg}_{\text{sample}}}{^{202/198}\text{Hg}_{\text{NIST3133}}} - 1 \right) \times 1000$$

Mass independent fractionations measured on the odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes are expressed according to the definition of Δ^{199}Hg (‰) and Δ^{201}Hg (‰):

$$\Delta^{199}\text{Hg}(‰) = \delta^{199}\text{Hg}_{\text{measured}} - 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg}_{\text{measured}}$$

$$\Delta^{201}\text{Hg}(‰) = \delta^{201}\text{Hg}_{\text{measured}} - 0.752 \times \delta^{202}\text{Hg}_{\text{measured}}$$

The external reproducibility of the method for this study was determined by 28 measurements of the secondary monoelemental reference material CRPG-RL24H. The two standard deviations measured were 0.19‰ on the δ^{202}Hg, 0.05‰ and 0.07‰ on the Δ^{199}Hg (‰) and Δ^{201}Hg (‰), respectively. Analytical settings, analytical reproducibility of secondary monoelemental reference materials (CRPG-RL24H and UM-Almaden) as well as lichen BCR-482 reference material are reported in SI Table SI-S2 and discussed.

Results and Discussion

Long-Term Trends in Hg Concentrations in Lichens. Lichens in UA, SA, and RA were analyzed for their concentrations and are presented in SI Table SI-S1 and in SI Figure SI-S2 relative to the year and the lichen species. Relative standard deviations on the average concentration for individual points over the years of the study did not exceed 17% for a given lichen specie (UA-21, SA-07, SA-24, and RA-10. SA-12 excepted, see SI) and 24% when considering all lichen species sampled (UA-18, SA-14, SA-29, and RA-35). Moreover, no difference in concentration was measured between two different fruticose lichen species sampled the same year at a given site (RA-01). Furthermore, no significant trends showing systematic increase or decrease in concentrations with time were observed (SI Table SI-S1 and Figure SI-S2). These results suggest that Hg concentrations did not show significant evolution through the years and that the different lichen species sampled may be considered as an homogeneous data set. For each geographical area, a representative Hg content was estimated by averaging the concentrations of all lichens retrieved since 2001. Hg concentrations in lichens in UA, SA, and RA displayed average values of, respectively, 108 ± 24 (SD, $n = 8$), 106 ± 17 (SD, $n = 15$), and 108 ± 34 (SD, $n = 9$) ng·g^{-1}. Regarding lichens sampled only in 2009 within the industrial valley (IV), the average concentration was found to be 108 ± 24 ng·g^{-1} (SD, $n = 5$). No significant difference was found between these average Hg concentrations (one-way ANOVA, $F = 0.0264$, $p = 0.9941$, see SI). Lichens sampled at two industrial sites (I) presented an average concentration of 97 ± 26 (SD, $n = 2$), which is also in the range of all other areas. Thus, it appeared that Hg concentrations in lichens remained unchanged over a period of nine years and over a territory of 900 km^2 including various Hg emission sources (urban, industrial, natural).

Heavy metal uptake by lichens occurs by different processes such as wet, and particulate deposition but also results from gaseous adsorption. Accumulation in lichen implies very complex processes and is known to occur differently from one lichen to another (*39, 40*). In the case of mercury, the dominant specie (GEM) is homogenously distributed in the global atmospheric reservoir, but next to the anthropogenic sources, lichens may preferentially sample oxidized and particulate Hg emitted by the chimneys. Horvat et al. (*41*) reported that the Hg content in lichens was a function of the contamination at the sampling site. However, Guevara et al. (*42*) reported that Hg concentrations in lichens from some background sites may be higher than samples located in contaminated sites (see also Garty et al. (*39*) for a compilation of Hg concentrations in lichens). Furthermore, Carignan et al. (*33*) reported high concentrations (around 2 μg·g^{-1}) for lichens sampled in pristine areas of Canada (Hudson Bay) compared to samples retrieved from the Abitibi mining district further south. This may be explained by the high content of halogen elements in the atmosphere of the Hudson Bay area (*43, 44*) that would oxidize GEM and enhance the deposition rates and fluxes from the air to the lichens (*45*). Total gaseous mercury (TGM) concentrations measured in the Hudson Bay area are close to 2 ng·m^{-3} (*46*), very similar to our preliminary results for TGM measurements in the UA of Metz. The order of magnitude difference in lichen Hg content between the Hudson Bay area and Metz may be directly related to the abundance of oxidant elements present in the atmosphere. In contrast, lichens from the Abitibi mining area, 600−700 km inland south of Hudson Bay, yielded lichens having Hg contents only 2−3 times higher than those measured in Metz (*45*). The fact that Hg concentrations in lichens are very similar in space and time may indicate that there is no significant contrast in oxidant concentrations in the atmosphere of the Metz area.

Long-Term Trends in Isotopic Composition of Hg in Lichens. The Hg isotopic composition measured in lichens from all the sampling sites in function of the year and the species are presented in SI Table SI-S1. For all lichens, even isotopes (^{202}Hg, ^{200}Hg, ^{198}Hg) had relative abundances that follow a mass fractionation trend (MDF), whereas, odd mercury isotopes (^{201}Hg, ^{199}Hg) deviated from the MDF relationship suggesting MIF. The δ^{202}Hg values measured in all lichens ranged from −0.4 to −2.3 ‰. Recorded odd isotope anomalies were negative, in agreement with literature values reported for other lichens or mosses (*32, 33*) and ranged from −0.13 to −0.61‰ for the Δ^{199}Hg, with similar values for Δ^{201}Hg. In addition to biophysico-chemical processes, which can fractionate Hg isotopes directly within the source (natural

TABLE 1. Average Concentrations and Isotopic Compositions (MDF and MIF) in Lichens for the Individual Geographical Areas

Sample Name	n_1[a]	n_2[b]	Hg range (ng.g^{-1})	Hg average (ng.g^{-1})	δ^{202}Hg	2SE	Δ^{199}Hg	2SE	Δ^{201}Hg	2SE	Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg	2SE
industrial sites	2	2	78−115	97	**−1.90**	0.19	**−0.15**	0.05	**−0.16**	0.07	0.94	0.16
industrial valley	4[d]	5	82−148	108	**−2.07**	0.21	**−0.27**	0.05	**−0.30**	0.07	0.92	0.09
urban area	5	8	88−151	108	**−0.95**	0.29	**−0.28**	0.05	**−0.38**	0.07	0.73	0.03
suburb area	8[c]	15	76−163	106	**−1.00**	0.19	**−0.39**	0.05	**−0.46**	0.07	0.86	0.04
rural area	4	9	77−177	108	**−1.27**	0.23	**−0.50**	0.05	**−0.54**	0.07	0.93	0.0

[a] Number of sampling sites throughout the years in each geographical area. [b] Number of lichens used to calculate average concentrations and isotopic compositions. [c] SA-12 was removed from the calculations see SI. [d] IV-49 was removed from the calculations see SI.

or anthropogenic), transport as well as deposition processes of atmospheric Hg involving photochemistry, oxidation, and phase changes may also fractionate Hg isotopes. However, whereas the amplitude of fractionation is known for some reduction reactions, no data are available yet concerning the reactions that lead to Hg^0 oxidation.

In this study, the sampling was a function of the geographical area, the time as well as the lichen specie. SI Figures SI-S3 and SI-S4 report, respectively, the δ^{202}Hg and the Δ^{199}Hg for each sampling point as a function of the year and the lichen specie. Comparison of the δ^{202}Hg and Δ^{199}Hg for the same lichen specie over the years indicates no significant changes for UA-21 and SA-24 and slight changes for SA-07 and RA-10. For a given year, comparison between different lichen species indicates no significant differences in δ^{202}Hg for sites UA-18, RA-35, and RA-01 or in Δ^{199}Hg for sites UA-18, SA-14, SA-29, and RA-35. Slight differences in δ^{202}Hg were observed between species for sites SA-14 and SA-29 and in Δ^{199}Hg only in site RA-01. Hence, similar to Hg concentrations, Hg isotopic compositions do not show any temporal trend and are not biased by the lichen specie analyzed. While further investigations remain necessary to better understand and constrain Hg uptake by lichens and associated isotopic fractionation, it appears that the Hg isotopic compositions of lichens at various sites are representative of the atmospheric Hg sampled by the lichen. Thus, isotopic compositions were averaged for all of the lichens collected at a given site throughout the years, as was done for concentrations. The average Hg isotope composition measured in lichens from the individual geographic areas is presented in Table 1. The δ^{202}Hg was variable within a given geographical area, with a dispersion of ca. 1‰ for some zones. Differences between the average δ^{202}Hg values of lichens in UA, SA, RA (−0.95 ‰, −1.00 ‰, −1.27 ‰, respectively) were found to be insignificant ($p \geq 0.1141$). Contrary to Hg concentrations, which did not differ between zones, the average δ^{202}Hg value of lichens from the IV zone was significantly lighter (−2.07 ‰) than those measured for the three nonindustrial areas ($p \leq 0.0004$). Furthermore lichens sampled at the two industrial sites (I) within IV displayed similar δ^{202}Hg (−1.90‰). This suggests that the Hg taken up by the lichens in the industrial area had different emission sources from that found in the urban, suburban, and rural areas. Furthermore, average Δ^{199}Hg measured in IV, UA, SA, and RA (see Table 1) were found to be significantly different from one area to another ($p \leq 0.0017$), also suggesting the contribution of different mercury sources.

Odd isotope deficits in lichens are believed to be representative of atmospheric Hg, which is the complementary reservoir of aquatic Hg in terms of isotope fractionation (*33*). This is because Hg(II) photoreduction of the aquatic reservoir yields positive Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg for residual Hg(II) with a Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg close to unity (*22*), whereas Hg in lichens have negative Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg, also with a Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg close to unity. The magnetic isotope effect (MIE) is responsible for these anomalies (*22*). Whereas lichens sampled in

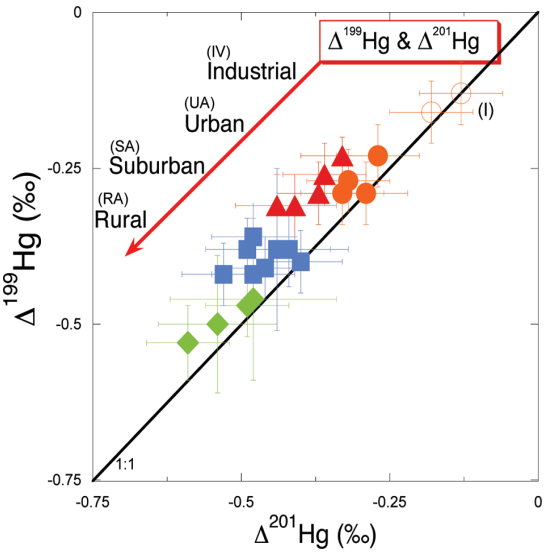


FIGURE 1. Average isotopic anomalies plotted as Δ^{199}Hg vs Δ^{201}Hg for the lichens sampled over the years 2001, 2003, 2006, 2008, and 2009 in the studied area. Rural Area (RA; ♦), Suburban Area (SA; ■), Urban Area (UA; ▲), Industrial Valley (IV; ●), Industrial sites (I; ○). In such an end-member model approach, a less negative odd isotope anomaly corresponds to a higher contribution of direct anthropogenic emissions.

I, IV, RA yielded Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg ratios falling on the 1:1 line (Figure 1), significant deviations were observed for all the lichens sampled in UA (average Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg = 0.74 ± 0.04 2SE, $n = 8$) and some lichens in SA. The ratio of anomalies suggests a higher ^{201}Hg deficit that is not in agreement with theoretical as well as experimental works which both suggest ratios between 1 and 1.3 for the MIE (*22, 27, 47*). Ratios between 1.6 and 2.45 are expected for the nuclear field shift effect (NFS) according to the nuclear charge radii used in the calculation (*28−30, 32, 47*).

Thus, all Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg ratios close to unity measured in lichens may readily be explained by MIE. However, Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg ratios lower than unity have rarely been reported in the literature (*32*). In the MIE theory, the amplitude of the odd isotope anomalies may be related to the absolute value of the magnetic moments of ^{199}Hg and ^{201}Hg (0.5029 and 0.5609 μ_B respectively). The resulting Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg ratio should be close to unity because of the similarity in the absolute magnetic moment values. However, the amplitude of anomalies may be controlled by other processes such as electron charge density and nuclear volume (*48*). The relative contributions of these processes according to the type of reaction may result in various Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg ratios (*27, 28, 49*), possibly lower than unity. Alternatively, mixing of Hg affected by MIE and NFS from two different reservoirs may yield apparently low ratios. Such processes have not yet been

identified in natural environments or demonstrated in experimental studies. Our findings indicate that more work is needed to understand MIF processes.

End Member Model Mixing Approach. Lichens from the RA displayed the largest anomaly with an average Δ^{199}Hg of −0.50 ‰ ± 0.05 (2SE, $n = 4$), followed by that of the SA with −0.39 ‰ ± 0.05 (2SE, $n = 8$). Lichens from both the UA and IV displayed average Δ^{199}Hg of −0.28 ± 0.05 ‰ (2SE, $n = 5$) and −0.27 ± 0.05 ‰ (2SE, $n = 5$), respectively. Finally, lichens sampled at industrial sites (I) within IV had Δ^{199}Hg of −0.15 ± 0.05 ‰ (2SE, $n = 2$). The largest anomaly measured in lichens from remote areas yielded Δ^{199}Hg of ca. −1‰, which was interpreted as the isotopic composition of the global atmospheric pool (*33*). Thus, any intermediate values between −1 and 0‰ may be viewed as mixtures between the global atmospheric pool (natural and/or anthropogenic Hg that cycled through photoreduction in both aquatic and terrestrial environments) and an end-member with no anomaly, possibly direct anthropogenic emissions. This is because most Hg or Hg-containing ore rocks and industrial materials display no Hg isotopic anomaly (*19, 20, 23, 37*). In this study, the fact that lichens sampled on industrial sites (I), had the smallest anomaly suggests that Hg originated mainly from nearby anthropogenic sources. This is also supported by very high Fe and other metal enrichment factors compared to other sites (≈4-fold for Fe/Al and 3- and 7-fold for Cr/Al and Pb/Al respectively) shown by our preliminary unpublished data. Also, the measured Δ^{199}Hg value decreased with increasing distance from direct Hg anthropogenic sources to reach the most negative value in the rural area. These results reinforce the hypothesis formulated by Carignan et al. (*33*) concerning the end-members of the mixing model for the Hg isotopic composition in the atmosphere. Assessing the relative contributions from these two end-members may be possible assuming that the isotopic compositions of the Hg derived from the two mixing sources remained unchanged during transport and deposition. Currently, no data are available for photooxidation of GEM prior to its deposition, or oxidation in clouds, that may lead to MIF. Moreover, it is likely that lichen close to the stacks in the industrial valley did not sample the same Hg fraction as that sampled by lichens in other areas (probably more GOM and particulate Hg contribution in IV than other areas like SA and RA). Furthermore, whereas Carignan et al. (*33*) estimated that the global atmospheric Hg pool involved odd isotope deficits around −1‰ (Δ^{199}Hg), Sherman et al. (*36*) investigated the isotopic composition of total gaseous mercury (TGM) in the arctic region and did not find significant negative isotope anomalies. However, these latter measurements represented the instantaneous isotopic composition of the atmosphere, whereas lichens sampled long-term deposition and adsorption of atmospheric Hg. Nevertheless, there is a possibility that the isotopic composition of the atmospheric pool varies with the geography. Currently, there are no data available on the isotopic composition of TGM in the city of Metz or in the surrounding areas. Because rural areas include a smaller proportion of direct anthropogenic sources, to a first approximation, an alternative end-member composition of −0.6‰ (the lower Δ^{199}Hg value in RA) can be suggested for the local/regional atmospheric pool. However, such a composition would imply that rural areas did not integrate Hg from direct anthropogenic inputs (such as those from UA or IV). Thus, considering that the atmospheric pool may vary at least between −0.6 and −1‰, the contribution of direct anthropogenic sources to the total Hg measured in lichens would range from 50 to 75% in the lichens in UA.

Coupling MDF and MIF Anomalies in Lichens. Figure 2 presents Δ^{199}Hg plotted against δ^{202}Hg and composition fields for individual studied areas. Although lichens sampled within the IV area had slightly lower Δ^{199}Hg values, they displayed

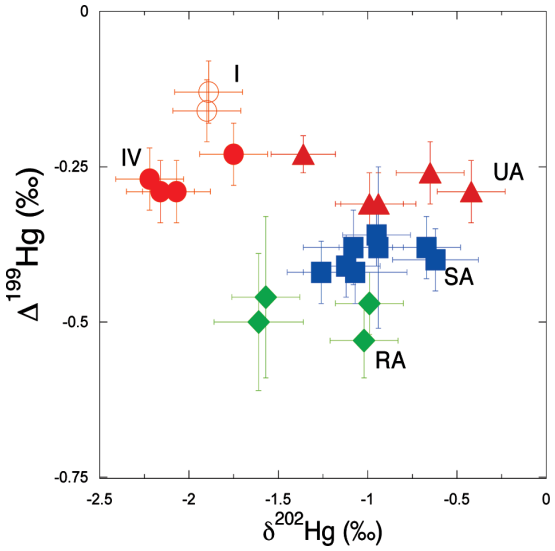


FIGURE 2. Δ^{199}Hg versus δ^{202}Hg for the lichens sampled over the years 2001, 2003, 2006, 2008, and 2009 in the studied area. Symbols as in Figure 1. MDF combined with MIF show significant differences in the signature found in IV and UA both affected by the same isotopic anomalies.

very similar δ^{202}Hg to those measured in lichens sampled on industrial sites (I), suggesting that Hg deposition within the valley mainly originates from the local industries. On the other hand, although having similar Δ^{199}Hg, lichens from the UA have an average δ^{202}Hg values shifted toward heavier Hg, suggesting that Hg deposited from the atmosphere in the UA did not originate directly from the industrial valley. Thus, considering alteration of the isotopic composition during transport to be insignificant, direct anthropogenic input would have different sources in the IV and in the UA. Indeed, numerous potential anthropogenic sources may be present in the UA, such as domestic heating systems, small industrial complexes, commercial activities, road traffic, etc. As suggested by the similar δ^{202}Hg values, the direct anthropogenic contribution to atmospheric deposits in the SA and RA zones would also be of urban origin, and not "industrial" from the IV zone. This might be explained by the topography of the area and the main wind directions (SW and NE).

Figure 3 presents the average compositions of lichens in a Δ^{199}Hg versus δ^{202}Hg diagram. Lichen from the I and IV are individualized from the other zones suggesting again a different origin for Hg in the atmospheric deposits of these sites. The alignment of the data points in the two subgroups may be used to tentatively estimate the compositions of the source end-members. In such a scheme, anthropogenic Hg from the UA and the IV would have a similar Δ^{199}Hg close to zero but different δ^{202}Hg values of −0.40 ‰ and −1.75 ‰ respectively. Indeed, although lichens from the remote area close to Hudson Bay (Canada) have a Δ^{199}Hg close to −1‰, δ^{202}Hg is closer to 0‰. Adding these results to the diagram of Figure 3, a general negative relationship may be observed between Δ^{199}Hg and δ^{202}Hg. Nevertheless, the scatter of the data points for the present study may suggest that more than two Hg sources are involved: the local/regional atmospheric pool, the industrial pool and an "urban" pool. Thus, whereas the Hg concentrations may be homogeneous throughout a large part of the atmospheric reservoir, the Hg isotopic composition (MDF and MIF) in the atmosphere is certainly representative of the site (contribution of natural versus anthropogenic sources). These end-members need to be verified but the combination of MDF and MIF is certainly

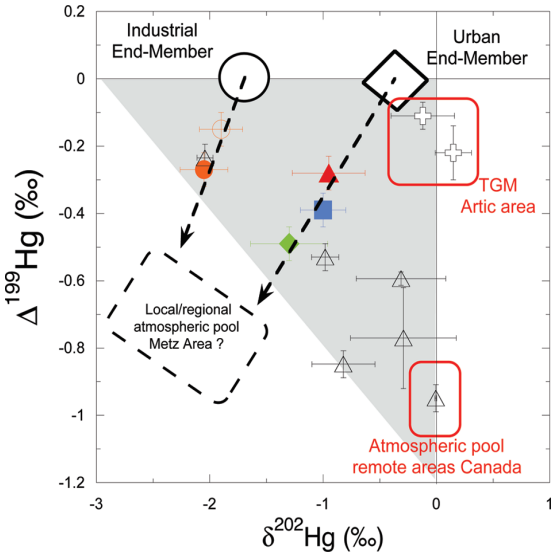


FIGURE 3. Δ^{199}Hg versus δ^{202}Hg for each individual geographical area. Symbols as in Figure 1. Relationship between RA, SA, and UA suggests mixing between urban Hg with δ^{202}Hg; Δ^{199}Hg of −0.40‰; 0‰ and the local/regional atmospheric Hg pool having a lower Δ^{199}Hg value. End-member in IV is significantly different from that reported for the urban area with a δ^{202}Hg; Δ^{199}Hg of −1.7‰; 0‰. For comparison open triangles are lichens from the boreal forest of Québec (*33*) and open crosses are TGM in Barrow, Alaska (*36*). The distribution of the data points may be explained by a multisource system involving primarily Hg from industrial sources and the local/regional atmospheric pool.

useful for discriminating specific anthropogenic sources from the global atmospheric Hg pool.

Tracing a Mercury Point source. Lichen sample CP-27 (SI Figures SI-S1 and SI-S5 and Table SI-S1) displayed elevated Hg concentrations throughout the years (average [Hg] of ca. 400 ng·g^{-1}). Furthermore, a distinct positive δ^{202}Hg averaging +1.38‰ (2SE, $n = 4$) was measured. These results contrast with all other Hg concentrations and isotopic compositions measured in the studied area and CP-27 was thus considered as a contaminated point. Samples from surrounding localities have Hg concentrations and isotopic compositions typical of the suburban area (SA/ACP 38−39−40−41). One sample (SA/ACP 42) located within 200 m of the contaminated point presented intermediate Hg concentration and isotopic composition ([Hg] = 196 ng.g^{-1} and δ^{202}Hg = +0.46‰, see SI Table SI-S1 and Figure SI-S6). Details on these particular sampling sites are given in the SI. The relationship between the contaminated point (CP-27), the intermediate point (SA/ACP 42) and the suburban average (mean of SA/ACP 38−39−40−41) is linear in the δ^{202}Hg vs 1/[Hg] diagram presented in Figure 4, strongly suggesting physical mixing between two mercury sources having distinct isotopic compositions and concentrations. The Hg-rich point source would have a high δ^{202}Hg ≥ 1.5‰ (Figure 4). A surprising observation is that these three points (one corresponds to the average suburban composition measured on five lichens) have negative Δ^{199}Hg anomalies of ca. −0.45‰ suggesting that MIF was already developed in the contaminant source/emission (SI Figure SI-S7). The exact nature of such a contamination is not known for now but our results strongly support the effectiveness of Hg isotopes for identifying various sources and types of emissions of atmospheric mercury.

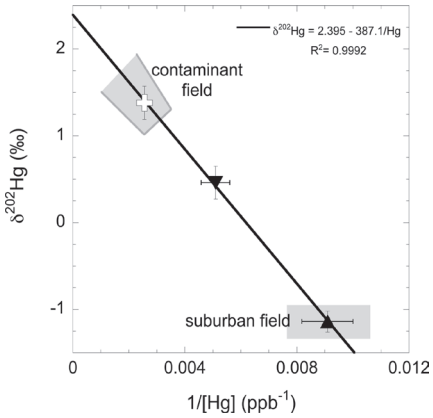


FIGURE 4. Data from the contaminated point (CP-27, open + sign), intermediate point (SA/ACP 42,▼) and average suburban point (SA/ACP 38-39-40-41, ▲) in a δ^{202}Hg vs 1/[Hg] diagram suggesting physical mixing of two sources. The dispersion of the Hg-rich contaminant did not exceed 200 m.

Acknowledgments

We thank all the lichen samplers over the years (L. Marin, J. Banse, C. Cloquet, L. Fenet), Laurie Reisberg and Catherine Zimmermann (CRPG) for HPA assistance, Luc Marin and Jitka Lhomme (CRPG-SARM) for their technical support, S. Bouchet for GC-ICP/MS analyses, Remy Freydier and Sylvain Berail for analytical assistance on the LMTG Neptune and the IPREM Nu Plasma respectively. We also address special acknowledgments to Gaelle Deletraz for map realisation at the Laboratory "Société Environnement Territoire", University of Pau CNRS-UMR 5603 and Edwige Guerlet (IPREM/EEM) for her help with statistical calculations. We thank three anonymous reviewers for their constructive comments that greatly improved the manuscript. This work benefited from a CNRS EC2CO BIOMELI project grant. This is the CRPG contribution N° 2067.

Supporting Information Available

Additional data, tables, method descriptions and discussion. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

Literature Cited

(1) Selin, N. E. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2009**, *34*, 43–63.
(2) Lindberg, S.; Bullock, R.; Ebinghaus, R.; Engstrom, D.; Feng, X. B.; Fitzgerald, W.; Pirrone, N.; Prestbo, E.; Seigneur, C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* **2007**, *36* (1), 19–32.
(3) Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Steenhuisen, F.; Wilson, S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* **2006**, *40* (22), 4048–4063.
(4) Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Fudala, J.; Strzelecka-Jastrzab, E.; Hlawiczka, S.; Panasiuk, D. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Sci. Total Environ.* **2006**, *370* (1), 147–156.
(5) Schroeder, W. H.; Munthe, J. Atmospheric mercury—An overview. *Atmos. Environ.* **1998**, *32* (5), 809–822.
(6) Lin, C. J.; Pehkonen, S. O. The chemistry of atmospheric mercury: A review. *Atmos. Environ.* **1999**, *33* (13), 2067–2079.
(7) Telmer, K.; Bonham-Carter, G. F.; Kliza, D. A.; Hall, G. E. M. The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (14), 2961–2980.
(8) Sterckeman, T.; Douay, F.; Proix, N.; Fourrier, H.; Perdrix, E. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water, Air, Soil Pollut.* **2002**, *135* (1−4), 173–194.

(9) Cloquet, C.; Carignan, J.; Libourel, G.; Sterckeman, T.; Perdrix, E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (8), 2525–2530.
(10) Sivry, Y.; Riotte, J.; Sonke, J. E.; Audry, S.; Schafer, J.; Viers, J.; Blanc, G.; Freydier, R.; Dupre, B. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chem. Geol.* **2008**, *255* (3−4), 295–304.
(11) Mattielli, N.; Petit, J. C. J.; Deboudt, K.; Flament, P.; Perdrix, E.; Taillez, A.; Rimetz-Planchon, J.; Weis, D. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmos. Environ.* **2009**, *43* (6), 1265–1272.
(12) 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. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (1), 33–39.
(13) Carignan, J.; Gariepy, C. Isotopic composition of epiphitic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59* (21), 4427–4433.
(14) Simonetti, A.; Gariepy, C.; Carignan, J. Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Quebec, Canada: Inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64* (1), 5–20.
(15) Simonetti, A.; Gariepy, C.; Banic, C. M.; Tanabe, R.; Wong, H. K. Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Quebec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (16), 3285–3294.
(16) Cloquet, C.; Carignan, J.; Libourel, G. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmos. Environ.* **2006**, *40* (3), 574–587.
(17) Biswas, A.; Blum, J. D.; Bergquist, B. A.; Keeler, G. J.; Xie, Z. Q. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (22), 8303–8309.
(18) Laffont, L.; Sonke, J. E.; Maurice, L.; Hintelmann, H.; Pouilly, M.; Bacarreza, Y. S.; Perez, T.; Behra, P. Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (23), 8985–8990.
(19) Stetson, S. J.; Gray, J. E.; Wanty, R. B.; Macalady, D. L. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste calcine from areas mined for mercury. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (19), 7331–7336.
(20) Smith, C. N.; Kesler, S. E.; Klaue, B.; Blum, J. D. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology* **2005**, *33* (10), 825–828.
(21) Foucher, D.; Hintelmann, H. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384* (7−8), 1470–1478.
(22) Bergquist, B. A.; Blum, J. D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **2007**, *318* (5849), 417–420.
(23) Smith, C. N.; Kesler, S. E.; Blum, J. D.; Rytuba, J. J. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *269* (3−4), 398–406.
(24) Gehrke, G. E.; Blum, J. D.; Meyers, P. A. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (6), 1651–1665.
(25) Sherman, L. S.; Blum, J. D.; Nordstrom, D. K.; McCleskey, R. B.; Barkay, T.; Vetriani, C. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2009**, *279* (1−2), 86–96.
(26) Zambardi, T.; Sonke, J. E.; Toutain, J. P.; Sortino, F.; Shinohara, H. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth Planet. Sci. Lett.* **2009**, *277* (1−2), 236–243.
(27) Zheng, W.; Hintelmann, H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (22), 6704–6715.
(28) Zheng, W.; Hintelmann, H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (12), 4238–4245.
(29) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (10), 2693–2711.
(30) Wiederhold, J. G.; Cramer, C. J.; Daniel, K.; Infante, I.; Bourdon B. K.; Kretzschmar R., Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg(II) species and thiol-bound Hg. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, doi: 10.1021/es100205t.
(31) Jackson, T. A.; Whittle, D. M.; Evans, M. S.; Muir, D. C. G. Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems. *Appl. Geochem.* **2008**, *23* (3), 547–571.
(32) Ghosh, S.; Xu, Y. F.; Humayun, M.; Odom, L. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2008**, *9*.
(33) Carignan, J.; Estrade, N.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (15), 5660–5664.
(34) Gantner, N.; Hintelmann, H.; Zheng, W.; Muir, D. C. Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of arctic lakes. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (24), 9148–9154.
(35) Das, R.; Salters, V. J. M.; Odom, A. L. A case for in vivo mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2009**, *10*.
(36) Sherman, L. S.; Blum, J. D.; Johnson, K. P.; Keeler, G. J.; Barres, J. A.; Douglas, T. A. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. *Nat. Geosci.* **2010**, *3* (3), 173–177.
(37) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Measuring Hg isotopes in bio-geo-environmental reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **2010**, *34* (1), 79–93.
(38) Blum, J. D.; Bergquist, B. A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388* (2), 353–359.
(39) Backor, M.; Loppi, S. Interactions of lichens with heavy metals. *Biol. Plant.* **2009**, *53* (2), 214–222.
(40) Garty, J. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: Theory and application. CRC. *Crit. Rev. Plant Sci.* **2001**, *20* (4), 309–371.
(41) Horvat, M.; Jeran, Z.; Spiric, Z.; Jacimovic, R.; Miklavcic, V. Mercury and other elements in lichens near the INA Naftaplin gas treatment plant, Molve, Croatia. *J. Environ. Monitor.* **2000**, *2* (2), 139–144.
(42) Guevara, S. R.; Bubach, D.; Arribere, M. Mercury in lichens of Nahuel Huapi National Park, Patagonia, Argentina. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2004**, *261* (3), 679–687.
(43) Rose, E. F.; Carignan, J.; Chaussidon, M. Transfert of atmospheric Boron from oceans to continents: An investigation using precipitation waters and epiphytic lichens. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2000**, *1* (11), 1045.
(44) Wen, H. J.; Carignan, J. Ocean to continent transfer of atmospheric Se as revealed by epiphytic lichens. *Environ. Pollut.* **2009**, *157* (10), 2790–2797.
(45) Carignan J., Sonke J. E., The effect of atmospheric mercury depletion events on the net deposition flux around Hudson Bay, Canada, *Atmos. Environ.* under revision.
(46) Constant, P.; Poissant, L.; Villemur, R.; Yumvihoze, E.; Lean, D. Fate of inorganic mercury and methyl mercury within the snow cover in the low arctic tundra on the shore of Hudson Bay (Quebec, Canada). *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2007**, *112* (D8), .
(47) Schauble, E. A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71* (9), 2170–2189.
(48) Kritee, K.; Barkay, T.; Blum, J. D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (5), 1285–1296.
(49) Zheng, W.; Hintelmann, H. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (12), 4246–4253.

ES100674A

Supporting Information

Isotope Tracing of Atmospheric Mercury Sources in an Urban Area of Northeastern France

Nicolas Estrade, Jean Carignan and Olivier F.X. Donard

21 pages (including title page)

7 Figures (SI-S1 to SI-S7)

2 Tables (SI-S1 and SI-S2)

Lichens sampling description

In order to assure homogeneity of the sample and to perform multiple elemental and isotopic analyses, between 3 and 25 g of lichens hanging on tree branches were collected. The quantity sampled depended upon the lichen abundance at the sampling site. The sampling area at a given site depended also upon the lichen abundance and ranged from $100m^2$ to around $1000m^2$. Lichens were sampled between ground level and 2 meters high.

Living lichens were sampled mainly on thin tree branches (2 to 5 years old depending on the tree). Hence, we estimated that the age of the lichens sampled at a site may range from 2 to 5 years. The sampling of a large amount of material was aimed to recover homogeneous age fractions of lichens at each site.

When available, different species were separated at a given site. Indeed, because lichens do not have the same behaviour regarding atmospheric air composition, the same species were not present at each sampling site. Some lichens are airborne pollution sensitive (e.g. Usnea species) whereas others are pollution tolerant (e.g. Xanthoria Parietina). Thus, depending on the sampling site and the lichen diversity and abundance, 4 fruticose species (Usnea sp (US), Ramalina farinacea (RF), Evernia prunastri (EP), Pseudevernia furfuracea (PF)) and 4 foliose species were sampled (Hypogymnia physodes (HP), Physcia tenella (PT), Xanthoria parietina and/or polycarpa (XP)). Furthermore, several fruticose species could have been mixed (Mix F) to satisfy a sufficient amount of matter for homogeneity and analytical issues.

Lichens were sampled with gloves and plastic tweezers in order to avoid contact and inclusion of tree bark (specifically in the case of foliose species sampling). Then, samples were put into polyethylene bags prior to sample proceeding.

For most of the sites, sampling was done over the years 2001, 2003, 2006, 2008 and 2009. In total, the Hg isotopic composition of lichens was investigated at 31 sampling sites (Figure SI-S1) corresponding to 51 lichen samples analyzed. 10 of the 31 sampling sites

(corresponding to 19 of 51 lichen samples) were already presented in Carignan et al. (*33*). Information about type of lichen, sampling year and area, concentration and isotopic composition are given in Table SI-S1.

Sampling Sites Description

The region of study was divided into four major areas and one sub-area based (see Figure SI-S1) on quantitative criteria such as the inhabitant density, the presence or absence of industries, the proximity to anthropogenic emissions (road, commercial activities), the topography, the distance to the city of Metz, the density of forests and agricultural fields. Subdivisions identified were: rural area (RA), suburban area (SA), urban area (UA), industrial area (IV) and one sub-area located within the IV: industrial sites (I). In addition, one site with high Hg content measured in lichens drew our attention. Surroundings of this "contaminated point" (CP) located within the suburban area (Figure SI-S1) were sampled more intensively (SA/ACP). Descriptions of all these areas are given below.

Urban Area (UA, 5 sites). Sampling of the five lichen sites was done at the fringe of the historical centre, mainly because of the quantity of lichen available (distance from the city centre was less than 3 km). The population density within the urban area is 3000 inhab/km^2. Within this area, anthropogenic Hg sources may be multiple including domestic heating, urban traffic, one municipal waste incinerator, one coal and gas fired power plant.

Suburban Area (SA, 9 sites). This area is located between the rural area and the urban area (between 3 and 10 km from the city centre). With a density of inhabitants far less than in the urban area lichens were always sampled close to important roads or road connexions. Main anthropogenic Hg sources are a large coal fire power plant (500 MW) at the north of the city of Metz (in front of SA-12 sample, see Figure SI-S1), one waste combustor and domestic heating.

Rural Area (RA, 4 sites). This area comprised four sites sampled at a minimum of 12 Km from the city of Metz. Lichens were sampled at the edge of small woods surrounded by large cultivated fields and far from any roads, industrial activities or housing areas. Other than agricultural use (fertilizer, pesticides...), direct anthropogenic sources are scarce. Natural source emissions, such as soils or vegetation may be significant.

Industrial Valley (IV, 5 sites). The area covered in this study is the Southern part of the largest French industrial valley (Mosellan Valley), from Metz to Luxembourg. The studied area was located within the Orne Valley, which comprised an important number of iron mines and steel and iron factories. All the iron mines as well as many of the factories located within this valley were progressively closed during the 70-90's. Nevertheless, some large factories remain still active in the valley. Lichens IV-45 and IV-48 were sampled at the bottom of the valley (160 m elevation) whereas IV-46 and IV-47 were sampled at the top of the hills (250 and 350 m elevation respectively). IV-49 was sampled at a reconverted industrial site (now a large commercial mall).

Industrial sites (I, 2 sites). Two lichens were sampled at two different iron and steel factories still in operation at the time of the study, located within the industrial valley (IV). I-43 was sampled at the factory **(**steel industry and agglomerates**)** located in the town of Rombas (160 m elevation). Lichens were sampled just behind the fences of the factory on the west and south sides at around 50 to 100 meters of the stacks. I-44 was sampled at the factory (blast furnaces) located in the town of Gandrange (160 m elevation). Lichens were sampled just behind the fences of the factory on the south side from 50 to 200 meters of the stacks. For these two sites the foliose and fruticose lichen diversity was very low. Only two foliose lichen species were observed with a high abundance and identified as xantoria parietina and/or xantoria polycarpa (XP). Xanthoria parietina is known to be highly tolerant to airborne

S4

pollution such as acid rain and heavy metals and thus are characteristic lichens found in the polluted area.

Contaminated point (CP-27, Figure SI-S5, 1 site) and Suburban Area Around the Contaminated Point (SA/ACP, Figure SI-S5, 5 sites). This point is located in the suburban area as shown on the general map (see Figure SI-S1). The contaminated point (CP-27) was found next to an agricultural field, a small wood, several houses and a highway, including a service area about 1 km away (Figure SI-S5). Lichens from this site have Hg concentrations ranging between 350 and 450 $ng.g^{-1}$ over the years 2001 to 2008 (see Table SI-S1). In order to trace the dispersion of Hg around this site, five lichens were sampled covering an area of 2 km^2 (see Figure SI-S5).

Analytical Methods

All the lichens (other the ones reported in Carignan et al. (*33*)) were dried in the laboratory (105°C during at least 24 hours) or freeze-dried according to the method reported by Carignan and Gariépy (*13*). Between 0.5 and 1.5 g of dried matter was introduced into 6 ml of concentrated HNO_3 prior to achieve the high temperature and high pressure digestion method applied to the lichen reference material BCR-482 described in Estrade et al. (*37*).

Hg concentrations of lichens sampled from 2001 to 2008 were analysed after digestion using Gas chromatography-isotope-dilution coupled to Thermo-Finnigan X2 ICP-MS (Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) in Pau) according to the method described in Montperrus et al. In order to assure 100% digestion yield, multiple digestions of the lichen reference material BCR-482 were performed as well as digestion of lichens already analysed in Carignan et al. (33) (e.g. RA-10, RA-35) and duplicate of digestion (RA-01) (see Table S1). Hg concentrations of lichens sampled in 2009 were determined on dry material by using the mercury analyser Milestone DMA-80®. Here,

multiple digestions of the BCR-482 were also done as well as digestion duplicate (e.g. IV-47). Digestion yields were directly measured comparing the intensity of the sample relative to the reference material NIST 3133 in the same acidic matrix on the MC-ICP-MS before the isotopic analysis.

The isotopic compositions of lichens were analyzed by using a cold-vapor generation system (home-made gas-liquid separator, see Estrade et al. (*37*)) coupled to a Nu Plasma HR (Nu Instruments, UK) MC-ICP-MS at the IPREM/LCABIE in Pau, as described in Estrade et al. (37). Digested lichens as well as the NIST SRM 3133 reference material "delta zero" were diluted in a similar acidic matrix (between 10 and 20% HNO_3 v/v) to appropriate Hg concentrations (3 to 5 $\mu g.L^{-1}$) and Hg(II) was reduced on line with 3% w/v $SnCl_2$ (Alfa Aesar NormaPur) in 1 $mol.L^{-1}$ supra pur HCl. The instrumental mass bias drift was monitored by using the standard-sample-standard bracketing method and NIST SRM 997 Thallium as the internal reference and corrected with the exponential mass fractionation law. The Thallium was continuously introduced using a desolvation unit (DSN). Mixing with Hg^0 was done into the ICP-MS torch using a double input torch. Additional descriptions are provided in Estrade et al. (*37*).

Variations in Hg isotopic composition are expressed relative to the standard reference material NIST SRM 3133, using the delta notation and following recent recommendations for Hg isotope measurement (Blum and Bergquist (*38*)):

$$\delta^{X/198}(‰)_{sample/NIST3133} = \left(\frac{^{X/198}Hg_{sample}}{^{X/198}Hg_{NIST3133}} - 1\right) \times 1000.$$

where X represents Hg isotopes other than 198. Mass Independent Fractionation (MIF) are expressed as described in Blum and Bergquist (*38*)

$$\Delta^{199}Hg = \delta^{199}Hg_{measured} - 0.252 \times \delta^{202}Hg_{measured}$$

$$\Delta^{200}Hg = \delta^{200}Hg_{measured} - 0.502 \times \delta^{202}Hg_{measured}$$

S6

$$\Delta^{201}Hg = \delta^{201}Hg_{measured} - 0.752 \times \delta^{202}Hg_{measured}$$

$$\Delta^{204}Hg = \delta^{204}Hg_{measured} - 1.493 \times \delta^{202}Hg_{measured}$$

For this study the long term external reproducibility of the method was determined by repeated analyses of the secondary mono-elemental reference material CRPG-RL24H for which our results were compared to published values in Estrade et al. (*37*). The external reproducibility of unknown samples was calculated as 2 standard errors (2SE) of the mean value (from different brackets of the sample), except when this value was lower than the external reproducibility of the method. The isotopic composition of multiple digestions (n=5) of the lichen reference material BCR-482 was in agreement with the value determined in Estrade et al. (*37*). Added to these reference materials, we started to run during the last analysis session the well-characterized UM-Almaden material that showed also results in agreement with the published values (Blum and Bergquist (*38*)). All the results are reported in Table SI-S2.

Statistical calculations

All statistical analyses were undertaken with STATISTICA software, version 5.5 (StatSoft, USA). The mercury concentrations, δ^{202}Hg, Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg were tested by one-way analysis of variance (ANOVA) in order to investigate the effects of sampling areas on the concentration and isotopic results in lichens (degree of freedom =3). Significant differences between paired means were determined by Tukey HSD for unequal N (Spjotvol Stoline). Prior to analysis, homoscedasticity was assessed by Brown-Forsythe test. For all statistical analysis, the significance level was set at $\alpha = 0.05$. The dataset tested included geographical areas UA, SA, RA and IV. Area I was not taken into account because only two samples were available to perform statistical tests.

Additional comments on data points removed from calculations

In order to define average isotopic compositions for each individual area, SA-12 was removed from calculations because of its non-homogeneity between 2003 and 2008. Indeed, its concentration decreased two fold and the Δ^{199}Hg values changed also drastically between these two years. This change in concentration and isotopic composition indicated either a bias in the sampling (e.g. sampling of dead or young lichens) or variation in Hg atmospheric fallout for this given site. In addition, the point IV-49 was removed from calculations because Δ^{199}Hg measured (-0.39 ± 0.05‰) at this point contrasted with the average defined by other sampling sites in the industrial valley (-0.27‰). In fact, point IV-49 was sampled above a slag heap, while are all other sites represent converted industrial sites into commercial and recreational areas since 15 years. Point IV-49 was thus considered as more representative of the suburban area than of the industrial valley.

Additional comments on the Contaminated point (CP-27) and Suburban Area Around the Contaminated Point (SA/ACP). This study is located in the suburban area as showed on Figure SI-S1. The contaminated point was found throughout the years to display an average [Hg] of 400 ng.g^{-1} and a δ^{202}Hg, averaging at +1.38 ± 0.19 ‰ associated with a Δ^{199}Hg of -0.49 ± 0.12 ‰ (CP-27, 2SE n=4, Tab. SI-S1). The lichen SA/ACP-42 was sampled in front of CP-27 on the other side of the highway at c.a. 200 meters away and presents Hg concentration of 196 ng.g^{-1} also, high regarding all others lichens of this area (see Table SI-S1 and Figure SI-S6). Furthermore, this lichen displays a δ^{202}Hg +0.46 ± 0.19 ‰ that is lighter than CP-27, but heavier than all other lichens from suburban area. It shows a similar Δ^{199}Hg (-0.42 ± 0.05 ‰) to SA/ACP lichens (see Fig SI-S7). Lichens SA/ACP 38-39-40-41 were sampled over 200m away from CP-27 and show Hg concentrations in the average determined for all others lichens of the study (80-130 ng.g^{-1}, Table SI-S1 and Figure SI-S6) with isotopic compositions

in the range determined for the suburban area (δ^{202}Hg = -1.14 ± 0.12‰; Δ^{199}Hg = -0.42 ± 0.05‰ and Δ^{201}Hg = -0.46 ± 0.06 ‰, 2SE, n=4). Figure SI-S7 presents the Δ^{199}Hg versus the δ^{202}Hg of the contaminated point (CP-27) and lichens sampled in the surrounding area. It clearly shows that this contamination source has a small-scale impact, probably limited to a few hundred meters.

Literature cited

Monperrus, M.; Tessier, E.; Veschambre, S.; Amouroux, D.; Donard, O., Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005,** *381*, (4), 854-862.

TABLES

TABLE SI-S1: Summary of sampling year, type of lichens, Hg concentrations and mercury isotope compositions of lichens sampled on the different geographical areas of the study

Sample Name	Year	Lichen specie	Hg (ng g^{-1})	RSD (%)[a]	n[b]	Study[c]	δ^{199}Hg	2SE	δ^{200}Hg	2SE	δ^{201}Hg	2SE	δ^{202}Hg	2SE	δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg	2SE	Δ^{200}Hg	2SE	Δ^{201}Hg	2SE	Δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg/ Δ^{201}Hg
Urban Area (UA)																									
UA-21A	2001	HP	88		1	A	-0.57		-0.64		-1.37		-1.42				-0.22		0.07		-0.30				0.71
UA-21	2006	HP	91		1	A	-0.57		-0.52		-1.33		-1.30				-0.24		0.13		-0.35				0.68
UA-21			**90**	**2**			**-0.57**	**0.01**	**-0.58**	**0.18**	**-1.35**	**0.07**	**-1.36**	**0.18**			**-0.23**	**0.03**	**0.10**	**0.09**	**-0.33**	**0.07**			**0.69**
UA-17	2008	EP	**134**	**13**	2	B	**-0.56**	**0.07**	**-0.49**	**0.09**	**-1.15**	**0.13**	**-0.99**	**0.19**	**-1.55**	**0.29**	**-0.31**	**0.05**	**0.01**	**0.06**	**-0.41**	**0.07**	**-0.08**	**0.15**	**0.76**
UA-18	2003	HP	97		1	A	-0.62		-0.50		-1.33		-1.11				-0.34		0.06		-0.49				0.69
UA-18a	2006	EP	93		1	A	-0.51		-0.36		-0.98		-0.75				-0.32		0.02		-0.41				0.77
UA-18	2008	Us+EP	86		1	B	-0.52	0.07	-0.44	0.09	-1.14	0.13	-0.97	0.19	-1.33	0.29	-0.28	0.05	0.05	0.06	-0.41	0.07	0.11	0.15	0.67
UA-18			**92**	**6**			**-0.55**	**0.07**	**-0.43**	**0.09**	**-1.15**	**0.20**	**-0.94**	**0.21**	**-1.33**	**0.29**	**-0.31**	**0.05**	**0.04**	**0.06**	**-0.44**	**0.07**	**0.11**	**0.15**	**0.71**
UA-16	2008	EP	**151**	**15**	2	B	**-0.43**	**0.07**	**-0.28**	**0.09**	**-0.85**	**0.13**	**-0.65**	**0.19**	**-1.04**	**0.29**	**-0.26**	**0.05**	**0.04**	**0.06**	**-0.36**	**0.07**	**-0.07**	**0.15**	**0.74**
UA-15	2008	EP	**125**	**13**	1	B	**-0.40**	**0.07**	**-0.16**	**0.09**	**-0.69**	**0.13**	**-0.42**	**0.19**	**-0.72**	**0.29**	**-0.29**	**0.05**	**0.05**	**0.06**	**-0.37**	**0.07**	**-0.09**	**0.15**	**0.79**
Suburb Area (SA)																									
SA-07	2003	EP	110		1	A	-0.71		-0.51		-1.32		-1.10				-0.43		0.04		-0.49				0.88
SA-07	2006	EP	93		1	A	-0.67		-0.39		-1.19		-0.92				-0.44		0.07		-0.50				0.88
SA-07	2008	EP	78		2	B	-0.48	0.12	-0.32	0.13	-0.94	0.20	-0.79	0.27	-1.33	0.29	-0.28	0.05	0.07	0.06	-0.35	0.07	-0.15	0.15	0.80
SA-07			**94**	**17**			**-0.62**	**0.17**	**-0.41**	**0.13**	**-1.15**	**0.27**	**-0.94**	**0.22**	**-1.33**	**0.29**	**-0.38**	**0.13**	**0.06**	**0.06**	**-0.44**	**0.12**	**-0.15**	**0.15**	**0.85**
SA-12B	2003	HP	163		1	A	-0.77		-0.73		-1.71		-1.61				-0.36		0.08		-0.50				0.73
SA-12	2008	HP	83		1	B	-0.61	0.07	-0.73	0.09	-1.45	0.13	-1.58	0.19	-2.42	0.29	-0.21	0.05	0.06	0.06	-0.27	0.07	-0.06	0.15	0.79
SA-12			**123**	**46**			**-0.69**	**0.07**	**-0.73**	**0.09**	**-1.58**	**0.13**	**-1.59**	**0.19**	**-2.42**	**0.29**	**-0.29**	**0.15**	**0.07**	**0.06**	**-0.38**	**0.23**	**-0.06**	**0.15**	**0.76**
SA-13	2008	EP	**91**	**9**	1	B	**-0.55**	**0.07**	**-0.30**	**0.09**	**-0.99**	**0.13**	**-0.67**	**0.19**	**-0.94**	**0.29**	**-0.38**	**0.05**	**0.04**	**0.06**	**-0.49**	**0.07**	**0.07**	**0.15**	**0.78**

Sample Name	Year	Lichen specie	Hg (ng g^{-1})	RSD (%)[a]	n[b]	Study[c]	δ^{199}Hg	2SE	δ^{200}Hg	2SE	δ^{201}Hg	2SE	δ^{202}Hg	2SE	δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg	2SE	Δ^{200}Hg	2SE	Δ^{201}Hg	2SE	Δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg/ Δ^{201}Hg
SA-14a	2001	HP	105		1	A	-0.71		-0.56		-1.43		-1.21				-0.41		0.04		-0.52				0.79
SA-14a	2003	HP	111		1	A	-0.74		-0.58		-1.38		-1.23				-0.43		0.04		-0.46				0.93
SA-14	2008	EP, PF	136		1	B	-0.61	0.07	-0.39	0.09	-1.07	0.13	-0.79	0.19	-1.38	0.29	-0.41	0.05	0.01	0.06	-0.47	0.07	-0.21	0.15	0.87
SA-14			**117**	**14**			**-0.69**	**0.08**	**-0.51**	**0.12**	**-1.29**	**0.23**	**-1.07**	**0.29**	**-1.38**	**0.29**	**-0.42**	**0.05**	**0.03**	**0.06**	**-0.48**	**0.07**	**-0.21**	**0.15**	**0.86**
SA-23	2008	EP	**101**	**10**	2	B	**-0.55**	**0.08**	**-0.28**	**0.12**	**-0.87**	**0.22**	**-0.62**	**0.24**	**-0.96**	**0.30**	**-0.40**	**0.05**	**0.03**	**0.06**	**-0.40**	**0.07**	**-0.04**	**0.15**	**0.99**
SA-29	2001	RF	118		1	A	-0.62		-0.36		-1.11		-0.87				-0.40		0.08		-0.46				0.87
SA-29	2003	HP	118		1	A	-0.68		-0.62		-1.40		-1.35				-0.34		0.05		-0.39				0.88
SA-29a	2006	EP	130		1	A	-0.65		-0.47		-1.19		-1.01				-0.39		0.04		-0.42				0.92
SA-29			**122**	**6**			**-0.65**	**0.04**	**-0.48**	**0.15**	**-1.23**	**0.17**	**-1.08**	**0.28**			**-0.38**	**0.06**	**0.06**	**0.04**	**-0.42**	**0.07**			**0.89**
SA-37	2008	Mix F	**121**	**12**	1	B	**-0.60**	**0.07**	**-0.46**	**0.09**	**-1.20**	**0.13**	**-0.95**	**0.19**	**-1.51**	**0.29**	**-0.36**	**0.05**	**0.02**	**0.06**	**-0.48**	**0.07**	**-0.08**	**0.15**	**0.75**
SA-24	2006	EP	76		1	A	-0.68		-0.52		-1.34		-1.09				-0.41		0.03		-0.51				0.79
SA-24	2008	EP	90		1	B	-0.69	0.07	-0.58	0.09	-1.27	0.13	-1.14	0.19	-1.71	0.29	-0.41	0.05	-0.01	0.06	-0.41	0.07	0.00	0.15	0.98
SA-24			**83**	**12**			**-0.69**	**0.07**	**-0.55**	**0.09**	**-1.30**	**0.13**	**-1.12**	**0.19**	**-1.71**	**0.29**	**-0.41**	**0.05**	**0.01**	**0.06**	**-0.46**	**0.07**	**0.00**	**0.15**	**0.89**
SA-19	2008	Mix F	**108**	**11**	1	B	**-0.74**	**0.07**	**-0.60**	**0.09**	**-1.48**	**0.13**	**-1.26**	**0.19**	**-1.94**	**0.29**	**-0.42**	**0.05**	**0.04**	**0.06**	**-0.53**	**0.07**	**-0.06**	**0.15**	**0.80**
Rural Area (RA)																									
RA-10A	2003	EP, PF	85		1	A	-0.99		-0.88		-1.89		-1.74				-0.55		0.00		-0.59				0.94
RA-10	2003	EP, PF	88		1	B	-0.82	0.07	-0.69	0.09	-1.61	0.13	-1.49	0.19	-2.11	0.29	-0.44	0.05	0.06	0.06	-0.49	0.07	0.11	0.15	0.91
RA-10			**87**	**2**			**-0.90**	**0.17**	**-0.78**	**0.19**	**-1.75**	**0.28**	**-1.61**	**0.25**	**-2.11**	**0.29**	**-0.50**	**0.11**	**0.03**	**0.07**	**-0.54**	**0.10**	**0.11**	**0.15**	**0.92**
RA-35	2001	EP, PF	140		2	B	-0.69	0.16	-0.40	0.17	-1.22	0.19	-0.89	0.22	-1.33	0.46	-0.46	0.10	0.04	0.06	-0.55	0.03	0.00	0.13	0.85
RA-35	2003	EP, PF	130		1	A	-0.84		-0.41		-1.33		-0.90				-0.61		0.04		-0.65				0.93
RA-35	2003	EP, PF	177		1	B	-0.82	0.07	-0.47	0.09	-1.40	0.13	-1.07	0.19	-1.68	0.29	-0.55	0.05	0.07	0.06	-0.60	0.07	-0.08	0.15	0.92
RA-35B	2006	US	97		1	A	-0.82		-0.61		-1.47		-1.21				-0.51		0.00		-0.56				0.91
RA-35			**136**	**24**			**-0.79**	**0.07**	**-0.47**	**0.09**	**-1.35**	**0.13**	**-1.02**	**0.19**	**-1.50**	**0.29**	**-0.53**	**0.06**	**0.04**	**0.06**	**-0.59**	**0.07**	**-0.04**	**0.15**	**0.90**

Sample Name	Year	Lichen specie	Hg (ng g^{-1})	RSD (%)[a)]	n[b)]	Study[c)]	δ^{199}Hg	2SE	δ^{200}Hg	2SE	δ^{201}Hg	2SE	δ^{202}Hg	2SE	δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg	2SE	Δ^{200}Hg	2SE	Δ^{201}Hg	2SE	Δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg/ Δ^{201}Hg
RA-03	2008	Mix F	**98**	**10**	2	B	**-0.72**	**0.07**	**-0.43**	**0.09**	**-1.23**	**0.13**	**-0.99**	**0.19**	**-1.49**	**0.29**	**-0.47**	**0.05**	**0.06**	**0.06**	**-0.49**	**0.07**	**-0.02**	**0.15**	**0.96**
RA-01	2008	EP	77		1	B	-0.77	0.07	-0.70	0.09	-1.53	0.13	-1.49	0.19	-2.17	0.29	-0.40	0.05	0.05	0.06	-0.41	0.07	0.05	0.15	0.97
RA-01	2008	RF	78		2	B	-0.94	0.07	-0.82	0.09	-1.78	0.13	-1.64	0.19	-2.41	0.29	-0.53	0.05	0.00	0.06	-0.55	0.07	0.04	0.15	0.97
RA-01			**77**	**1**			**-0.86**	**0.07**	**-0.76**	**0.09**	**-1.66**	**0.13**	**-1.57**	**0.19**	**-2.29**	**0.29**	**-0.46**	**0.13**	**0.02**	**0.07**	**-0.48**	**0.14**	**0.05**	**0.02**	**0.97**
Industrial Sites (I)																									
I-43	2009	XP	**78**	**8**	1	B	**-0.64**	**0.07**	**-0.93**	**0.09**	**-1.61**	**0.13**	**-1.90**	**0.19**	**-2.91**	**0.29**	**-0.16**	**0.05**	**0.02**	**0.06**	**-0.18**	**0.07**	**-0.07**	**0.15**	**0.90**
I-44	2009	XP	**115**	**12**	2	B	**-0.60**	**0.07**	**-0.90**	**0.09**	**-1.55**	**0.13**	**-1.89**	**0.19**	**-2.94**	**0.29**	**-0.13**	**0.05**	**0.04**	**0.06**	**-0.13**	**0.07**	**-0.13**	**0.15**	**0.96**
Industrial Valley (IV)																									
IV-45	2009	HP, PT	**82**	**8**	2	B	**-0.67**	**0.07**	**-0.83**	**0.09**	**-1.59**	**0.13**	**-1.75**	**0.19**	**-2.72**	**0.29**	**-0.23**	**0.05**	**0.05**	**0.06**	**-0.27**	**0.07**	**-0.11**	**0.15**	**0.84**
IV-46	2009	HP, PT	**148**	**15**	1	B	**-0.83**	**0.07**	**-1.11**	**0.09**	**-1.99**	**0.13**	**-2.22**	**0.19**	**-3.34**	**0.29**	**-0.27**	**0.05**	**0.01**	**0.06**	**-0.32**	**0.07**	**-0.03**	**0.15**	**0.83**
IV-47	2009	HP, PT	107		2	B	-0.85	0.07	-1.06	0.09	-1.93	0.13	-2.19	0.19	-3.31	0.29	-0.30	0.05	0.04	0.06	-0.28	0.07	-0.04	0.15	1.06
IV-47	2009	HP, PT	107		1	B	-0.81	0.07	-1.04	0.09	-1.90	0.13	-2.13	0.19	-3.26	0.29	-0.28	0.05	0.03	0.06	-0.30	0.07	-0.08	0.15	0.93
IV-47			**107**	**11**			**-0.83**	**0.07**	**-1.05**	**0.09**	**-1.91**	**0.13**	**-2.16**	**0.19**	**-3.28**	**0.29**	**-0.29**	**0.05**	**0.04**	**0.06**	**-0.29**	**0.07**	**-0.06**	**0.15**	**0.99**
IV-48	2009	HP, PT	**98**	**10**	2	B	**-0.81**	**0.07**	**-1.02**	**0.09**	**-1.89**	**0.13**	**-2.07**	**0.19**	**-3.16**	**0.29**	**-0.29**	**0.05**	**0.03**	**0.06**	**-0.33**	**0.07**	**-0.06**	**0.15**	**0.87**
IV-49	2009	HP, PT	**120**	**12**	2	B	**-0.88**	**0.04**	**-0.94**	**0.08**	**-1.87**	**0.08**	**-1.94**	**0.25**	**-2.89**	**0.37**	**-0.39**	**0.05**	**0.04**	**0.06**	**-0.41**	**0.11**	**0.01**	**0.00**	**0.96**
Contaminated point (CP)																									
CP-27	2001	EP	338		2	A	-0.32		0.63		0.30		1.24				-0.64		0.00		-0.63				1.01
CP-27	2003	Mix F	350		2	A	-0.05		0.69		0.65		1.40				-0.40		-0.01		-0.40				0.99
CP-27	2006	EP	450		2	A	-0.16		0.72		0.58		1.50				-0.54		-0.03		-0.54				0.99
CP-27	2008	HP	424		2	B	-0.03	0.07	0.69	0.09	0.69	0.13	1.37	0.19	2.00	0.29	-0.38	0.05	0.00	0.06	-0.34	0.07	-0.04	0.15	1.12
CP-27			**391**	**14**			**-0.14**	**0.13**	**0.68**	**0.09**	**0.56**	**0.17**	**1.38**	**0.19**	**2.00**	**0.29**	**-0.49**	**0.12**	**-0.01**	**0.06**	**-0.48**	**0.13**	**-0.04**	**0.15**	**1.03**

Sample Name	Year	Lichen specie	Hg (ng g^{-1})	RSD (%)[a]	n[b]	Study[c]	δ^{199}Hg	2SE	δ^{200}Hg	2SE	δ^{201}Hg	2SE	δ^{202}Hg	2SE	δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg	2SE	Δ^{200}Hg	2SE	Δ^{201}Hg	2SE	Δ^{204}Hg	2SE	Δ^{199}Hg/ Δ^{201}Hg
Suburb Area Around Contaminated Point (SA/ACP)																									
SA/ACP-38	2009	RF,EP	**88**	**9**	1	B	**-0.67**	**0.07**	**-0.43**	**0.09**	**-1.21**	**0.13**	**-0.99**	**0.19**	**-1.55**	**0.29**	**-0.42**	**0.05**	**0.07**	**0.06**	**-0.46**	**0.07**	**-0.06**	**0.15**	**0.90**
SA/ACP-39	2009	RF,EP	**81**	**8**	2	B	**-0.66**	**0.07**	**-0.54**	**0.09**	**-1.29**	**0.13**	**-1.21**	**0.19**	**-1.98**	**0.29**	**-0.36**	**0.05**	**0.06**	**0.06**	**-0.38**	**0.07**	**-0.18**	**0.15**	**0.94**
SA/ACP-40	2009	RF,EP	**133**	**13**	1	B	**-0.77**	**0.07**	**-0.49**	**0.09**	**-1.32**	**0.13**	**-1.11**	**0.19**	**-1.88**	**0.29**	**-0.49**	**0.05**	**0.07**	**0.06**	**-0.49**	**0.07**	**-0.23**	**0.15**	**0.99**
SA/ACP-41	2009	RF,EP	**92**	**9**	1	B	**-0.73**	**0.07**	**-0.56**	**0.09**	**-1.46**	**0.13**	**-1.25**	**0.19**	**-1.88**	**0.29**	**-0.42**	**0.05**	**0.07**	**0.06**	**-0.52**	**0.07**	**-0.01**	**0.15**	**0.79**
SA/ACP-42	2008	RF,EP	**196**	**20**	1	B	**-0.30**	**0.07**	**0.24**	**0.09**	**-0.10**	**0.13**	**0.46**	**0.19**	**0.54**	**0.29**	**-0.42**	**0.05**	**0.01**	**0.06**	**-0.44**	**0.07**	**-0.15**	**0.15**	**0.94**

a) Relative standard deviation indicated except if only one sample was analyzed. In this case, a SD of 10% was reported
b) number of measurements
c)A: Carignan et al. 2009; B: This study

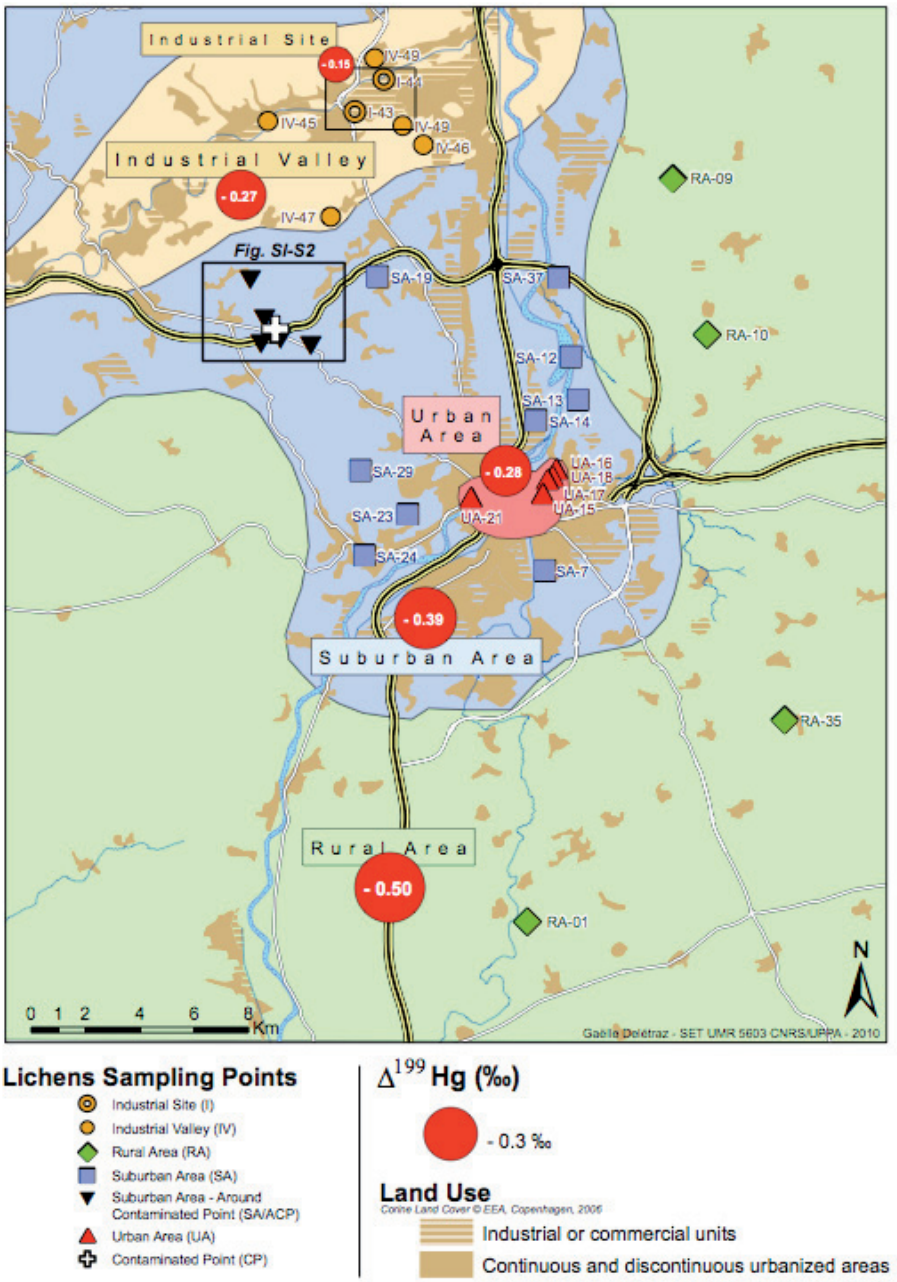
TABLE SI-S2: Isotopic compositions of reference material CRPG RL24H, BCR-482 and UM-Almaden

Sample	n[a]	δ^{199}Hg	2SD	δ^{200}Hg	2SD	δ^{201}Hg	2SD	δ^{202}Hg	2SD	δ^{204}Hg	2SD	Δ^{199}Hg	2SD	Δ^{200}Hg	2SD	Δ^{201}Hg	2SD	Δ^{204}Hg	2SD
CRPG-RL24H	28	0.60	0.07	1.29	0.09	1.89	0.13	2.58	0.19	3.87	0.29	-0.05	0.05	-0.01	0.06	-0.05	0.07	0.02	0.15
BCR-482	10	-0.98	0.09	-0.75	0.11	-1.86	0.16	-1.68	0.26	-2.62	0.32	-0.56	0.07	0.09	0.06	-0.60	0.05	-0.11	0.10
UM-Almaden	5	-0.18	0.03	-0.32	0.01	-0.48	0.07	-0.61	0.14	-0.94	0.23	-0.03	0.02	-0.02	0.06	-0.02	0.03	-0.03	0.10

a) number of measurements

FIGURES

FIGURE SI-S1: General map of the sampling locations and sampling points in Rural Area (RA), Suburban Area (SA), Urban Area (UA), Industrial Site (I), Industrial Valley (IV) and inside Industrial site (I). The magnitude of anomalies (Δ^{199}Hg) found in lichens for each geographical area over the nine years of sampling is represented as a function of the size of the circle.



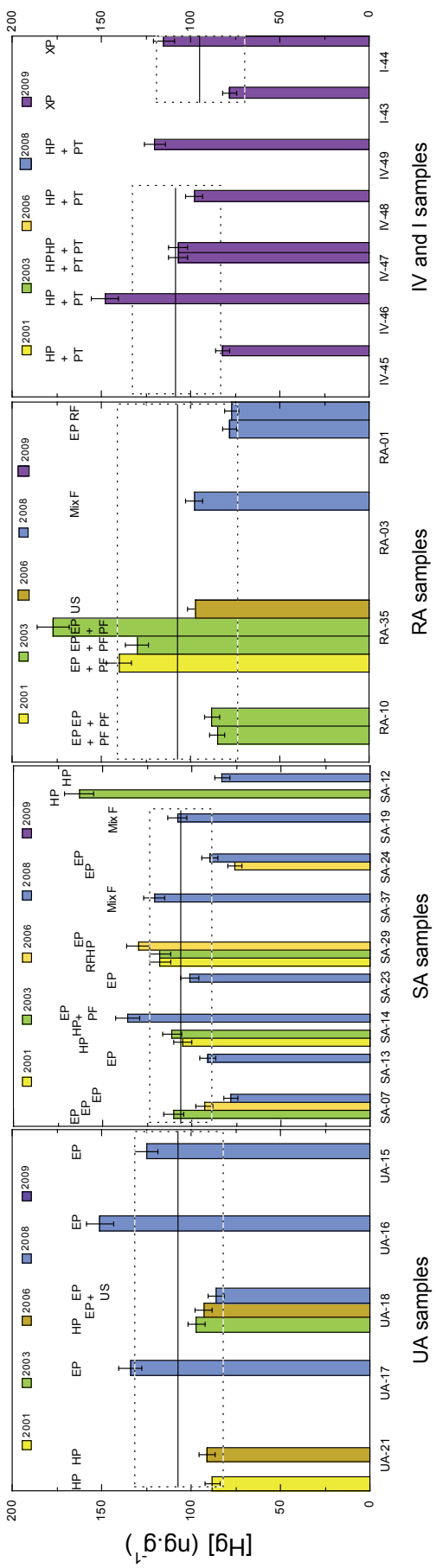


FIGURE SI-S2: Mercury concentrations for each point sampled in Urban Area (UA), Suburban Area (SA), Rural Area (RA), Industrial Valley (IV) ar

Industrial Sites (I) for the years 2001, 2003, 2006, 2008 and 2009. Lichens species are indicated for each sampling point (see nomenclature in the te

above). The horizontal black line and the doted rectangle represent respectively the average Hg concentration and the standard deviation (SD) on th

average within each area.

S16

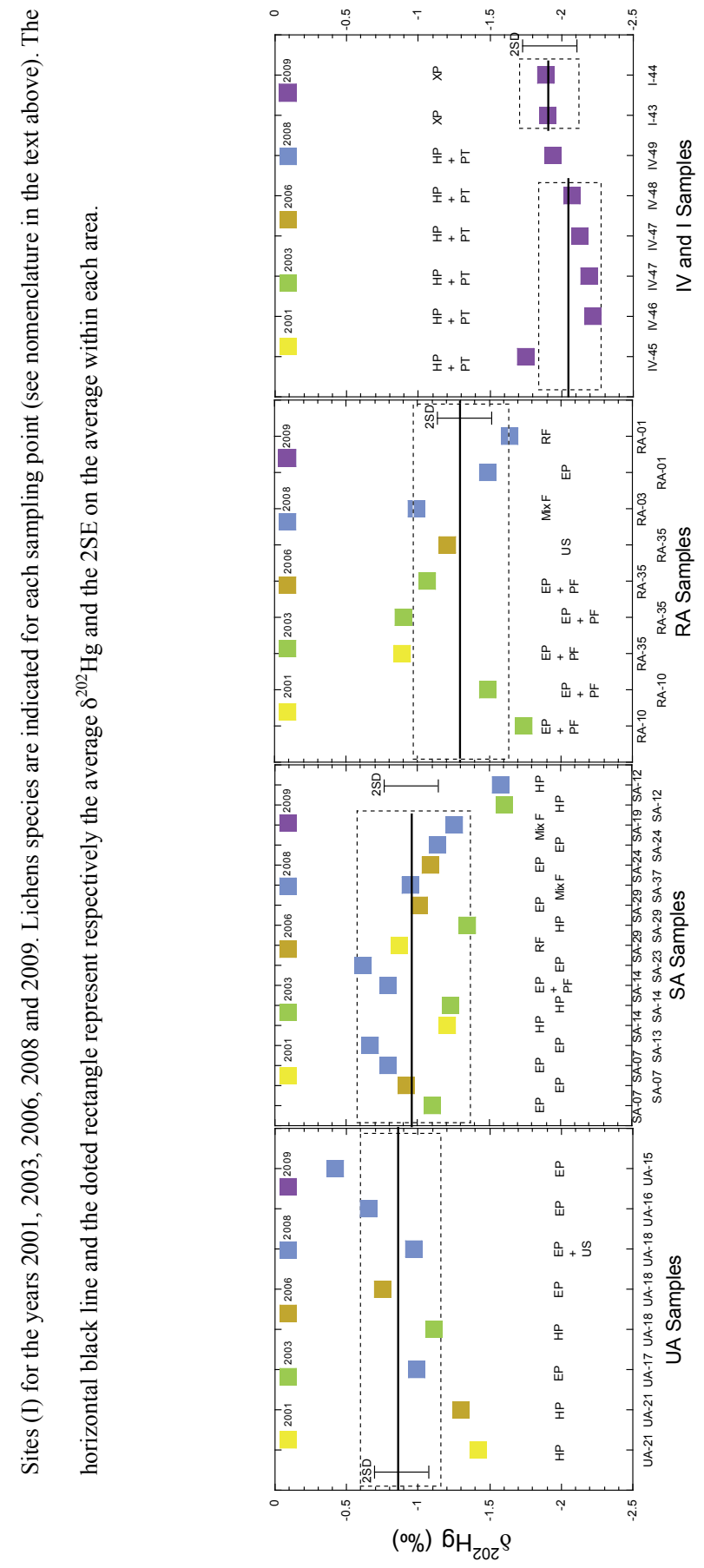


FIGURE SI-S3: δ^{202}Hg (‰) for each point sampled in Urban Area (UA), Suburban Area (SA), Rural Area (RA), Industrial Valley (IV) and Industrial Sites (I) for the years 2001, 2003, 2006, 2008 and 2009. Lichens species are indicated for each sampling point (see nomenclature in the text above). The horizontal black line and the doted rectangle represent respectively the average δ^{202}Hg and the 2SE on the average within each area.

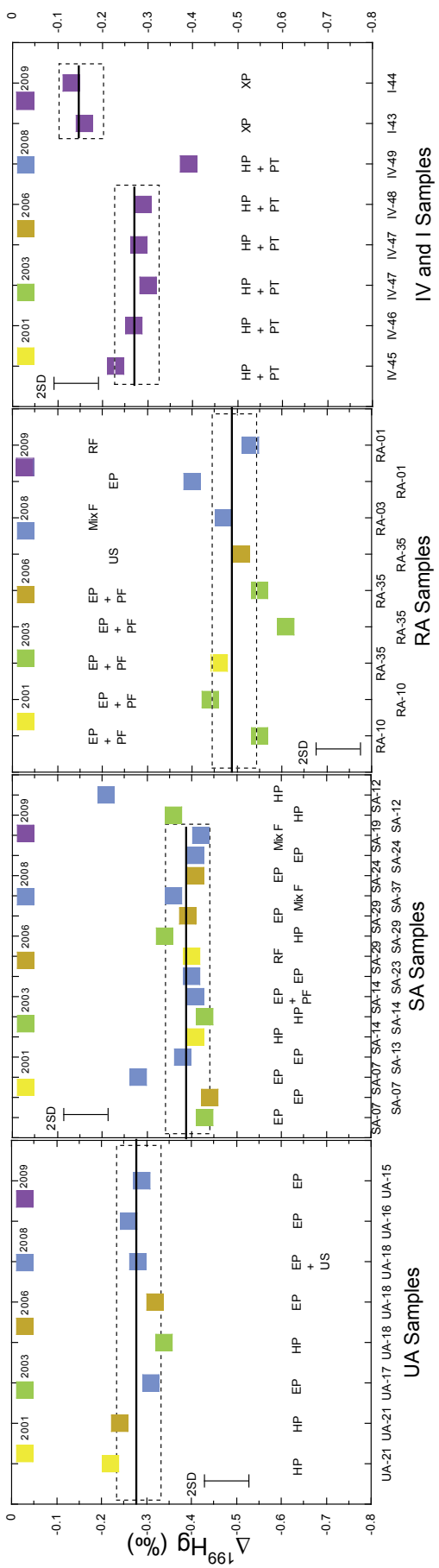
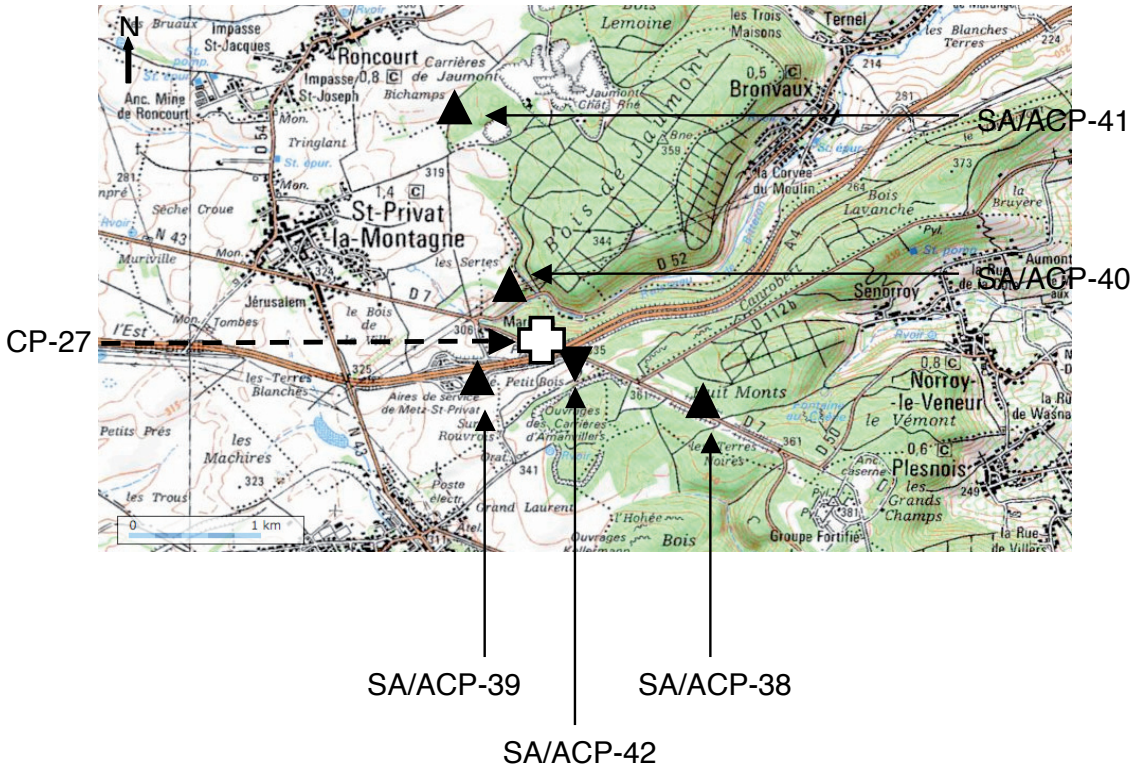


FIGURE SI-S4: Δ^{199}Hg (‰) for each point sampled in Urban Area (UA), Suburban Area (SA), Rural Area (RA), Industrial Valley (IV) and Industrial Site: the years 2001, 2003, 2006, 2008 and 2009. Lichens species are indicated for each sampling point (see nomenclature in the text above). The horizontal bl and the doted rectangle represent respectively the average Δ^{199}Hg and the 2SE on the average within each area.

FIGURE SI-S5: Location of the studied area around the contaminated point CP-27

(www.geoportail.fr © 2008 - IGN)



S19

FIGURE SI-S6: Average mercury concentrations (years 2001, 2003, 2006, 2008 and 2009) for the lichen sampled at the contaminated point (CP-27, empty cross). Lichens sampled around CP-27 (SA/ACP, filled black triangles) are in the Hg concentrations range of all other lichens of the study. Lichen sampled at around 200 meters of CP-27 (inverse filled black triangle) display an intermediate Hg concentration of 200 $ng.g^{-1}$.

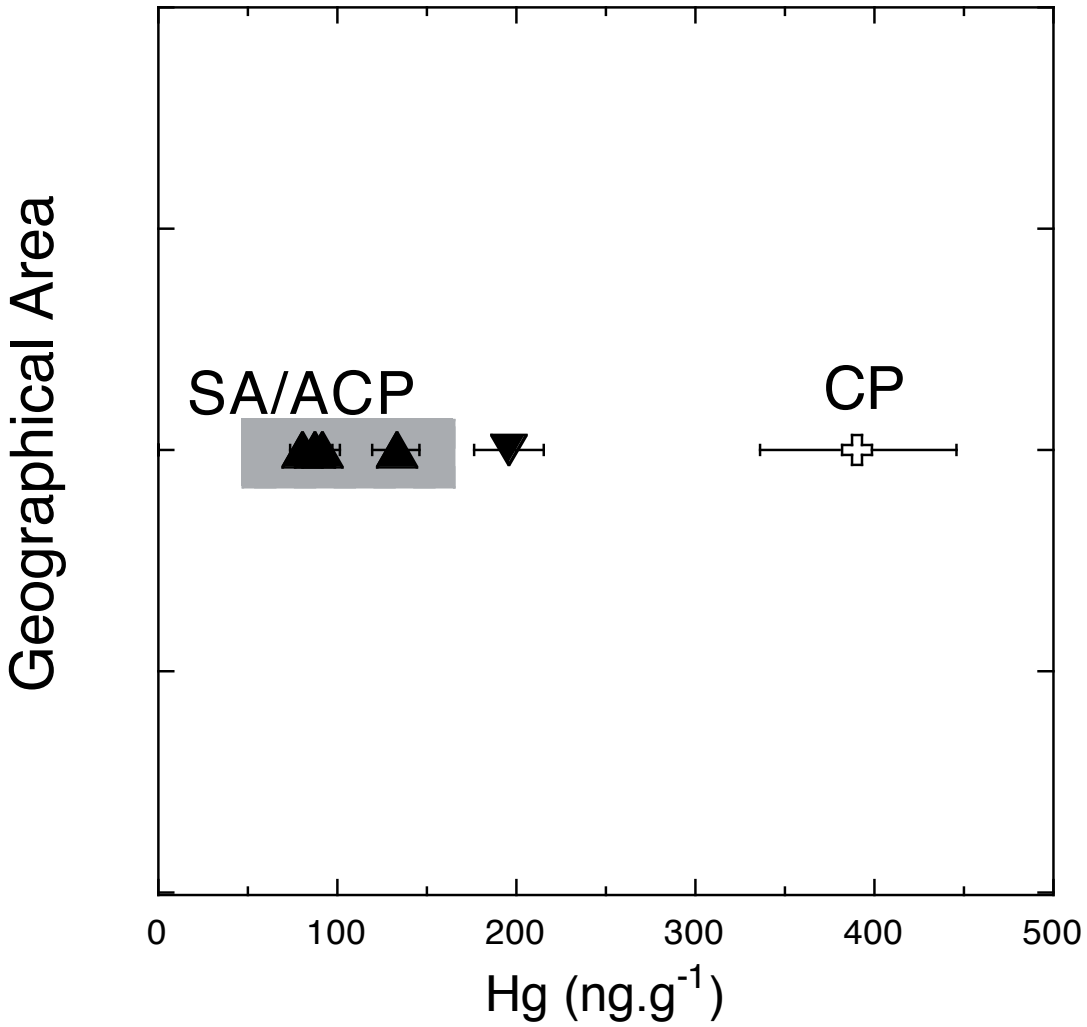
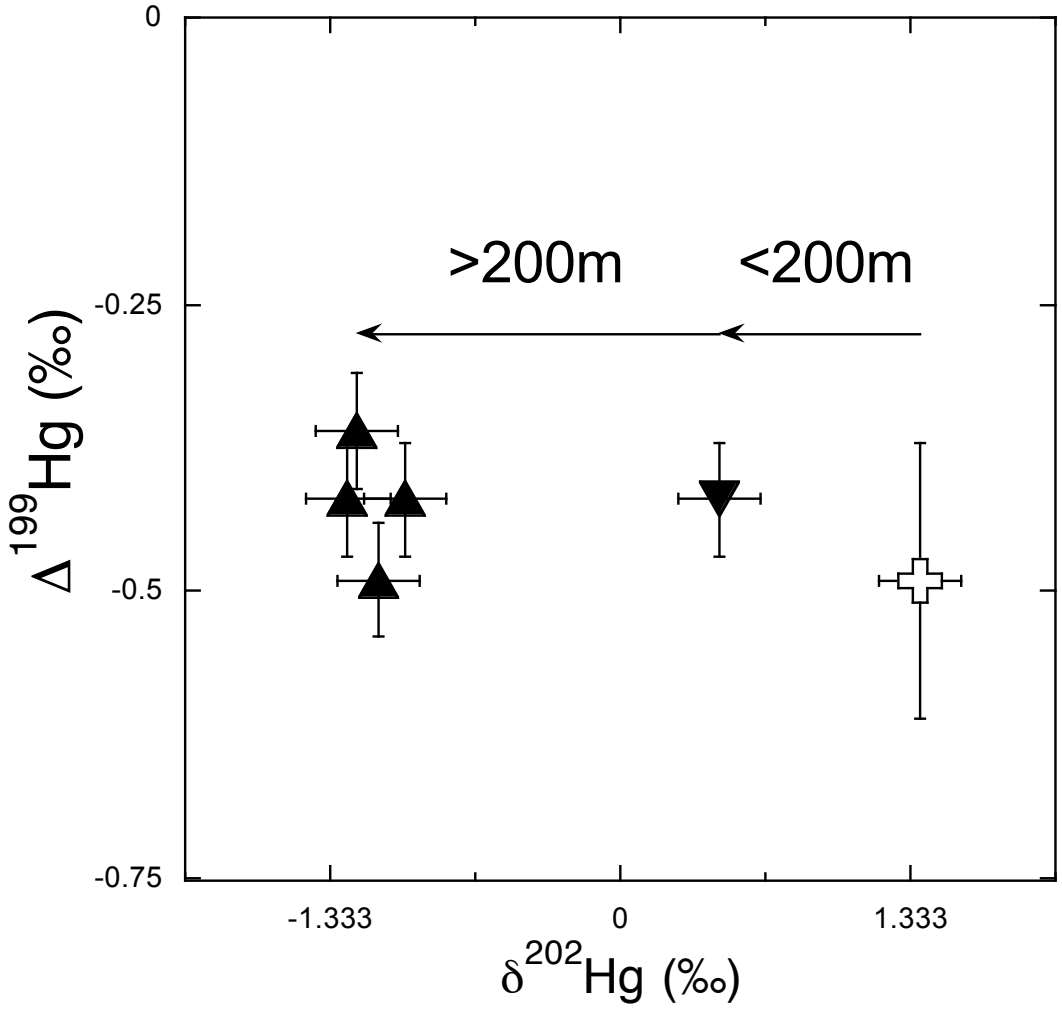


FIGURE SI-S7: Δ^{199}Hg versus δ^{202}Hg for the lichens sampled at the contaminated point (CP-27, empty cross) in suburban area around the contaminated point (SA/ACP 38-39-40-41, filled black triangles) and at 200 meter of CP-27 (SA/ACP 42, inverse filled black triangles).



ENVIRONMENTAL Science & Technology

ARTICLE

pubs.acs.org/est

Tracing and Quantifying Anthropogenic Mercury Sources in Soils of Northern France Using Isotopic Signatures

Nicolas Estrade,*[†,‡] Jean Carignan,[†] and Olivier F. X. Donard[‡]

[†]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Nancy-Université, CNRS/INSU, 15 rue Notre-Dame-des-Pauvres B.P. 20 F-54501 Vandœuvre lès Nancy, France

[‡]Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, Laboratoire de Chimie-Analytique Bio-Inorganique et Environnement, Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS UMR 5254, HELIOPARC, 64053 Pau, France

Supporting Information

ABSTRACT: The mercury (Hg) isotopic composition was investigated in topsoils from two case studies in north of France. The Hg isotope composition was first determined in agricultural topsoils contaminated by a close by Pb−Zn smelter. The Hg isotopic composition was also measured in topsoils from an urban area in northeastern France (Metz). In both cases, no significant mass independent isotope fractionation could be found in the soils. However, the soil isotopic composition (δ^{202}Hg) was enriched in the heavier isotopes as the Hg concentration increased in the soils. A linear relationship between the δ^{202}Hg in soils and 1/[Hg] indicated a mixing between a contamination source and the Hg derived from the geogenic background soils. Such findings demonstrate that the contamination signature was preserved in the soils and that the deposition of anthropogenic Hg was predominant compared to reactions leading to isotope fractionation such as biotic and abiotic reduction of Hg(II) and resulting in Hg mobility or evasion from the soils. It was therefore possible, for the first time in the case of Hg, to evaluate the contribution of the contamination source relative to the background Hg source in urban topsoils using relative isotope abundances.

INTRODUCTION

Global mercury (Hg) emissions are dominated by anthropogenic sources.[1] Coal combustion represents more than the two-thirds of the total anthropogenic emissions. The rest is represented by various industrial sources.[2] The unravelling of anthropogenic mercury origin with respect to the natural sources in the environment is the current challenge and of paramount importance. The relative abundance of mercury isotopes may vary during chemical and phase transformations and consequently between various geological and environmental reservoirs.[3] Indeed, mercury isotopes present large mass dependent (MDF) and mass independent (MIF) fractionation ranges (≈ 7‰ for the δ^{202}Hg and ≈10‰ for the Δ^{199}Hg, respectively) resulting from biophysico-chemical processes taking place either in the natural or the anthropogenic sources independently. However, very few studies have successfully discriminated the anthropogenic mercury sources using its isotopes from background sources and followed its distribution and mixing in the environment.[4−6]

Anthropogenic Hg originates primarily from Hg ores used for a variety of industrial processes. The cinnabar, metacinnabar, or Hg-bearing ores and fossil fuels present a large range of MDF with little to no MIF [5,7−10] probably because Hg was affected by various physicochemical reactions (e.g., redox, evaporation−condensation) but little or no photoreactions. Therefore, the various forms and levels of mercury entering the environment through industrial activities probably have little to no MIF signatures[11] when compared to those found in surface or subsurface environments such as aquatic systems,[12−14] atmosphere,[6,11,15] or in arctic systems.[16] In these later cases, Hg has undergone many biophysico-chemical processes during its cycling before being stored. The Hg isotopes may also undergo isotopic fractionation during anthropogenic processes (combustion/condensation/precipitation) before being expelled to the environment but no significant MIF were reported to date for such transformations.[10,17,18]

Among different reservoirs, the terrestrial compartment is both an important source and sink for Hg regarding the atmosphere.[19] Local Hg contamination in soils therefore results mainly from the deposition of the oxidized Hg forms (and/or particulate ones) because Hg^0 displays a very long residence time. Indeed, this Hg^0 is not easily oxidized close to its sources or during transportation and shows little deposition close to the source of emission.[20,21] In general, primary atmospheric Hg sources to soils are wet and dry deposition. Reemissions of Hg from soils can also be reintroduced to the soils.[22]

Once in the soil, Hg undergoes a variety of processes such as adsorption and desorption,[23] precipitation, and volatilization that contributes to its mobility.[24] Hg emissions from soils are controlled by a number of processes directly related to environmental parameters and characteristics of the soils and biophysico-chemical processes such as reduction (biotic or abiotic) or photoreduction.[22] These mechanisms result in isotopic fractionation leading to MDF [25−28] or both MDF and MIF.[12,29−33] The original isotopic signature of Hg contamination may thus be altered with time.

This work aims at evaluating the potential of Hg isotopes fractionation to discriminate anthropogenic from natural

Received: August 6, 2010
Accepted: January 3, 2011
Revised: December 5, 2010

ACS Publications © XXXX American Chemical Society

signatures in soils from two different and separate locations in Northern France. These soils are (i) cultivated top soils, contaminated by a close Pb−Zn smelter (ii) top soils originating from an urban area.

MATERIALS AND METHODS

Studied Areas. *(i). Northern France, Soils Contaminated by a Pb−Zn Smelter.* The first site where soils were collected is around a Pb−Zn smelter located in northern France close to the town of Noyelles-Godault. This site was one of the largest Pb−Zn smelters in Europe until 2003 and has been extensively studied. Contamination records of the surrounding environment have been assessed with a time span of more than one hundred years. The soil samples analyzed originate from agricultural ploughed top soils located from one to four kilometers around the smelter in the northern and southern directions. Site and soils description can be found in Sterckeman et al.[34] Results reported clearly showed that these soils have been contaminated by the smelter for many trace metal elements such as Cd, Pb, Zn, Ag, As, Bi, Cu, Hg, In, Sb, Sn, and Tl with decreasing concentrations with the distance of the sampling site to the smelter. Furthermore, these soil samples have been previously analyzed by Cloquet et al.[35,36] for their Cd, Pb, and Zn isotopic composition. Their results clearly highlighted that, on the basis of isotopic signatures, the smelter was the direct contamination source. In order to characterize the emission source, two dust samples from the smelter (sleeved filters before emission to the atmosphere) were analyzed for their Hg concentration and isotopic composition, and one slag sample was analyzed for its Hg concentration only.

(ii). Northeastern France, City of Metz, Urban Top Soils. The second site is located in Northeastern France in the urban area of the city of Metz (200000 inhabitants). The area selected for sampling (SI Figure SI−S1) represents a surface of 3 km^2, bordered on the southwestern side by the city center of Metz, on the southern and eastern sides by the suburban area, and finally on northern and northwestern sides by a commercial and industrial areas, respectively. According to the cadastral emission inventory realized by the Lorraine Air Quality Agency in 2002 for the city of Metz (see the SI), the global atmospheric Hg emission in the studied area was around 17 $kg.y^{-1}$. The Hg anthropogenic sources are linked to the coal combustion (60% of the emissions), the waste incineration (35% of the emissions), and the nonindustrial uses (e.g., residential heating; 5%). Regarding coal combustion, one power plant using either coal (10%) or gas (90%) (CGFPP, 155 MW) is located on the west-southwestern side of the studied area (SI Figure SI−S1). The CGFPP started its activity in 1961 and was mainly operated as a coal power plant exclusively before its transformation in 1992. Another coal combustion unit of 39 MW is in operation since 1984 and located 2.5 km to the southeast of the studied area (not shown in SI Figure SI−S1). One municipal solid waste incinerator (MSWI) in operation is located on the west-southwestern side of the studied area, nearby the CGFPP (SI Figure SI−S1). The MSWI started its activity in 2001, replacing an old MSWI (1969−1997) located on the same site. About 2 km to the north of the studied area (out of the city of Metz, not shown in SI Figure SI−S1), a large coal fired power plant (CFPP, 500 MW, around 16 $kg.y^{-1}$ Hg estimated in 2002) is in operation since 1971. Further north, about 10 km from the studied area, is also located an important industrial zone comprising mainly steel industry. However, using Hg isotope signatures in lichens, Estrade et al.[6] showed that this latter industrial area was not a significant source of Hg for the urban area studied in this work. Soil samples were collected in July 2008 (see the SI for description). The samples were collected on a top soil surface of 20 cm large, 20 cm long, and 3 cm deep. They were dried, crushed, and sieved by Micropolluants Technologie SA. The soil samples were further crushed at Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) to a grain size less than 80 μm, used for sample preparation for major, trace elements and isotopic analyses. Major and trace elements concentrations measurements were carried out at CRPG at the Service d'Analyze des Roches et Minéraux (CRPG-SARM[37]). Mercury concentrations were also performed at CRPG-SARM by using cold-vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) after hot (100 °C) acidic digestion (HNO_3/H_2SO_4) of 100 mg of soil.

Sample Preparation for Isotopic Analyses. Once crushed, soils, dusts, and slag samples were digested using HNO_3/H_2SO_4 using a sample mass of 1 g as described in Estrade et al.[18] (300 mg only were digested for the dust samples). This sample preparation procedure was also performed on two preparations of the soil reference material NIST-2711 and one preparation of the fly ash reference material BCR-176R. Three soil samples from the city of Metz (urban top soils study) (SJ02, SJ38, SJ47 see Table 1) presenting Hg concentrations of less than 100 $ng.g^{-1}$ were digested with a high-pressure and high-temperature method as applied to the reference material BCR-482 (High Pressure and High Temperature method - HPA) described in Estrade et al.[18] In this case, 1 g of soil was digested in 3 mL concentrated nitric acid. In order to check on the digestion yields and accuracy of the results, the soil reference material NIST-2711 was also digested and analyzed with this latter set of samples.

Mercury isotopes analyses were performed by cold vapor generation coupled to an MC-ICP-MS Nu Plasma HR (Nu instruments, UK) of the IPREM/LCABIE (Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'environnement et les Matériaux/Laboratoire de Chimie Analytique Bio Inorganique et Environnement) in Pau. The gas−liquid separator used in this study was the HGX-200 (Cetac, US). Instrumental settings were similar to the ones described in Estrade et al. 2010.[18] Isotopic compositions of the samples are reported in δ values normalized to ^{198}Hg, as recommended in Blum and Bergquist,[38] relative to the NIST SRM 3133 Hg solution as defined for the $^{202/198}Hg$ ratio

$$\delta^{202/198}(‰) = \left(\frac{^{202/198}Hg_{sample}}{^{202/198}Hg_{NIST3133}} - 1 \right) \times 1000$$

Mass independent fractionations measured on the odd ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes are expressed according to the definition of $\Delta^{199}Hg$ (‰) and $\Delta^{201}Hg$ (‰)

$$\Delta^{199}Hg(‰) = \delta^{199}Hg_{measured} - 0.252 \times \delta^{202}Hg_{measured}$$

$$\Delta^{201}Hg(‰) = \delta^{201}Hg_{measured} - 0.752 \times \delta^{202}Hg_{measured}$$

Acidic matrices of the samples and the reference materials as well as the monoelemental reference material were matched prior to analysis. Isotopic analyses were conducted on sample solutions of 4 $ng.mL^{-1}$ Hg. The concentrations of samples and of the reference materials were measured prior to isotopic analysis relative to the NIST 3133 in matrix-matched solutions in order to verify digestion yields and to adjust within 5% the sample concentration relative to the NIST 3133. The isotopic composition of a secondary

Table 1. Mercury Concentrations and Isotopic Compositions in Top Soils and Dusts from the Pb−Zn Smelter and Top Soils from the Metz Urban Area

name	location[a]	Hg (ng.g^{-1})	n[b]	δ^{202}Hg (‰)	2SE	Δ^{199}Hg (‰)	2SE	Δ^{201}Hg (‰)	2SE
North France: Contaminated Top Soils around the Pb−Zn Smelter									
16b	4291 m (NE)	133	2	−0.90	0.15	−0.04	0.05	−0.02	0.07
17B	2178 m (NE)	193	2	−0.70	0.18	−0.03	0.05	−0.04	0.07
22B	1958 m (NE)	213	2	−0.78	0.15	−0.02	0.08	−0.05	0.07
1B	1746 m (SW)	297	1	−0.77	0.15	−0.04	0.05	−0.09	0.07
52B	1230 m (S)	326	1	−0.62	0.15	0.04	0.05	0.00	0.07
55B	1251 m (SW)	379	2	−0.59	0.15	0.02	0.05	0.02	0.07
36B	891 m (N)	416	2	−0.61	0.15	0.02	0.05	0.03	0.07
32B	1145 m (N)	458	1	−0.59	0.15	0.04	0.05	0.00	0.07
31B	1046 m (N)	489	2	−0.64	0.15	0.05	0.11	−0.02	0.07
34B	990 m (N)	568	2	−0.56	0.15	0.05	0.05	0.05	0.07
30B	954 m (N)	623	2	−0.50	0.15	0.02	0.05	0.07	0.07
Geogenic[c] Hg	Loessic and alluvial soils, 10−20 km	50−70		n.d.	n.d.	n.d	n.d	n.d	n.d
North France: Industrial Dusts from the Pb−Zn Smelter									
Dust 1	smelter	44200	2	−0.24	0.15	−0.13	0.08	−0.11	0.07
Dust 2	smelter	361000	4	−0.29	0.15	−0.01	0.05	−0.06	0.12
Slag	smelter	<10		n.d.	n.d.	n.d	n.d	n.d	n.d
Northeastern France, City of Metz: Urban Top Soils									
SJ02*	Metz	40	2	−0.94	0.15	0.07	0.05	−0.01	0.08
SJ38*	Metz	58	1	−0.73	0.15	−0.05	0.05	−0.04	0.07
SJ47*	Metz	80	2	−0.78	0.21	−0.12	0.05	−0.07	0.07
SJ14	Metz	110	2	−0.72	0.16	−0.03	0.05	−0.05	0.07
SJ27	Metz	115	1	−0.60	0.15	−0.07	0.05	−0.05	0.07
SJ12	Metz	120	2	−0.71	0.15	−0.04	0.05	−0.06	0.07
SJ01	Metz	130	1	−0.72	0.15	−0.08	0.05	−0.08	0.07
MC05	Metz	140	2	−0.66	0.15	−0.06	0.06	−0.06	0.07
SJ30	Metz	180	2	−0.43	0.22	−0.05	0.09	−0.05	0.13
MC10	Metz	210	1	−0.45	0.15	−0.08	0.05	0.00	0.07
MB05	Metz	240	1	−0.43	0.15	0.03	0.05	−0.09	0.07
SJ40	Metz	285	2	−0.20	0.19	0.09	0.05	0.06	0.07
SJ52	Metz	330	1	−0.31	0.15	−0.04	0.05	−0.03	0.07
SJ21	Metz	820	1	−0.16	0.15	−0.05	0.05	−0.07	0.07
Reference Materials[d]									
CRPG-F65A			16	−3.50	0.15	0.10	0.05	0.05	0.07
NIST-2711		34520	6	−0.21	0.13	−0.15	0.06	−0.15	0.04
BCR-176R		1470	3	−1.00	0.15	−0.03	0.05	−0.02	0.07

[a] Soil location in the Pb−Zn smelter study represents the distance from the Pb−Zn smelter and text in brackets is NE: northeast, N: north, SW, southwest, and S: south. [b] Number of measurements. [c] See text and Sterckeman et al.,[34] *SJ02, SJ38, and SJ47 were considered as background topsoils (see text), n.d: nondocumented. [d] The uncertainties are given as 2SD of the n measurements.

monoelemental reference material was measured to determine the external reproducibility of the method. During the course of this study, sixteen measurements of CRPG-F65A led to an isotopic composition of −3.50‰ on the δ^{202}Hg in agreement with the published value[18] with a 2 standard deviation from the mean of 0.15‰ (2SD, n = 16) (see Table 1). This value (±0.15‰) is considered as the uncertainty of the method. The uncertainty reported on the samples was 2 standard error of different measurements (2SE). When the 2SE was lower than 0.15‰ or if only one measurement of the sample was performed, the uncertainty of the method was reported. In addition, the isotopic composition of the soil reference material NIST-2711 was measured 6 times for three different preparations including the High Pressure High Temperature method. Results showed that the isotopic composition of −0.21 ± 0.13‰ (δ^{202}Hg, 2SD, n = 6), −0.15 ± 0.06 ‰ (Δ^{199}Hg, 2SD, n = 6), and −0.15 ± 0.04‰ (Δ^{201}Hg, 2SD, n = 6) was in agreement with the published value.[18] Three measurements of the fly ash reference material BCR-176R showed a δ^{202}Hg of −1.00 ± 0.15 ‰ (2SD, n = 3) also in agreement with the published value.[18]

RESULTS AND DISCUSSION

Mercury in the Top Soils Contaminated by the Pb−Zn Smelter (Northern France). The concentrations of Hg (Table 1) ranged from 623 ng.g^{-1} at a distance of 954 m from the smelter and dropped down to 133 ng.g^{-1} at 4291 m, the decrease of concentration

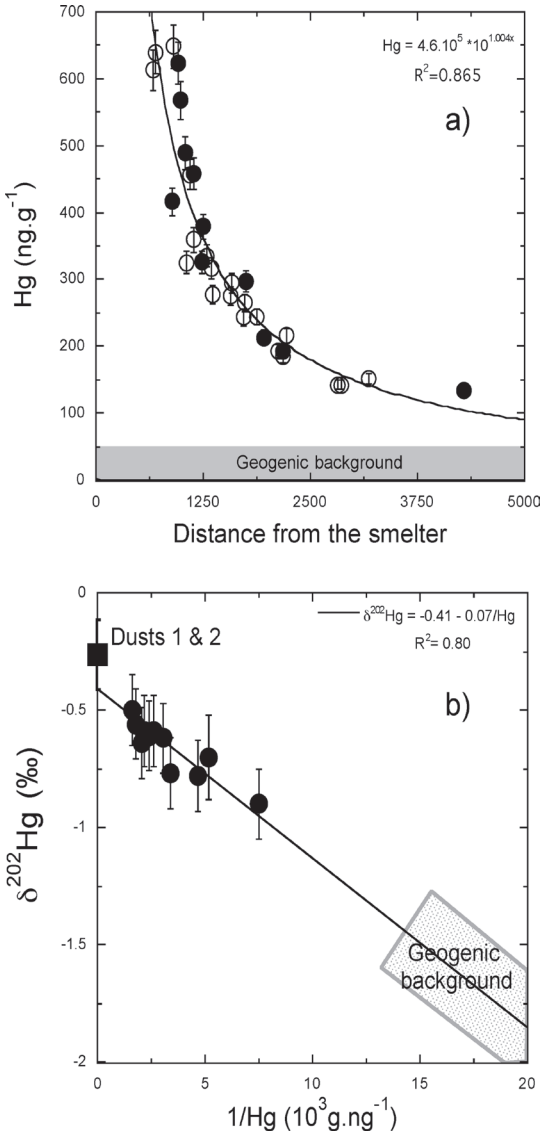


Figure 1. a) Mercury concentrations (ng.g^{-1}) in cultivated top soils in function of the distance (m) from the Zn−Pb smelter. Black empty and black filled circles represent the whole data set analyzed in Sterckeman et al.,[34] and only black filled circles samples were analyzed for their isotopic composition in this study. The geogenic background soil Hg concentrations were taken from Sterckeman et al.[34] b) δ^{202}Hg (‰) of the contaminated top soils samples around the Pb−Zn smelter in function of 1/Hg (1000*g.ng^{-1}). The linear relationship indicated a mixing between a mercury contamination source and geogenic Hg in soils. Average isotopic composition of two dusts (δ^{202}Hg = −0.29 ± 0.15 ‰) sampled inside the Pb−Zn smelter fall within error on the linear trend defined by the soil samples.

with the distance from the smelter fits with a power law regression curve (Figure 1a). The same trends were observed for other trace elements (Ag, As, Bi, Cd, Cu, In, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl, and Zn) and were interpreted as a result of smelter emissions.[34] Soil samples further away from the smelter yielded Hg concentrations ranging between 50 and 70 ng.g^{-1}, and this concentration was interpreted by Sterckeman et al.[34] as the natural geogenic background for the whole area. The concentrations recorded in the present study soil samples displayed Hg enrichments ranging between 2- and 10-fold compared to the background soil concentrations.

The mercury isotopic compositions of the soils are presented in Table 1. In the Supporting Information (SI), Figure SI−S2 presents the soils δ^{199}Hg vs δ^{202}Hg. No significant MIF was recorded or observed in these soils (in SI Figure SI−S3). The sample with the lowest Hg content has also the lowest δ^{202}Hg measured value (−0.90 ± 0.15‰), whereas Hg-rich samples, closer to the smelter, have less negative δ^{202}Hg values reaching up to −0.50 ± 0.15 ‰. Figure 1b presents the Hg isotopic composition (δ^{202}Hg) of the soils plotted against 1/[Hg]. The data points display an inverse linear relationship (r^2=0.80) resulting from a binary mixing. Thus, Hg in the top soils originates from a direct mixing between a Hg contamination source (1/[Hg] → 0 and δ^{202}Hg of ∼-0.4‰) and the natural and geogenic background soils (14 < 1/[Hg] < 20, corresponding to the Hg background concentrations and δ^{202}Hg ≤1.5‰). As no significant MIF was recorded in these top soils, both Hg sources are free of MIF.

Mercury in the Urban Top Soils of the City of Metz, (Northeastern France). The Hg contents measured in 14 top soil samples in the urban area over a territory of 3 km^2 spanned over a concentration range from 40 to 820 ng.g^{-1} (Table 1). From this sample set, 3 samples displayed concentrations between 40 and 80 ng.g^{-1}, 5 samples between 110 and 140 ng.g^{-1}, 5 samples between 180 and 330 ng.g^{-1}, and only one sample displayed a concentration of 820 ng.g^{-1}. The Hg-poor samples (40 to 80 ng.g^{-1}) were considered as representative of the Hg geogenic background in top soils since the concentrations recorded were in agreement with those generally found in non contaminated soils.[19] Thus, top soil samples with higher mercury contents than the mean background value have Hg enrichment of 3- to 13-fold relative to the geogenic [Hg] top soils. This strongly suggests heterogeneity of Hg concentration in urban top soils and the occurrence of other sources than the natural geogenic one.

The mercury isotopic compositions determined in these top soils are presented in Table 1. Like for soil samples close to the Pb−Zn smelter, most urban top soils fall within error on the mass fractionation line in a three-isotope plot (in SI Figure SI−S2). Isotopic anomalies in ^{199}Hg and ^{201}Hg (Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg, respectively) were negligible for most samples (in SI Figures SI−S3 and SI−S4). Only one background soil (SJ47) and the sample SJ40 display a significant MIF (Δ^{199}Hg ≥ ± 0.1‰). Based on these two data points only, we concluded that it is not relevant to discuss on the slope value (in SI Figure SI−S3) and the sign of the anomaly and its possible relationship to fractionation processes involved.

The δ^{202}Hg values measured in the urban top soils ranged from −0.90 to −0.16 ‰. As for the soils nearby the Pb−Zn smelter (northern France), the δ^{202}Hg value is inversely correlated to Hg concentration (Table 1). Indeed, the δ^{202}Hg plotted as a function of 1/[Hg] displayed a linear relationship (Figure 2; r^2=0.89, background topsoils excluded from the regression, see below). Here again, the Hg isotopic composition in urban top soils strongly suggest the presence of Hg sources having distinct δ^{202}Hg values.

The Preservation of Mercury Signature in Soils: Implications for Isotope Source Discrimination. In both studied cases, the isotopic signature recorded in the soils represents and integrates many years of atmospheric depositions. Processes enhancing the mobility of mercury in the soil as well as the ones leading to Hg evasion to the atmosphere must have taken place over this period. Biotic and abiotic reduction or volatilization processes have been documented to fractionate Hg isotopes in a mass dependent

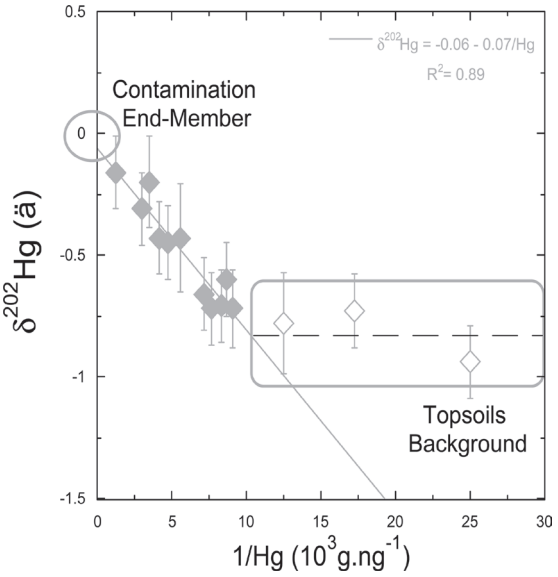


Figure 2. δ^{202}Hg (‰) of top soils sampled in the urban area of Metz (Northeastern France) in function of 1/Hg concentration ($1000^{*}g.ng^{-1}$). The linear relationship observed for samples with >100 $ng.g^{-1}$ Hg (filled diamonds) indicated a mixing between a contamination source with an end-member of ≈ −0.05 ‰ (δ^{202}Hg) and geogenic Hg (open diamonds). The isotopic composition of the background soil was measured in three soils having low Hg content (40 to 80 $ng.g^{-1}$ empty black diamonds) and displayed a δ^{202}Hg of −0.82 ± 0.22 ‰ (2SD, n = 3).

manner.[25−28] Reduction or photoreduction processes mediated by organic matter have been documented to fractionate Hg isotopes in both mass dependent and mass independent manners.[12,31−33] In these studies, the Hg(II)/Hg^0 fractionation factors recorded on the $^{202/198}$Hg ratio ($\alpha^{202/198}Hg_{Hg(II)/Hg^0}$) was always lower than 1.002. Hence, as the reduction or photoreduction processes would proceed, the Hg(II) fraction remaining would then decrease and progressively be enriched in the heavier isotopes. The relationships between [Hg] and δ^{202}Hg shown in Figures 1b and 2 contrast with the direction of the isotopic fractionation involved by reduction and photoreduction processes. Further, the magnitude of the isotopic fractionation ($\alpha^{202/198}Hg_{Hg(II)/Hg^0}$) during these reduction processes is relatively low. For example, using an average $\alpha^{202/198}Hg_{Hg(II)/Hg^0}$ of 1.0015, a significant effect on the isotopic composition of remaining Hg would be detected if more than 20% of total soil Hg(II) would have been reduced to Hg^0. Photoreduction, reduction, or chemical binding processes have been documented to yield distinct MIF[12,30−33] resulting in a large fractionation factor range for odd isotopes anomalies ($1.0002 < {}^{(\Delta 199Hg)}\alpha_{Hg(II)/Hg^0} < 1.006$). All soil samples analyzed for this study displayed no or very small MIF that could not be related to systematic changes in Hg concentrations and/or δ^{202}Hg values. With the data set in hand, we suggest that if any process leading to MIF occurred in the studied soils, it did not alter in a significant manner the mean Hg composition of the soil so that Hg preserved the isotopic fingerprint of the global contamination and geogenic sources.

Discrimination of Hg Sources in the Top Soils Contaminated by the Pb−Zn Smelter (Northern France). The relationship in Figure 1b pointed out a δ^{202}Hg of ∼−0.40 ‰ for the Hg-rich end-member of the mixing trend. In order to characterize the contamination source, a slag and two dust samples from the smelter were analyzed (Table 1). The slag sample had a very low mercury content and was not analyzed for its isotopic composition. This observation is coherent with the fact that high temperatures (>1050 °C) are reached during the smelting processes. Under these conditions, it is very likely that Hg in refined materials was totally volatilized. Therefore, the slag sample was not considered as a specific contamination source as was previously reported for soil cadmium.[35] The isotopic compositions of the dust 1 and dust 2 samples (44200 and 361000 $ng^{*}g^{-1}$ Hg respectively) showed similar δ^{202}Hg of −0.24 ± 0.15 ‰ (2SE, n=2) and −0.32 ± 0.15 ‰ (2SE, n=4) respectively. Although the sample dust 2 did not present any MIF, the dust 1 sample presented a small MIF (Δ^{199}Hg of −0.13 ± 0.08‰, 2SE, n = 2) (see Figures SI−S2 and S3). According to their δ^{202}Hg values, the dusts samples would fit the composition of the contaminated end-member as described by the top soil samples in Figure 1. If we assume that no isotopic fractionation between dusts and fume exhausts (sleeved filters were placed before the fume exhaust) takes place, the dust samples are certainly therefore the best representative materials of the smelter source emissions. The sample dust 1 displaying a small MIF, presented a lower Hg concentration than dust 2 and according to the MIF measured in soils, could only account for a very limited part of the Hg budget in soils. One may ask if these dust samples are representative of the one hundred years of smelting activities in the area. Indeed, Cloquet et al. [35] reported that Pb isotopic compositions in these two dust samples were not aligned with the soil trend in a three -isotope plot. This was attributed to the fact that the raw material for refining was originating from various locations during the period of operation and had different Pb isotopic signatures, according to the U/Pb, Th/Pb, and the age of the ore deposit. The Pb isotopic composition of top soils integrated the mean composition of refined ore over the years, probably weighted by the emission flux. In contrast, results obtained on Cd and Zn isotopes in the soils suggested a homogeneity of the raw material during the operating period.[35,36] Indeed, stable Cd and Zn isotope composition of ore deposits may vary but most published data indicate slight variations around a delta zero value.[39−42] The isotopic composition of Hg in ore deposits and in Hg-bearing rocks range between −3 to +1‰ (on the δ^{202}Hg) with no to small MIF[7,9,10] and an average δ^{202}Hg value of −0.65‰ for the whole range of samples analyzed.[43] The isotopic composition of dust samples is very similar to this average value suggesting no or little isotopic fractionation of Hg during smelting operations, certainly because of high temperatures and volatilization yields. Thus, we argue that the mean Hg isotopic signature of refined ore may not have changed over the years of operation and that the composition of dust samples well represents that of refinery atmospheric emissions. The fact that top soils define an array pointing to the composition of the dust in Figure 1 also suggest that the isotopic composition of Hg was not altered during atmospheric transport.

Based on the relationship between δ^{202}Hg and 1/[Hg] defined by top soils in Figure 1b, it is possible to estimate the isotopic composition of the background geogenic Hg knowing its concentration in soils of the studied area. A δ^{202}Hg ranging from −1.3 to −2‰ would correspond to 14 < 1/[Hg] < 20 as determined by Sterckeman et al.[34] for the local geogenic background. Such δ^{202}Hg were not measured here but similar negative values (from −0.76 to −2.5‰) were already reported

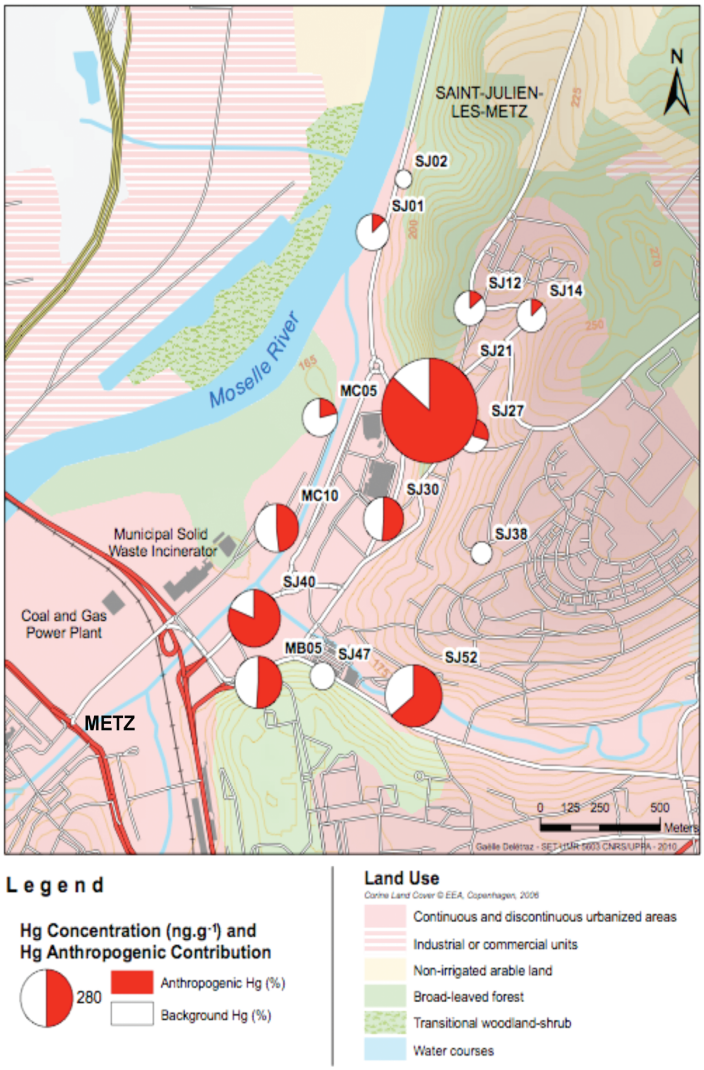


Figure 3. Map of the studied area in the city of Metz (Northeastern France, see text for description) where Hg concentrations (size of the circle) and contribution of anthropogenic Hg (red colored scale, in %, see text) to the soil samples are represented (see map caption).

in the literature for "uncontaminated" sediments and soils (e.g., refs 4, 5, 8, 44). These samples were also free or imprinted of small amount of MIF (<0.4‰). Such MIF compositions are in agreement with the background top soil isotopic compositions suggested here. Furthermore, the δ^{202}Hg of geogenic Hg in the literature was shown to be significantly variable between location sites, and a careful investigation should be carried out to accurately quantify the contribution of the anthropogenic source.

Discrimination of the Mercury Sources in Urban Top Soils (City of Metz, Northeastern France). Although the scatter along the trend (Figure 2) may result from various sources having slightly different isotopic compositions, the Hg-rich end member of the mixing is well-defined with a δ^{202}Hg of −0.05 ‰. This may account for the fact that 1) all pollution sources are well mixed before deposition and 2) only one source is significant, by being more important and/or closer to our sampling sites. According to the fact that our sampling sites display various amounts of Hg "pollution" (over a restricted area), we suggest that the Hg-rich sources are local.

The Hg-poor end-member can be assigned the isotopic composition of background soils with the lowest mercury contents (SJ02, SJ38, and SJ47). Despite a factor of 2 in Hg contents (40, 58, and 80 ng.g^{-1}), these soils presented no significant variation in their isotopic compositions (average δ^{202}Hg of −0.82 ± 0.22‰ 2SD, n = 3). No relationship between Hg concentrations and the major element chemistry (CaO, Al_2O_3, SiO_2, TOC, not shown here) showing quartz/carbonate or organic matter dilution was identified to explain the [Hg] variation of these three samples. This homogeneous background isotopic composition put these samples slightly off the trend defined by the other samples in Figure 2 and contrasts with our hypothesis on the isotopic composition of geogenic Hg in the other studied area (Northern, France). Nevertheless, homogeneity of the isotopic composition for geogenic Hg at a given site has already been reported in sediments.[4,5,44] It appears in this study that background urban top soils display a homogeneous isotopic composition and that deviation from this isotopic composition is due to the contribution of independent sources.

dx.doi.org/10.1021/es1026823 |*Environ. Sci. Technol.* XXXX, XXX, 000–000

Mercury Source Contributions in Urban Top Soils (City of Metz, Northeastern France). The isotopic variation measured in urban top soils result from a mixture of anthropogenic and geogenic Hg. Considering the contamination source as an atmospheric deposition, Hg is progressively added to soil through the years and mixed with geogenic Hg. Therefore, we can apply a simple isotope mass balance to the system, $\delta^{202}Hg_{soils} = X_{cont}\delta^{202}Hg_{cont} + X_{nat}\delta^{202}Hg_{nat}$ where subscripts *cont.* and *nat.* refer to the contamination source and natural source respectively and $X_{cont} + X_{nat} = 1$. The fraction of Hg originating from the anthropogenic contamination source (X_{cont}) relative to the fraction of Hg in background soils (X_{nat}) can then be directly evaluated using the isotopic compositions of the two end-members determined above ($\delta^{202}Hg_{cont} = -0.05‰$ and $\delta^{202}Hg_{nat} = -0.82‰$). In the soils of the studied area, X_{cont} varies from 0% in background soils to 86% in the most impacted soil. Figure 3 presents the location of the soil-sampling site in the studied area of Metz. The Hg content (size of the circle) associated with the contribution of the anthropogenic end-member (red colored scale, in % relative to the geogenic end-member) are presented in Figure 3. The largest anthropogenic contributions were found on sites centered on the west-southwest side of the studied area, in the valley for MC10 (48%), SJ30 (51%), SJ52 (66%), SJ40 (81%) and down the hill for MB05 (51%) and SJ21 (86%). Samples with a low anthropogenic contribution are found further away in the northeast direction (SJ1, SJ2, SJ12) and on the hill plateau (SJ14, SJ38). The dispersion of the Hg enrichment appeared to be restricted in space suggesting that the anthropogenic contamination did not impact on a large scale and was certainly dispersing from the west-southwest side. When taking into account the main wind direction (SW and NE) and the topography of the studied area, the two mentioned sources of anthropogenic mercury (CGFPP and MSWI) located at the west-southwest side certainly appear as potential contributors to the observed Hg enrichment in top soils.

CGFPP: no data for coal that was used by this plant are available and Hg emission fluxes have not been obtained to date. However according to the literature, Hg emissions from coal combustion flue gas are typically around 10 $\mu g.m^{-3}$,[45] which is considered as an important Hg emitter. Atmospheric Hg related to coal combustion worldwide[8] should have a normalized to per country emissions $\delta^{202}Hg$ of $\sim -1.07‰$.[11] This value is very different from that estimated for the Hg-rich end-member in the studied urban soils as represented in Figure 2 ($\delta^{202}Hg = -0.05‰$). Unless significant isotopic fractionation occurs within the CGFPP during the thermal process, Hg emissions from the CGFPP should not contribute to a large proportion of Hg in the studied urban soils.

MSWI: the total mercury concentrations from the MSWI emissions prior to 1997 were measured at ~ 100 $\mu g.m^{-3}$. Although this value was below the French standards at this period, the MSWI atmospheric emissions were significant and represented an important Hg source within the urban area. Preliminary results on mercury from the actual MSWI fumes indicate Hg emissions 20- to 50-fold lower than in 1997. Therefore, high Hg concentrations measured in the studied urban soils may have been inherited from the old installation (1969−1997), which undoubtedly emitted larger quantities of Hg to the atmosphere in comparison to the actual MSWI (2001−2008).

Although we showed that Hg isotope tracing is possible in different types of soils, a database for the isotopic composition of Hg emission sources at various scales is still to acquire, to better constrain relative contributions and establish Hg source budget in soils.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Additional method descriptions and figures. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author
*Phone: +33 559407759. E-mail: nestrade@crpg.cnrs-nancy.fr.

■ ACKNOWLEDGMENT

We would like to thank Thibault Sterckeman for providing the soils from the Pb−Zn Smetlter, Christophe Cloquet and Catherine Zimmermann (CRPG) for HPA assistance, Luc Marin and Jitka Lhomme (CRPG-SARM) for their technical support and Sylvain Berail for analytical assistance on the IPREM Nu Plasma. We also address specific acknowledgments to Gaëlle Délétraz at the Laboratoire Société Environnement et Territoire, University of Pau, for map realization and Christophe Cloquet, Jonathan Signoret (Atmolor) and Joe Blum for helpful discussions on the manuscript. This work was supported by an ADEME/BRGM grant. This work was partly funded by HAGANIS, the public institution in charge of the MSWI in Metz and by CNRS EC2CO program (BIOMELI project). This is the CRPG contribution N°2092.

■ REFERENCES

(1) Lindberg, S.; Bullock, R.; Ebinghaus, R.; Engstrom, D.; Feng, X. B.; Fitzgerald, W.; Pirrone, N.; Prestbo, E.; Seigneur, C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* **2007**, *36* (1), 19–32.

(2) Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Steenhuisen, F.; Wilson, S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* **2006**, *40* (22), 4048–4063.

(3) Bergquist, B. A.; Blum, J. D. The odds and evens of mercury isotopes: applications of mass-dependent and mass-independent isotope fractionation. *Elements* **2009**, *5* (6), 353–357.

(4) 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. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (1), 33–39.

(5) Feng, X. B.; Foucher, D.; Hintelmann, H.; Yan, H. Y.; He, T. R.; Qiu, G. L. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (9), 3363–3368.

(6) Estrade, N.; Carignan, J.; Donard, O. F. X. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (16), 6062–6067.

(7) Smith, C. N.; Kesler, S. E.; Klaue, B.; Blum, J. D. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology* **2005**, *33* (10), 825–828.

(8) Biswas, A.; Blum, J. D.; Bergquist, B. A.; Keeler, G. J.; Xie, Z. Q. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (22), 8303–8309.

(9) Smith, C. N.; Kesler, S. E.; Blum, J. D.; Rytuba, J. J. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *269* (3−4), 398–406.

(10) Stetson, S. J.; Gray, J. E.; Wanty, R. B.; Macalady, D. L. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste

calcine from areas mined for mercury. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (19), 7331–7336.

(11) Carignan, J.; Estrade, N.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (15), 5660–5664.

(12) Bergquist, B. A.; Blum, J. D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **2007**, *318* (5849), 417–420.

(13) Gantner, N.; Hintelmann, H.; Zheng, W.; Muir, D. C. Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of arctic lakes. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (24), 9148–9154.

(14) Senn, D. B.; Chesney, E. J.; Blum, J. D.; Bank, M. S.; Maage, A.; Shine, J. P. Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (5), 1630–1637.

(15) Ghosh, S.; Xu, Y. F.; Humayun, M.; Odom, L., Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2008**, *9*.

(16) Sherman, L. S.; Blum, J. D.; Johnson, K. P.; Keeler, G. J.; Barres, J. A.; Douglas, T. A. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. *Nat. Geosci.* **2010**, *3* (3), 173–177.

(17) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J.; Donard, O. F. X. Mass independent fractionation of Hg isotopes during evaporation and condensation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71* (15), A262–A262.

(18) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Measuring Hg isotopes in bio-geo-environmental reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **2010**, *34* (1), 79–93.

(19) Selin, N. E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annu. Rev. Env Resour.* **2009**, *34*, 43–63.

(20) Schroeder, W. H.; Munthe, J. Atmospheric mercury - An overview. *Atmos. Environ.* **1998**, *32* (5), 809–822.

(21) Biester, H.; Muller, G.; Scholer, H. F. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Sci. Total Environ.* **2002**, *284* (1−3), 191–203.

(22) Schluter, K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environ. Geol.* **2000**, *39* (3−4), 249–271.

(23) Schuster, E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - a review of the literature. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991**, *56*, 667–680.

(24) Gabriel, M. C.; Williamson, D. G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. Health* **2004**, *26* (4), 421–434.

(25) Kritee, K.; Blum, J. D.; Johnson, M. W.; Bergquist, B. A.; Barkay, T. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (6), 1889–1895.

(26) Kritee, K.; Blum, J. D.; Barkay, T. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) by different microbial pathways. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (24), 9171–9177.

(27) Yang, L.; Sturgeon, R. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393* (1), 377–385.

(28) Zheng, W.; Foucher, D.; Hintelmann, H. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2007**, *22* (9), 1097–1104.

(29) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (10), 2693–2711.

(30) Wiederhold, J. G.; Cramer, C. J.; Daniel, K.; Infante, I.; Bourdon, B., K.; Kretzschmar, R. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg(II) species and thiol-bound Hg. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (11), 4191–4197.

(31) Zheng, W.; Hintelmann, H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (22), 6704–6715.

(32) Zheng, W.; Hintelmann, H. Isotope Fractionation of Mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (12), 4246–4253.

(33) Zheng, W.; Hintelmann, H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (12), 4238–4245.

(34) Sterckeman, T.; Douay, F.; Proix, N.; Fourrier, H.; Perdrix, E. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water, Air, Soil Pollut.* **2002**, *135* (1−4), 173–194.

(35) Cloquet, C.; Carignan, J.; Libourel, G.; Sterckeman, T.; Perdrix, E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (8), 2525–2530.

(36) Cloquet, C.; Carignan, J.; Lehmann, M. F.; Vanhaecke, F. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390* (2), 451–463.

(37) Carignan, J.; Hild, P.; Mevelle, G.; Morel, J.; Yeghicheyan, D. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Newsl.* **2001**, *25* (2−3), 187–198.

(38) Blum, J. D.; Bergquist, B. A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388* (2), 353–359.

(39) Wombacher, F.; Rehkamper, M.; Mezger, K.; Munker, C. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 4639–4654.

(40) Cloquet, C.; Rouxel, O.; Carignan, J.; Libourel, G. Natural Cadmium isotopic variations in eight Geological reference Materials (NIST 2711, BCR 176, GSS 1, GXR 1, GXR 2, GSD 12, Nod P1, Nod A1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP MS. *Geostand. Geoanal. Res.* **2005**, *29*, 95–106.

(41) Wilkinson, J. J.; Weiss, D. J.; Mason, T. F. D.; Coles, B. J. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish midlands ore field. *Econ. Geol.* **2005**, *100*, 583–590.

(42) Sonke, J. E.; Sivry, Y.; Viers, J.; Freydier, R.; Dejonghe, L.; Andre, L.; Aggarwal, J. K.; Fontan, F.; Dupre, B. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chem. Geol.* **2008**, *252*, 145–157.

(43) 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. *Appl. Geochem.* **2010**, *25* (10), 1467–1477.

(44) Gehrke, G. E.; Blum, J. D.; Meyers, P. A. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (6), 1651–1665.

(45) Carpi, A. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water, Air, Soil Pollut.* **1997**, *98*, 241–254.

Supporting Information

Tracing and Quantifying Anthropogenic Mercury Sources in Soils of Northern France Using Isotopic Signatures

Nicolas Estrade, Jean Carignan and Olivier F.X. Donard

6 pages (including title page)

4 Figures (SI-S1 to SI-S4)

Additional description of urban top soil samples in the city of Metz (Northeastern France)

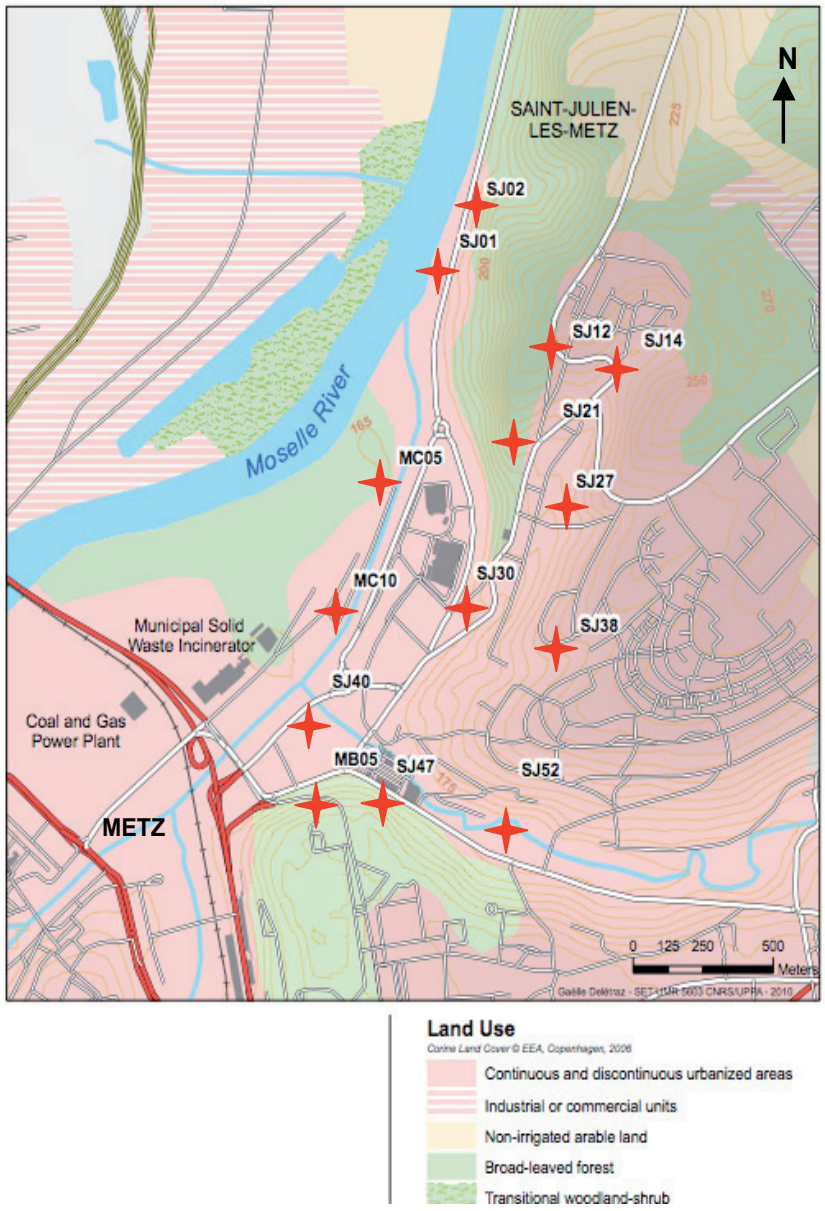
Cadastral Hg emission inventory: The inventory of the emission sources of mercury for the city of Metz is documented by the public institution in charge of the air quality in the Lorraine Region (Association de surveillance de la qualité de l'air. www.atmolor.org). Cadastral data are calculated using the combination of the raw flux of each activity division and the emission factors associated with the activity. Methodological guide used for the calculations can be found:

http://www.atmo-alsace.net/medias/fichiers/Methologie_inventaire_V2006.pdf.

Regarding the city of Metz, the inventory was done with the available data for the year 2002.

Land use: All soils sampled are free of regular use such as gardening or municipal reworking. Soils were sampled in grass fields, for example along small roads, school backwards, parks and beside trails along small woods. No site was reworked since at least 10 years because most were already sampled in 2000 for establishing reference values of metal concentrations in soils of the city of Metz. The average and median Hg concentration in the 2000 samples are very similar to that obtained for the 2008 samples suggesting no major change of the Hg atmospheric deposition for the last 10 years."

Figure SI-S1: Map of the studied area in the urban area of the city of Metz (Northeastern France) where the 14 sampling sites, elevation curves and land uses are represented. Sample points are located 1) in valleys along rivers: SJ40 (166m), MC10 (165m), MC05 (165m), SJ01 (168m) SJ02 (170m), SJ52 (170m), SJ30 (168m), 2) down the hill SJ47 (175m), SJ21 (190m), MB05 (195m) and 3) on the plateau: SJ27 (210m), SJ38 (215m), SJ14 (220m), SJ12 (230m). The CGFPP and the MSWI are located on the southwest corner within the valley at an altitude of 165m. Both chimneys have a height of 35m.



S-3

Figure SI-S2: Three-isotope diagram where the δ^{199}Hg (‰) is plotted as a function of the δ^{202}Hg (‰) for all the samples measured in this study: soil reference material NIST-2711 (open plus sign), fly ash reference material BCR-176R (square filled with cross), soils around the Pb-Zn smelter (filled circles), dusts from the Zn-Pb smelter (filled squares), soils from Metz in north-eastern France (grey diamonds) and urban background soils from Metz in north-eastern France (open diamonds).

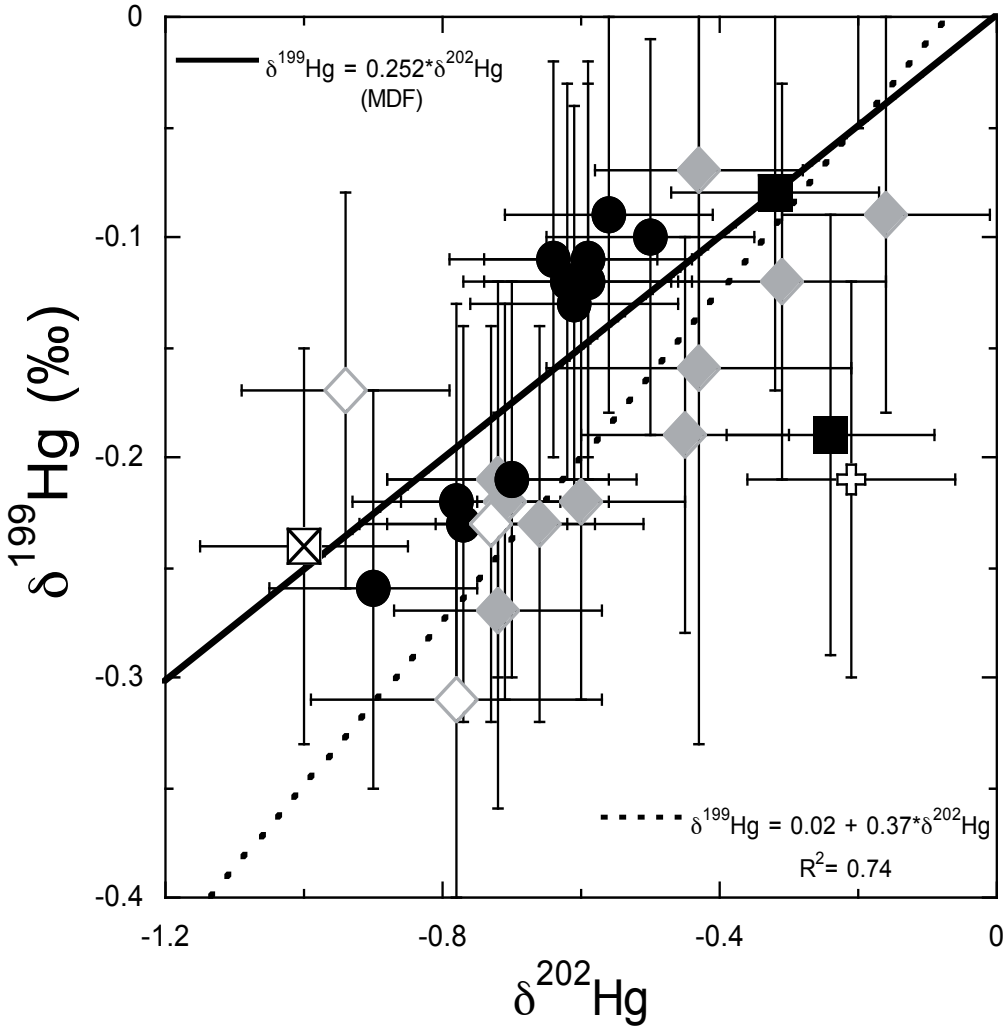
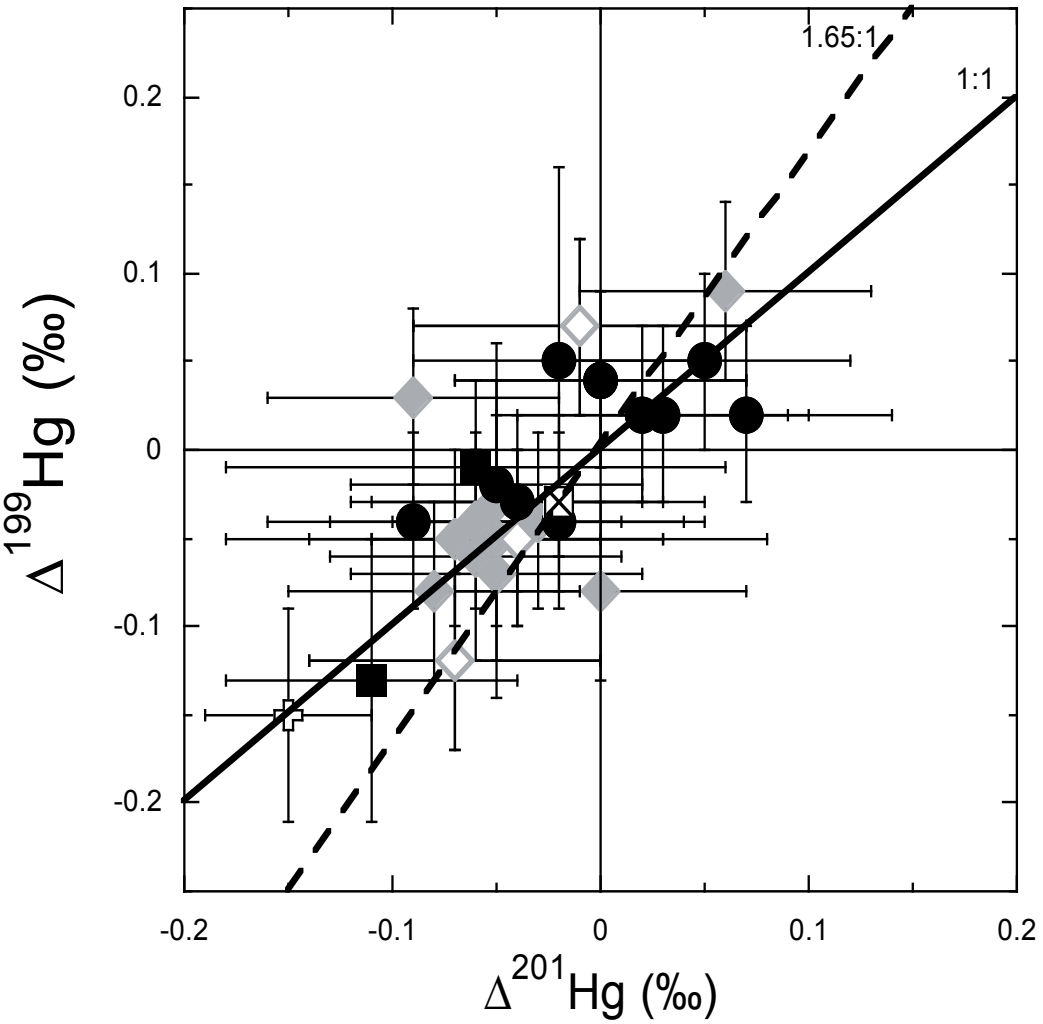


Figure SI-S3: Δ^{199}Hg (‰) against Δ^{201}Hg (‰) (symbols as Fig. SI-S2). The 1:1 and the 1.65:1 lines correspond to empirical ratios that characterize isotope fractionation related to magnetic isotope effect and nuclear field shift effect respectively.

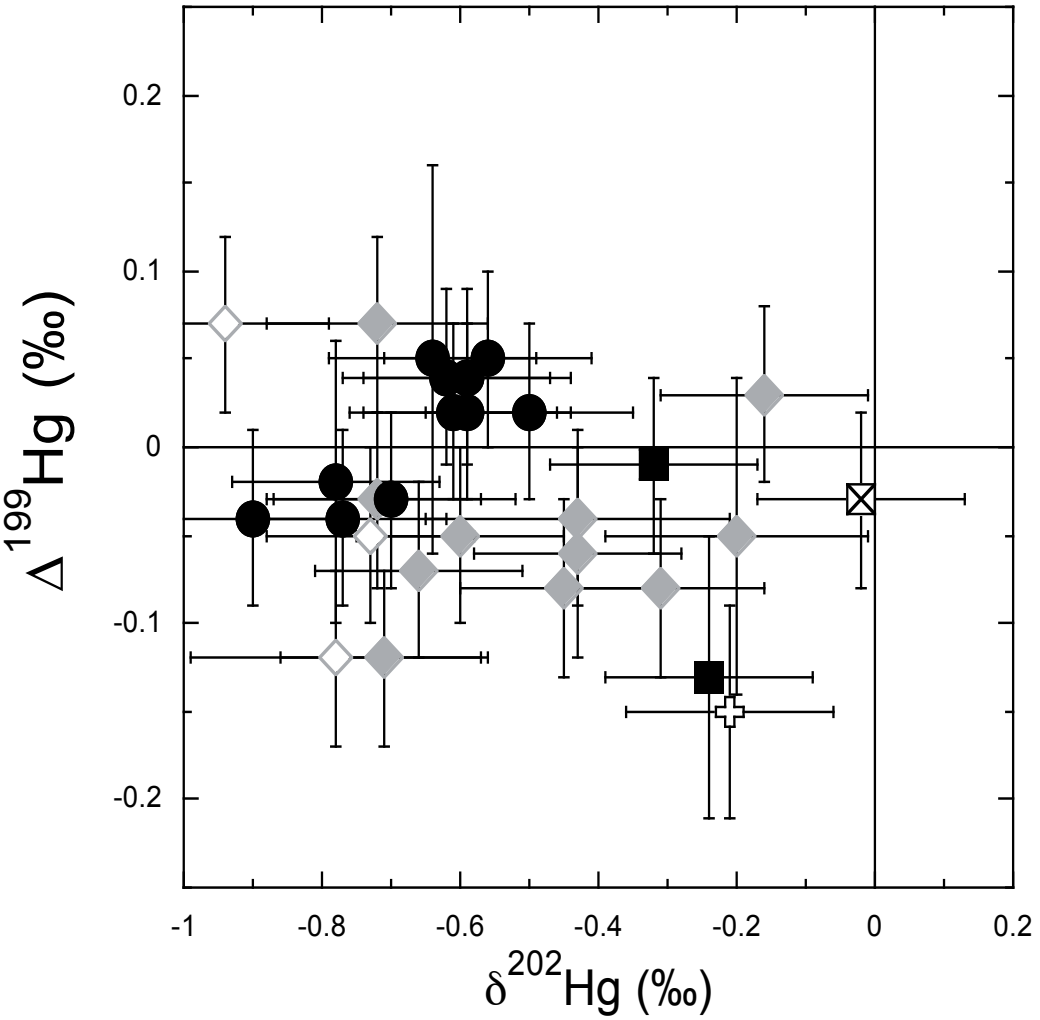


45 Figure SI-S4: Δ^{199}Hg (‰) against δ^{202}Hg (‰) (symbols as Fig. SI-S2). This diagram shows

46 that there is no significant relationship between δ^{202}Hg and Δ^{199}Hg in the soils of the city of

47 Metz.

48



Conclusion & Perspectives

Ce chapitre revient sur les trois grandes parties de ce travail de thèse: l'analyse isotopique, la documentation des facteurs de fractionnement isotopique et l'utilisation des isotopes du mercure pour discriminer et tracer les sources anthropiques dans l'environnement. Il présente pour chaque partie les concepts scientifiques utilisés, les résultats apportés ainsi que les perspectives entrevues.

- L'analyse isotopique du mercure

La technique analytique mise en œuvre dans ce travail est basée sur un système d'introduction du mercure en phase gazeuse couplé à un ICP-MS multicollecteur. Le système d'introduction utilisé est la génération de vapeurs froides de Hg^0 par une réduction du Hg(II) avec un réducteur puissant ($SnCl_2$).

Cette technique requiert une étape préalable de traitement de l'échantillon afin de mettre en solution la totalité du mercure d'une matrice minérale ou organique. Les méthodes de mises en solutions disponibles dans la littérature sont nombreuses. Néanmoins celles-ci dépendent principalement du type d'échantillon et de la concentration minimum nécessaire pour réaliser l'analyse isotopique. La méthode haute pression et haute température appliquée à de nombreux échantillons dans ce travail a permis d'analyser des matériaux de compositions chimiques variées contenant au minimum 30 $ng.g^{-1}$ de Hg en introduisant plus d'un gramme d'échantillon dans seulement quelques millilitres d'acide concentré. Les rendements de digestion de cette technique sont généralement très élevés, mais cette méthode nécessite davantage de temps que des attaques plus modérées.

L'intérêt majeur de la technique de génération de vapeurs froides est de séparer en ligne le Hg^0 de la matrice. Cette séparation du Hg^0 de la matrice permet d'abord d'introduire l'échantillon sous forme gazeuse. Ceci évite la désolvatation de l'analyte dans le plasma et augmente ainsi la sensibilité par rapport à une analyse liquide. Cette technique permet également de s'affranchir des interférences potentielles de la matrice sur le biais de masse lors d'analyses d'échantillons avec des matrices chargées en éléments majeurs et traces. Cela permet donc d'obtenir des variations de biais de masse faibles entre les échantillons et les matériaux de références généralement préparés dans des matrices plus simples. C'est une technique d'introduction simple et robuste. Cependant, elle nécessite dans tous les cas de vérifier les rendements de réduction des échantillons par rapport aux matériaux de référence lors de l'analyse de nouveaux échantillons, ou de nouvelles matrices, afin d'éviter des fractionnements non désirés liés à la réduction du mercure.

La mesure des compositions isotopiques a été réalisée par la méthode de l'encadrement de l'échantillon par un matériau de référence («sample standard bracketing» en anglais)

associée à une correction des variations du biais de masse instrumental par mesure simultanée du rapport isotopique $^{205/203}$Tl certifié isotopiquement (NIST 997). La loi de correction utilisée est la loi exponentielle. Cette technique de mesure est à l'heure actuelle la plus utilisée au sein de la communauté des isotopistes du mercure.

Les performances analytiques de cette méthodologie ont permis d'analyser la composition isotopique d'échantillons avec seulement 10ng de mercure et d'obtenir des reproductibilités externes (2SD) de l'ordre de 0.15 à 0.25‰ sur le rapport $^{202/198}$Hg et de l'ordre de 0.05‰ sur les anomalies Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg.

Dans ce travail, nous avons caractérisé près d'une dizaine de matériaux de référence ainsi que deux matériaux de référence mono élémentaires secondaires isotopiquement fractionnés et maintenant disponibles pour la communauté scientifique. Cette dizaine de matériaux de référence caractérisée s'ajoute à la dizaine déjà caractérisée dans des matrices différentes par d'autres auteurs.

Avec l'expansion du champ d'application des isotopes du mercure, les techniques d'introduction développées pour l'analyse de la spéciation des formes moléculaires du mercure prennent une place grandissante dans l'analyse isotopique (ex: chromatographie en phase gazeuse couplée au MC-ICP-MS). D'autre part, d'autres techniques de préconcentration du mercure pour des échantillons faiblement concentrés ou de séparation de la matrice par des colonnes chromatographiques ont été développées. Associées à ces techniques d'introduction, les techniques de mesure de la composition isotopique par double spyke ont fait leur apparition. Il est donc indispensable de poursuivre la caractérisation de matériaux de référence permettant l'intercomparaison entre les nouvelles méthodes et la méthode conventionnelle d'analyse utilisée dans cette étude.

- <u>Détermination de l'amplitude des fractionnements isotopiques sur les isotopes du mercure dans des processus physiques et chimiques.</u>

Afin d'interpréter les variations de composition isotopique du mercure dans l'environnement, il est essentiel de caractériser les réactions susceptibles de fractionner les isotopes du mercure. Dans ce travail, nous nous sommes d'abord intéressés à caractériser le fractionnement isotopique du mercure lors de son évaporation dans le système liquide-vapeur. Ensuite, nous avons étudié la réaction de réduction du Hg(II) en Hg(0) par un agent abiotique d'intérêt biogéochimique: les rouilles vertes.

Le système liquide-vapeur étudié représente une transformation physique dans laquelle

le mercure subit un changement de phase (liquide-gaz) à l'équilibre ou bien en cinétique. On peut trouver ce type de réaction dans les systèmes industriels par exemple lors de distillations ou bien dans les systèmes géologiques comme les gisements des ceintures mercurifères. D'un point de vue géochimique, ce changement de phase est très intéressant et a été étudié dans de nombreux autres systèmes isotopiques dont les applications principales sont orientées vers la compréhension de la formation du système solaire (évaporation/condensation des éléments dans les météorites).

L'amplitude attendue des fractionnements isotopiques dans un système évaporant en cinétique dépend en première approximation de la racine carrée du rapport des masses. La composition isotopique du mercure évaporé était donc supposée être fractionnée par rapport au liquide initial de plus de 10‰ pour le rapport $^{202/198}$Hg. Les résultats de cette étude ont montré que l'évaporation du mercure liquide en cinétique présentait un facteur de fractionnement de l'ordre de 6.7‰ (exprimé en $^{202}\Delta_{(liq\text{-}gaz)}$) entre le liquide et la vapeur, confirmant ainsi un fractionnement isotopique de grande ampleur. Le facteur de fractionnement mesuré diffère néanmoins significativement du facteur de fractionnement théorique comme reporté auparavant sur d'autres systèmes isotopiques. Néanmoins, cette réaction est pour l'instant la seule à avoir montré des fractionnements isotopiques dépendants de la masse d'une si grande amplitude. L'effet de la température lors de l'évaporation en cinétique a mis en évidence que le facteur de fractionnement diminuait considérablement avec celle-ci, contrairement à la théorie où le fractionnement cinétique est considéré comme indépendant de la température. Ces résultats ont été décrits par un modèle conceptuel dans lequel une augmentation des échanges à l'interface entre le liquide et la vapeur est responsable de la diminution de l'amplitude des fractionnements isotopiques. D'un autre côté, le facteur de fractionnement mesuré lors de l'évaporation à l'équilibre, avec une valeur de $^{202}\Delta_{(liq\text{-}gaz)}$ de l'ordre de 0.86‰, contraste largement avec l'évaporation en cinétique et permet ainsi l'identification du type de fractionnement dans un système où l'évaporation est susceptible de se produire.

Ce travail a aussi révélé des fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes du mercure lors de l'évaporation à l'équilibre ainsi qu'en cinétique. Basé sur les travaux théoriques de Schauble et Bigeleisen, le type de fractionnement indépendant de la masse mis en évidence a été attribué au «nuclear field shift effect» qui n'avait alors été entrevu que théoriquement. Ce type de fractionnement indépendant de la masse n'est susceptible de se produire que lors de changements d'états d'oxydations entre le produit et le réactif. Dans la réaction entre le mercure liquide et le mercure gazeux à l'équilibre, il n'y a à priori pas de changement d'état d'oxydation. Néanmoins, les phases condensées comme le liquide effectuent un partage des électrons externes afin de maintenir la cohésion et donc diminuent l'état d'oxydation apparent du mercure dans le liquide par rapport au gaz. Ces réflexions ont été confirmées par des calculs de fractionnement isotopique entre le liquide et la vapeur à

l'équilibre menés par Edwin Schauble suivant la méthodologie développée dans son article de 2007. La figure ci-dessous présente la variation de composition isotopique entre le liquide et la vapeur ($1000\ln\beta_{202\text{-}198} = {}^{202}\Delta_{liq\text{-}vapeur}$) en fonction de la température. Cette modélisation est issue d'une communication personnelle avec Edwin Schauble à la suite de la présentation de ces travaux à la conférence internationale Goldschmidt 2007 (Köln, Allemagne).

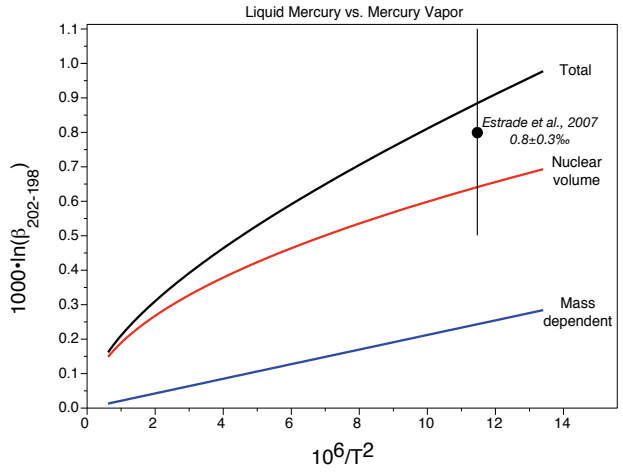


Figure 1 : Modélisation du fractionnement isotopique pour l'équilibre liquide-vapeur sur le rapport $^{202/198}$Hg en fonction de $10^6/T^2$ (T en Kelvin). (Communication personnelle E. Schauble, 2007)

Schauble indiquait que dans l'équilibre liquide-vapeur, la proportion de «nuclear field shift effect» représentait 70% du fractionnement total, le reste étant issu de fractionnement dépendant de la masse. De notre côté, en utilisant les différents couples isotopiques du mercure, nos calculs indiquaient 85 ± 15% de «nuclear field shift effect», en accord avec les modélisations de Schauble. Ces résultats n'ont pas pu être reportés dans l'article car les incertitudes sur le calcul des proportions ont été considérées trop importantes au vu de l'ampleur du fractionnement indépendant de la masse.

Le travail mené sur la réduction du Hg(II) en Hg(0) a été réalisé en utilisant les rouilles vertes afin de déterminer l'amplitude du fractionnement isotopique lors d'une réduction par un agent réducteur abiotique. Les rouilles vertes sont de puissants réducteurs des métaux que l'on retrouve dans des milieux anoxiques comme dans certains sols ou dans les eaux souterraines. Le protocole expérimental mis en place dans cette étude n'a pas permis d'observer strictement la réduction du Hg(II) par les rouilles vertes. La réaction de la rouille verte avec le mercure étant documentée pour être très rapide, nous avons choisi d'arrêter l'avancement de la réaction en oxydant la rouille verte par l'introduction de Hg(II) en solution dans l'acide nitrique. Néanmoins, cette oxydation a conduit à la formation de sous produits de la rouille verte. Ces différentes phases ont pu être identifiées par microscopie électronique à transmission révélant entre autre de la magnétite, capable de réduire le Hg(II) en solution. Ces résultats indiquaient que la fraction de mercure échantillonnée en fonction du temps pouvait être non-représentative de la fraction résiduelle de Hg(II) restant en solution. Dans ce cas, il a été difficile d'établir un système de Rayleigh dans lequel le facteur

de fractionnement est déterminé à partir de la mesure de la composition isotopique de la fraction de mercure restant dans la solution. Néanmoins, les expériences ayant conduit à une réduction quasi-totale du Hg(II) ont révélé de précieuses informations. L'analyse de la composition isotopique pour ces fractions considérées comme des fractions résiduelles de Hg(II) a montré des compositions isotopiques enrichies en isotopes légers suggérant que le Hg(0) produit par la réaction de réduction avait été piégé par les phases solides en solutions. L'analyse de ces phases par microscopie électronique à transmission a permis de confirmer cette hypothèse en révélant des gouttelettes de Hg(0) piégées. À partir de ces fractions, il a ainsi été possible de déterminer un facteur de fractionnement minimum pour la réduction du Hg(II) par un réducteur abiotique. Le facteur de fractionnement déterminé est au minimum de 1.3 ‰ ($^{202}\Delta_{Hg(II)-Hg(0)}$) et le fractionnement isotopique dépend de la masse. Ces résultats sont dans la gamme de fractionnement isotopique déterminée pour la réduction bactérienne en utilisant des réducteurs comme $SnCl_2$ ou $NaBH_4$. Cette étude sur les rouilles vertes, a permis l'investigation d'un système complexe faisant intervenir une réduction par l'intermédiaire du Fe(II) et dans lequel du mercure en phases liquide, solide et gazeuse coexiste, simulant ainsi un système naturel et rendant l'exploitation de sa composition isotopique difficile.

Néanmoins, ces résultats sur les rouilles vertes viennent confirmer que l'amplitude de fractionnement des isotopes du mercure dans un système soumis à la réduction est relativement faible ($^{202}\Delta_{Hg(II)-Hg(0)}$ = 2‰ au maximum). Plus généralement, la réduction est une réaction clé de la mobilité du mercure dans les compartiments terrestres. Ainsi, des variations de compositions isotopiques significatives dans le réservoir contenant le Hg(II) ne peuvent intervenir que si la fraction de mercure qui est réduite est importante. Il est donc suggéré que des fractionnements isotopiques liés à la réduction ne pourront être enregistrés que dans des environnements spécifiques où les contraintes physico-chimiques sont suffisantes pour réduire d'importantes quantités de mercure. Ceci implique que l'apport de mercure extérieur à un système, avec une composition isotopique suffisamment fractionnée par rapport au mercure présent initialement, est susceptible de conserver sa signature isotopique initiale.

La détermination des facteurs de fractionnements sur les isotopes du mercure a surtout été focalisée sur la photoréduction du Hg(II) en Hg(0) dans les systèmes aquatiques. En effet, ce type de réaction est une des sources d'émission importante du mercure dans l'atmosphère et contribue pour une grande part au budget de mercure introduit le long de la chaîne trophique. Dans ces réactions, des fractionnements isotopiques indépendants de la masse ont été mis en évidence, attribués principalement au «magnetic isotope effect». Les fractionnements indépendants de la masse lors de la photoréduction engendrent des anomalies positives sur les Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg pour le Hg(II) en solution et sont contrebalancés par des anomalies négatives pour le Hg(0) émis à l'atmosphère. Néanmoins de récents travaux ont montré qu'en utilisant des médiateurs organiques contenant des composés soufrés, le

sens du fractionnement isotopique indépendant de la masse pouvait être inversé et que la photoréduction pouvait également engendrer du «nuclear field shift effect». Ces résultats sont autant d'indices pour interpréter les variations de compositions isotopiques dans les systèmes aquatiques. L'atmosphère est le compartiment de transport du mercure à longue distance dans lequel de nombreuses réactions chimiques et photochimiques interviennent pour déposer le mercure dans les écosystèmes. Il n'existe à l'heure actuelle aucune expérimentation sur les réactions responsables de la déposition (ex: oxydation du Hg(0) par les halogènes, Br et Cl). Afin d'entrevoir la compréhension du cycle biogéochimique du mercure, il faut donc focaliser les prochains travaux expérimentaux sur la mesure des fractionnements isotopiques lors de l'oxydation du mercure élémentaire.

- Utilisation des isotopes du mercure appliquée à la discrimination et au traçage des sources anthropiques dans l'environnement.

Le mercure émis dans l'atmosphère par les sources anthropiques provient essentiellement des compartiments géologiques. La documentation des variations de composition isotopique de ces environnements a révélé une large gamme de fractionnements dépendants de la masse associée à de faibles fractionnements indépendants de la masse. Dans ce travail, nous nous sommes basés sur l'hypothèse que les sources d'émission anthropique du mercure dans l'atmosphère ne présentaient que peu ou pas de fractionnement indépendant de la masse. L'analyse de la composition isotopique des lichens a révélé des fractionnements indépendants de la masse négatifs sur les Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg attribués au «magnetic isotope effect». Les lichens étant considérés comme des échantillonneurs de la matière atmosphérique, il a été suggéré que le Hg de l'atmosphère contenait ces anomalies de fractionnement isotopique. La photoréduction du mercure aquatique produisant des anomalies négatives pour le Hg(0) émis à l'atmosphère, nous avons suggéré que l'atmosphère était le réservoir complémentaire du compartiment aquatique en terme d'anomalies isotopiques. Néanmoins, la gamme de variations des anomalies mesurées dans des lichens situés à plusieurs endroits du globe indiquait qu'elles ne pouvaient pas uniquement provenir de la photoréduction du mercure aquatique. La composition isotopique a été interprétée dans une première approche comme un mélange entre le réservoir atmosphérique global et les sources anthropiques ne possédant que peu ou pas d'anomalie. Néanmoins, tout bilan est difficile à mettre en place car le mercure anthropique émis ne possédant pas d'anomalie isotopique peut en développer au cours de sa vie dans le cycle biogéochimique avant d'être réémis dans l'atmosphère.

Dans l'étude de la composition isotopique des lichens de la région de Metz, nous avons pu mettre en évidence que l'anomalie enregistrée par le lichen est caractéristique de la zone

d'échantillonnage de ce lichen. Ainsi, dans les zones où l'impact anthropique est le plus fort, les lichens présentent les plus faibles anomalies isotopiques. Ces résultats ont été interprétés en termes de mélange de sources dans lequel le lichen échantillonne le mercure provenant du réservoir global d'un côté (avec des anomalies isotopiques négatives) et, de l'autre, les sources anthropiques directes qui ne contiennent pas d'anomalies. Ce modèle simple est basé sur l'hypothèse que le transport du Hg dans l'atmosphère et la déposition dans le lichen n'engendrent pas de fractionnement isotopique. Comme énoncé précédemment, il est nécessaire de mener des expérimentations afin de déterminer si l'oxydation atmosphérique engendre un fractionnement isotopique ou non, s'il peut être accompagné de fractionnements indépendants de la masse et si oui, de quelle amplitude. L'analyse des compositions isotopiques dans différents lichens en fonction de l'espèce et de l'année d'échantillonnage suggère qu'aucun fractionnement isotopique significatif ne modifie la composition isotopique du mercure dérivé de l'atmosphère. Pour donner suite à ces travaux, il reste nécessaire d'étudier expérimentalement l'incorporation du mercure par le lichen afin de déterminer s'il existe aussi des fractionnements isotopiques associés.

De plus, des fractionnements isotopiques indépendants de la masse privilégiant le ^{201}Hg par rapport au ^{199}Hg ont été mesurés dans les lichens de la zone urbaine et peuvent entre autre être interprétés par des mélanges de processus dans l'atmosphère. Ce type de fractionnement contraste avec tous les autres travaux expérimentaux et théoriques reportant des enrichissements plus important en ^{199}Hg qu'en ^{201}Hg et indique qu'il reste de nombreux travaux à réaliser d'un point de vue expérimental mais aussi théorique. À l'heure actuelle, seul un travail théorique sur le «nuclear field shift effect» a été réalisé. Les géochimistes des isotopes du mercure doivent donc travailler de concert avec des théoriciens afin de percer les secrets des nombreux modes de fractionnements indépendants de la masse.

La combinaison des fractionnements isotopiques dépendants et indépendants de la masse ont permis de discriminer les sources anthropiques d'émissions atmosphériques du mercure dans l'agglomération de Metz, montrant des contrastes significatifs entre les sources dans les zones urbaines et les zones industrielles. Ils ont permis de tracer le mercure émis des sources industrielles dans la vallée réceptrice de ces émissions. De plus, ils ont rendu possible le traçage du mercure émis en zone urbaine dans les zones périurbaines et rurales. Néanmoins, il n'a pas été possible de déterminer précisément la contribution de la source anthropique par rapport au mercure atmosphérique global, car ce réservoir est pour l'instant mal caractérisé. De nombreux travaux restent à faire pour déterminer précisément la composition isotopique de l'atmosphère à différentes échelles. Ces travaux ont mis en évidence que l'atmosphère, même si elle est globalement homogène du point de vue de sa concentration, ne l'est sûrement pas du point de vue de sa composition isotopique.

L'analyse de la composition isotopique dans les sols contaminés par la fonderie Pb-Zn de Metaleurop a montré clairement que le mercure était issu d'un mélange entre un pôle de contamination et le mercure du fond géogénique. Dans ces sols, aucun fractionnement isotopique indépendant de la masse significatif n'a été mesuré. Dans ce «cas d'école», l'analyse de la composition isotopique des poussières émises à la cheminée a montré que la fonderie était bien à l'origine de cette contamination. De plus, les relations mises en évidence entre la composition isotopique et la concentration en mercure ont montré que la signature isotopique de la source de contamination est conservée avec le temps et les conditions physico-chimiques du sol. Ainsi, les processus menant à la mobilité ou à l'évasion du mercure du sol ne se sont pas produits dans une proportion assez importante pour altérer cette signature. Néanmoins, n'ayant pas mesuré la signature isotopique exacte du fond géochimique, nous n'avons pas déterminé la contribution de la fonderie dans les sols en fonction de la distance.

L'étude de la composition isotopique dans les sols de Metz a été réalisée dans un contexte urbain. De nombreuses sources anthropiques ont pu être mélangées, participant aux teneurs élevées en mercure de certains sols de la zone d'étude. Cette zone contient une centrale de combustion de charbon et un incinérateur, qui peuvent être des sources importantes de mercure. La centrale de combustion de charbon est en activité depuis le début des années 60. En 1992, elle s'est équipée de turbines à gaz et le charbon ne représente plus que 10% de la production actuelle d'électricité. Aucune donnée sur ses émissions de mercure ne nous a été fournie. D'un autre côté, un premier incinérateur avait été construit en 1969 sur le site de incinérateur l'actuel. Avant sa fermeture en 1997, la concentration des émissions en mercure en sortie de cheminée était de l'ordre de 100 μg.Nm^{-3} (concentrations élevées, mais en dessous des normes d'émissions en vigueur à l'époque). Un nouvel incinérateur équipé des meilleures technologies disponibles pour l'épuration des fumées a été mis en service en 2001.

La composition isotopique du mercure dans les sols de l'agglomération de Metz a révélé un mélange entre un pôle de contamination anthropique et le mercure du fond géogénique. Des fractionnements indépendants de la masse de très faible amplitude ont été mis en évidence uniquement dans les sols les plus faiblement concentrés. Comme dans le premier cas d'étude, nous montrons ici que la composition isotopique du mercure est préservée avec le temps et les conditions du sol. Ayant mesuré la composition isotopique du fond géochimique, nous avons déterminé précisément la contribution de la source de contamination dans chacun des sols de la zone étudiée. Les sols fortement impactés par la source anthropique présentaient une dispersion restreinte autour de la zone de l'incinérateur et de la centrale de combustion de charbon, pointant ces deux sources comme des contributeurs potentiels de contamination. Au regard de la littérature, les charbons ont une valeur moyenne de δ^{202}Hg de l'ordre de-1‰ significativement différente de la signature isotopique

du pôle de contamination. D'autre part, les centrales de combustion de charbon émettent principalement du Hg^0 alimentant majoritairement le réservoir atmosphérique. Assumant qu'aucun fractionnement entre le charbon et les émissions de la centrale de combustion ne s'est produit, la centrale de charbon n'est probablement pas la source anthropique ayant engendrée les teneurs élevées en mercure dans les sols.

Du point de vue de l'incinérateur, des résultats préliminaires sont présentés succinctement en annexe 2. Les concentrations en mercure mesurées dans les émissions sont actuellement de l'ordre de 2 $\mu g.Nm^{-3}$ (en dessous des normes en vigueur: 50 $\mu g.Nm^{-3}$), soit environ 50 fois plus faibles que l'ancien incinérateur. Le Hg(II) est la forme chimique la plus représentée dans les émissions de mercure (61% pour Hg(II) contre 39% pour Hg^0), en accord avec la littérature. L'étude de la composition isotopique des cendres à l'intérieur de l'incinérateur indique que le mercure est soumis entre autre à des processus de condensation physique. La composition isotopique sur les trois campagnes de mesure menées sur plusieurs années indique une valeur $\delta^{202}Hg$ moyenne pour les déchets entrant de -0.58‰ sans fractionnement indépendant de la masse, représentatif des grands gisements de mercure. L'investigation de la composition isotopique du mercure en sortie de cheminée en fonction de sa spéciation sur trois campagnes de mesure en 2009 permet de fournir des éléments intéressants du point de vue de la signature des émissions de ce type de système industriel. Aucun fractionnement indépendant de la masse n'a été mesuré sur le Hg(II) émis, susceptible de se déposer à proximité de l'incinérateur. De plus, la composition isotopique moyenne du Hg(II) émis est de l'ordre de 0.1‰. Cette valeur coïncide avec la valeur de la source de contamination révélée par l'étude de la composition isotopique des sols à proximité de l'incinérateur. Ainsi, en admettant que la composition isotopique des déchets et celle du Hg(II) en sortie de cheminée n'ont pas varié au cours du temps entre les deux incinérateurs, l'ancien incinérateur est vraisemblablement à l'origine de la contamination en mercure mesurée dans les sols. Cette étude ouvre aussi de nombreuses perspectives sur la compréhension des réactions mises en jeu dans les processus de combustion. Par exemple, des fractionnements isotopiques indépendants de la masse ont été mesurés sur le Hg^0 émis, et sont certainement représentatifs de la qualité de la combustion et/ou du fonctionnement des systèmes d'épurations des fumées. Cependant, ces fractionnements indépendants de la masse attribués au «magnetic isotope effect» ont été créés à l'intérieur de l'incinérateur sans intervention de processus photochimiques. Une nouvelle fois, ces résultats montrent à quel point il est nécessaire de caractériser expérimentalement et théoriquement les différents types de fractionnements indépendants de la masse du mercure.

Plus généralement, dans ce travail, nous avons mesuré la composition isotopique de deux systèmes anthropiques. Nous avons discriminé des sources anthropiques du fond géochimique. Nous avons tracé des émissions des émissions anthropiques à une échelle de

quelques kilomètres carrés dans des sols. À une échelle de plusieurs centaines de kilomètres carrés, nous avons utilisé la composition isotopique des lichens pour discriminer les sources anthropiques directes du réservoir atmosphérique. Nous pouvons de plus entrevoir que les isotopes du mercure pourront un jour tracer les sources anthropiques à une échelle globale. Ce travail pose les bases du traçage des pollutions en utilisant les isotopes du mercure comme traceur de ses émissions et ouvre de nombreuses perspectives à explorer et notamment sur les phénomènes de déposition du mercure atmosphérique. D'autre part, l'investigation de la composition isotopique dans les systèmes industriels doit être un axe à développer afin d'étudier les processus réactionnels et de déterminer l'influence des procédés de combustion et d'épuration sur la composition isotopique des formes de mercure émises à l'atmosphère. Dans tous les cas, la méthodologie mise en oeuvre dans cette thèse pourra être utilisée pour une application à la discrimination et au traçage de nombreuses autres sources de pollutions.

Annexes

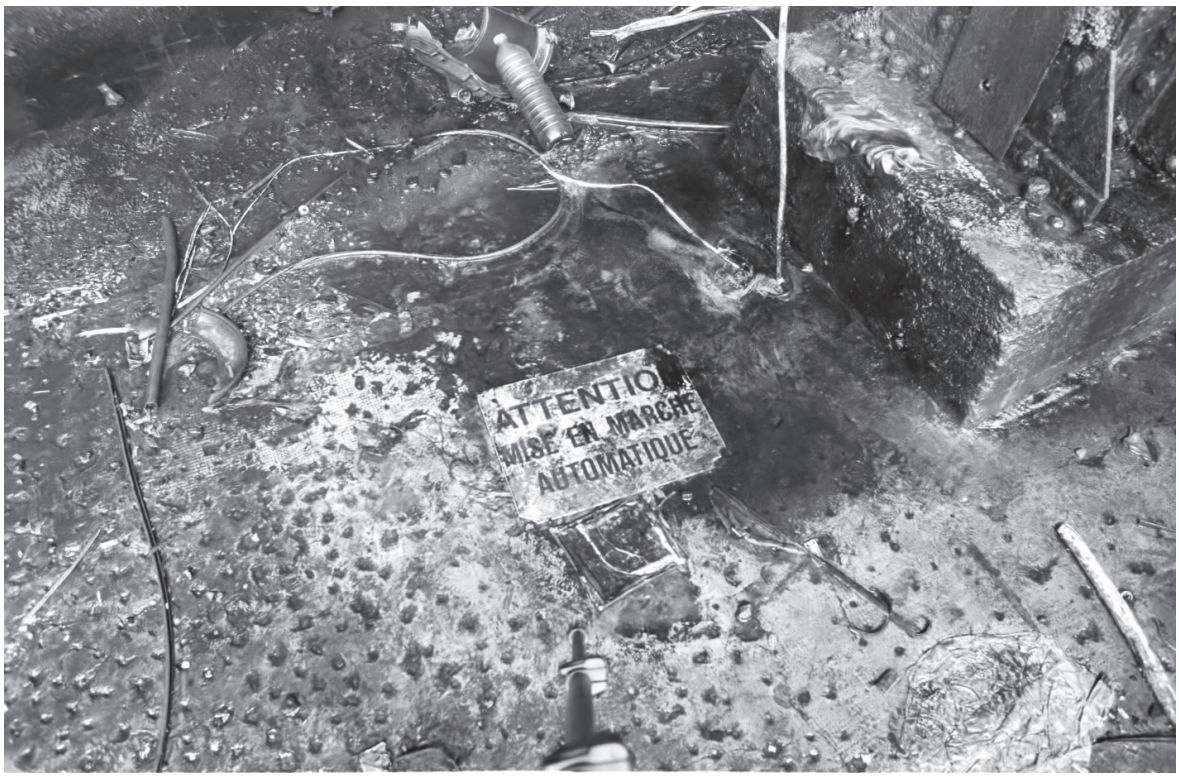


Table des matières

Annexes **195**

A. Article "Odd isotope deficits in atmospheric Hg mesured in lichens" 197

A.1. Abstract 197

A.2. Introduction 197

A.3. Material and Methods 198

A.4. Results and discussion 198

A.5. Literature Cited 200

A.6. Supporting information 202

B. Etude de la composition isotopique du mercure dans les cendres et les émissions atmosphériques de l'incinérateur de l'agglomération Messine 211

B.1. Description de l'incinérateur 211

B.2. Cendres et résidus d'épuration des fumées 212

B.2.1. Description de l'échantillonnage 212

B.2.2. Concentration du mercure dans les cendres et les résidus 213

B.2.3. Composition isotopique des cendres et des résidus 214

B.3. Les émissions en sortie de cheminée. 216

B.3.1. Description de l'échantillonnage 216

B.3.2. Concentrations et flux de mercure en sortie de cheminée 218

B.3.3. Composition isotopique des émissions de l'incinérateur 220

Environ. Sci. Technol. **2009,** *43,* 5660–5664

Odd Isotope Deficits in Atmospheric Hg Measured in Lichens

JEAN CARIGNAN,*,† NICOLAS ESTRADE,†,‡ JEROEN E. SONKE,§ AND OLIVIER F.X. DONARD‡

CRPG, Nancy-Université, CNRS/INSU, 15 rue Notre-Dame-des-Pauvres B.P. 20 F-54501 Vandouvre lès Nancy, France, LCABIE, IPREM UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, F-64053 Pau, France, and OMP-LMTG UMR CNRS 5563/IRD/Université de Toulouse, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

Received February 23, 2009. Revised manuscript received May 13, 2009. Accepted May 20, 2009.

Redox reactions govern mercury (Hg) concentrations in the atmosphere because fluxes (emissions and deposition), and residence times, are largely controlled by Hg speciation. Recent work on aquatic Hg photoreduction suggested that this reaction produces non-mass dependent fractionation (NMF) and that residual aquatic Hg(II) is characterized by positive Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies. Here, we show that atmospheric Hg accumulated in lichens is characterized by NMF with negative Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg values (−0.3 to −1‰), making the atmosphere and the aquatic environment complementary reservoirs regarding photoreduction and NMF of Hg isotopes. Because few other reactions than aquatic Hg photoreduction induce NMF, photochemical reduction appears to be a key pathway in the global Hg cycle. Based on a NMF isotope mass balance, direct anthropogenic emissions may account for only 50 ± 10% of atmospheric Hg deposition in an urban area of NE France. Furthermore, isotopic anomalies found in several polluted soils and sediments strongly suggests that an important part of Hg in these samples was affected by photoreactions and has cycled through the atmosphere before being stored in the geological environment. Thus, mercury isotopic anomalies measured in environmental samples may be used to trace and quantify the contribution of source emissions.

Introduction

Best estimates of primary natural and anthropogenic emissions for Hg models yield budgets of 900 and 2200 T/yr, respectively (*1, 2*), with the largest uncertainties arising from emissions of developing countries. In these budgets are omitted the 112−700 T/yr volcanic and 100−860 T/yr biomass burning inputs (*3*−*5*). Secondary or re-emission of Hg from land and oceans accounts for another 3900 T/yr and comprises both previously emitted natural and anthropogenic Hg (*2*). Once in the environment, Hg pathways and sinks will not primarily depend on sources but mostly on its oxidation state, phase, and speciation. The global atmospheric Hg cycle is mainly dominated by elemental Hg vapor emissions and its deposition pathway is largely dependent on the oxidation of emitted Hg^0 to Hg(II) (*6*−*8*). Current disagreement between measured and modeled marine emissions (*2*), as well as uncertainties mentioned for Hg sources necessitate new approaches to unravel the global biogeochemical cycle of Hg.

New insights may be provided by the recently discovered natural mass dependent fractionation (MDF) of Hg stable isotopes with variations of the $^{202}Hg/^{198}Hg$ ratio of up to 5‰ as reported in meteorites (*9*), in natural cinnabar (HgS) ores, volcanic and metamorphic rocks (*10, 11*), and in sediments (*12, 13*). Redox reactions (*14, 15*) as well as phase changes (*16*) may also result in a natural MDF of several per mil for the $^{202}Hg/^{198}Hg$ ratio. One of the latest findings on Hg stable isotopes concerns non-mass dependent fractionation (NMF), resulting from both phase changes after evaporation of liquid Hg (*16*) and photoreduction reactions (*14*). Bergquist and Blum (*14*) showed that the reduction of Hg(II) and MeHg (methylmercury) by natural sunlight into gaseous Hg^0 generates positive anomalies of odd isotopes (Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg$g > 0$‰) relative to ^{200}Hg and ^{202}Hg in a mass dependent relationship, probably controlled by magnetic isotope effects. Buchachenko et al. (*17*) reported such effects for Hg isotopes during radical involved reactions. Residual Hg(II) in solution (analogous to aquatic Hg) is characterized by ^{199}Hg and ^{201}Hg "excess" relative to its even isotope abundances (*14*). Such anomalies were measured in MeHg in fish from various fresh water lakes of North America (*14*), in the seawater tuna fish reference material BCR-CRM-464 (*18*), and in MeHg in human hair from gold mining and fish eating communities in Bolivia (*19*).

According to these findings, photoreduction of aquatic Hg should produce volatile Hg^0 with negative Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg that will escape into the atmosphere. In order to evaluate the importance of photoreduction as a global source emission, we investigated these predicted negative Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg of atmospheric Hg. To do so, we analyzed the isotopic composition of Hg in epiphytic lichens sampled in tree branches from a remote area in Northern Québec, from an urban area in NE France and from the Alps Mountains in Switzerland. Indeed, the chemical and isotopic composition of lichens for different metals suggests that there is no significant fractionation during bioaccumulation of atmospheric matter. Epiphytic lichens are natural filters of atmospheric matter and were previously used as a proxy for the average isotopic composition of atmospheric Pb and other metal depositions (*21, 22*). Indeed, lichens derive their moisture and nutrients exclusively from ambient air by trapping atmospheric matter such as wet precipitation, occult precipitation (fog and dew), dry deposition, and gaseous absorption (*23*). Atmospheric heavy metals are immobilized by oxalate or carboxylic complexation (*24*) and many lichen species have been shown to be nonspecific accumulators (*25*). For other plants, although the biouptake of metals such as Zn via roots may sometimes alter their original isotopic composition (*26*), immobilization mechanisms of lichens do not seem to fractionate isotopes in general, as lichens and PM_{10} aerosols from a given location yielded the same restricted range in Zn isotopic composition (*27*). All of these provide substantial evidence that the isotopic composition of Hg contained in epiphytic lichens reflects the average isotopic composition of Hg in atmospheric fall out.

In addition to atmospheric mercury recorded in lichen, the isotopic composition of Hg in geo-environmental and anthropogenic reference materials (RM) were analyzed (*20*). Mercury in these RM (ore, jasperoid, contaminated soils and sediments, fly ash, and a lichen) originates from a variety of

* Corresponding author e-mail: carignan@crpg.cnrs-nancy.fr.
† Nancy-Université.
‡ Université de Pau et des Pays de l'Adour.
§ Université de Toulouse.

10.1021/es900578v CCC: $40.75 © 2009 American Chemical Society
Published on Web 06/23/2009

sources (natural rocks and soils, industrial and agricultural activities) for which the isotopic composition will be compared to that of atmospheric Hg measured in lichens.

Materials and Methods

Lichens (Usnea, Ramalinia, Evernia, Bryoria) hanging in tree branches were sampled and dried in the laboratory (freeze-dried or at 105 °C for at least 4 h) according to the method reported by Carignan and Gariépy (*21*). Prior to isotopic analyses, between 0.1 and 1 g of samples were digested in 40 mL (lichens) and 10 mL (soils, sediments,...) of sulfo-nitric acid (6.4 molar and 4.3 molar respectively) in a water bath at 100 °C for ca. 1 h or until no visible reaction was seen. $KMnO_4$ was added in excess, to obtain a pink solution. See Estrade et al. (*20*) for more details on RM and lichens preparation and analysis.

All isotopic measurements were made on a Thermo-Finnigan Neptune at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG-Toulouse, France). A Perkin-Elmer cold vapor (CV) generator and a CETAC Aridus II desolvation spray chamber for NIST SRM 997 thallium introduction were used. Details on data acquisition, calculations of delta and cap delta values and reproducibility and accuracy testing are available in the Supporting Information (SI). Briefly, the Hg isotopic composition is reported in delta values (δ) in per mil (‰), relative to the NIST SRM 3133 Hg solution. NMF anomalies are calculated using the "capital delta" notation, Δ^{xxx}Hg (‰), which is defined as the difference between the measured δ^{xxx}Hg values and the predicted δ^{xxx}Hg values from MDF, following the equations reported in the SI. The Hg isotope secondary reference solution UM-Almaden, distributed by J.D. Blum at the University of Michigan (UM), was repeatedly analyzed during analytical sessions on the LMTG Neptune MC-ICP-MS. A long-term (6 months) average of δ^{202}Hg of -0.51 ± 0.16‰ (2SD, $n = 9$) was found, which is not significantly different from the UM reported value of -0.54 ± 0.08‰ (2SD, $n = 25$) (*28*),. No significant Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies were measured in the UM-Almaden sample, as expected based on previous published data (*28*).

Results and Discussion

Mercury concentration in the studied lichens varies from 0.05 to 2.0 μg/g (SI Table S1). Knowing that the typical mineral content in lichens varies generally between 1 and 2% and that the average upper crust Hg content is about 0.05 μg/g, Hg enrichment factors relative to mineral aerosols would reach several hundreds. This suggests that Hg in lichens mostly come from sources other than crustal aerosols. Also, there is no overall correlation between the concentration of Hg and that of other metals (Pb or Cd) in lichens, suggesting a source and/or emission-transport decoupling between these elements. Our results also show that atmospheric Hg in lichens as well as Hg in the various RM (20) has a significant range in isotopic composition, δ^{202}Hg ranging from -2 to $+1.5$‰ (Figure 1 and SI Table S1). Results from lichens suggest that isotopic gradients occur at the scale of a few km suggesting the strong fingerprint of local sources, particularly in the urban area. An isotopic gradient also appears at the regional scale in Northern Québec, Hg-rich lichens sampled near Hudson (Lac Koury, Chisasibi) having δ^{202}Hg values closer to 0‰ while lichens closer to the Abitibi mining district (Lacorne) have a δ^{202}Hg of -2‰ (see SI Table S1). If even isotopes ($^{200-202}$Hg/^{198}Hg) display isotopic variations in agreement with MDF for all samples, odd isotopes ($^{199-201}$Hg/^{198}Hg) show a strong evidence of NMF for many samples, with δ^{199}Hg values lower than the equilibrium MDF line for a given δ^{202}Hg (Figure 1). Lichens have significant negative Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg ranging from -0.3 to -1.0‰ (Figure 2). Some RM samples display NMF (contaminated

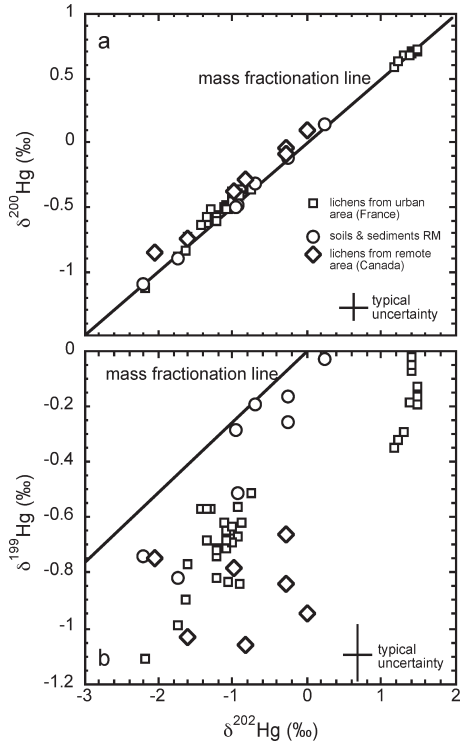


FIGURE 1. The Hg isotopic composition of all samples (lichens and geological reference materials (RM): □, lichens from urban areas in France; ○, soils, sediments, and other RM; ◇, lichens from remote areas in Canada and Switzerland) in 3-isotope plots, (a) δ^{200}Hg vs δ^{202}Hg (even isotopes) and (b) δ^{199}Hg vs δ^{202}Hg (odd isotopes). The mass fractionation reference line (MFL) is shown for comparison. Whereas all isotope ratios of even isotopes fall on the MFL, all lichens and most RM have a lower δ^{199}Hg for a given δ^{202}Hg. The difference between the measured δ^{199}Hg and the theoretical mass fractionation ratio is expressed by Δ^{199}Hg (‰). RM from Estrade et al. (*20*) include no or very small NMF: BCR 176 fly ash, GXR3 ore deposit, GXR1 jasperoid; significant NMF: NIST 2711 Montana soil, GXR2 soil, GSS4 soil, GSD10 sediment, BCR 482 lichen.

soils and sediments) whereas ore, jasperoid, and fly ash samples do not reveal significant NMF. In general, the lichens and RMs do not show any clear relationship between Δ^{199}Hg and δ^{202}Hg. On the other hand, the relationship between Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg for all the samples is linear and most data points fall on a 1:1 reference line (Figure 2). This is remarkable considering the various types of sample studied. Such a 1:1 relationship was reported with positive Δ values measured for residual Hg(II) after photoreduction experiments conducted in a laboratory (*14*). In contrast, experiments involving MeHg photoreduction yielded a 1.36:1 relationship between Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg (*14*), which is significantly different from the one reported here for natural samples (Figure 2) and reported by Biswas et al. (*29*) for coal samples and organic soils from North America and by Ghosh et al. (*30*) for Spanish mosses and peat materials. Such a relationship between Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg ($\sim$1) is not compatible with the nuclear volume effect (*31*) because this effect would have generated Δ^{199}Hg/Δ^{201}Hg ratios of $\sim$2.5 (*16, 30*). Rather, as proposed by Bergquist and Blum (*14*) and Ghosh et al. (*30*), the observed Hg isotopic anomalies might have been produced by magnetic effects (*17*), although there is no theory relating these effects to the Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg relationship. Based on the work of Kritee et al. (*32*), suggesting that metabolic effects are unlikely to cause NMF, we suggest that the isotopic

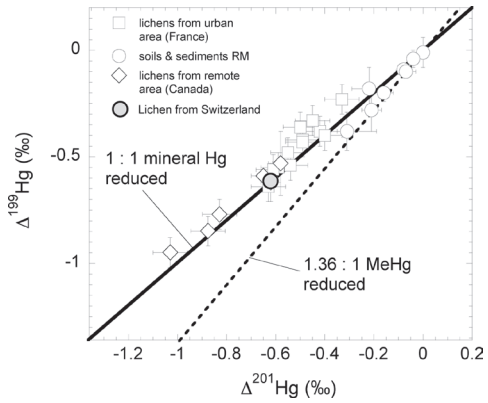


FIGURE 2. Deviations of the measured δ^{199}Hg and δ^{201}Hg from a mass fractionation relative to measured δ^{202}Hg, and expressed as Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg, are positively correlated and define a 1:1 line through zero for all lichens and RM samples. This is compatible for being the complementary compositions of residual mineral Hg(II) after photoreduction (*14*). The 1.36:1 reference line corresponds to the photoreduction of MeHg (*14*). Symbols as in Figure 1 with the lichen from the Alps Mountains (Switzerland) BCR 482 identified by the gray circle.

anomalies measured in lichens represent the composition of atmospheric Hg.

These variations in isotopic composition certainly reflect the fact that the atmospheric Hg reservoir is a mixture of different sources and the result of various physicochemical reactions. Available data from various samples indicate that direct emissions from major natural and anthropogenic sources, such as volcanoes (*33, 34*) and waste combustion materials (*35*), are not characterized by significant NMF. Indeed, analyses of Hg ores (*36*), other metal deposits such as the analyzed RM GXR3 (*20*), refined Hg as well as condensed materials from urban waste incineration, as the analyzed RM BCR176 fly ash (*20*), do not show NMF. On the other hand, coal formations from the U.S., China, and Russia-Kazakhstan revealed a range of Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies in a near 1:1 proportions between +0.38 and −0.66‰ (*29*). However, when coal Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies (*29*) are normalized to per country emissions, as proposed by Pacyna et al. (*1*), the weighted average anomalies would be insignificant with cap delta values very close to zero. This is because coal combustion in China represents nearly 50% of the global combustion and because Chinese coal has no significant Hg isotopic anomaly, with average Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg of 0.02 ± 0.20‰ and 0.01 ± 0.23‰ respectively (1 standard deviation, $n = 18$, data from ref *29*). Although local deposition of Hg from coal combustion may carry isotopic anomalies, based on the existing data, this suggests that on a global scale, coal combustion emissions do not introduce significant NMF Hg in the atmosphere. Specific reactions involving Hg must then be taken into consideration. For example, dark abiotic and biological reduction of Hg(II) fractionate Hg isotopes but do not lead to NMF (*14, 15, 32*). The only well documented reaction of geochemical relevance producing NMF so far is photoreduction of aquatic Hg. This process is known to remove significantly both Hg(II) and MeHg from lake waters (*37, 38*) and also seawater (*39*).

Our observation that atmospheric Hg accumulated by lichens has negative isotopic anomalies with a Δ^{199}Hg: Δ^{201}Hg relationship of 1:1 suggests that Hg(II) photoreduction has a major and significant impact on the atmospheric Hg cycle. This is compatible with the fact that the global Hg cycle is largely dominated by the inorganic Hg cycle. The gaseous Hg(0) produced by MeHg photoreduction (also with negative NMF anomalies) will therefore not change the isotopic composition of the atmospheric inorganic gaseous Hg(0) pool, which will be keeping the Δ^{199}Hg:Δ^{201}Hg relationship close to unity. Hence, photoreduction reactions would mostly explain such anomalies for atmospheric Hg. The Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg variation observed in Figure 2 might then represent a mixing line between NMF and MDF Hg. Lichens having the largest Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies are from remote areas, whereas those with smaller anomalies are from an urban area (SI Figure S1), where the contribution of anthropogenic Hg, with MDF, is expected to be more important. In such a mixing, the low −1.0‰ Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg end-member reflects the instantaneous product of Hg(II) photoreduction (see below) and the range of anomalies measured in lichen samples is a function of the relative proportion of this end-member. Finding the relative contribution of different processes in causing non-mass dependent and mass dependent fractionation of Hg stable isotopes in a sample is difficult because of the important recycling and rapid re-emission of Hg. Even if biological and abiotic reduction reactions are not NMF producers, re-emitted Hg may have inherited anomalies. A recent model proposed by Strode et al. (*40*) suggests that marine Hg emissions to the atmosphere largely dominate total natural inputs with 2800 T/yr Hg emitted (87% of which are re-emissions of atmospheric deposition onto the ocean mixed layer (*40*)). Our results suggest that photoreduction of aquatic Hg(II) is a major process for the production of volatile Hg^0 emitted to the atmosphere on the global scale. Furthermore, the isotopic anomalies measured in some geological and environmental samples like polluted soils and sediments (*20, 29*) strongly suggests that an important part of Hg in these samples was affected by photoreactions and cycled through the atmosphere before being stored in the geological environment.

Variations in Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies could also result from reservoir effects in a Rayleigh system as proposed by Bergquist and Blum (*14*) for the measured range in fish tissues. Indeed, a continuous reduction of aquatic Hg, faster than the input, would lead to a change in the isotopic composition of the residual aquatic Hg, then a change in the reduction product Hg°. This change can be modeled by Rayleigh equations. The NMF fractionation factor between Hg(II) and Hg^0 for Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg during Hg photoreduction in the presence of 1 mg fulvic acid type carbon L^{-1} is calculated to be ∼1‰, based on Bergquist and Blum's experiments (*14*). Note however that this value must be taken with precaution for natural environments. Using this value means that the first fractions of Hg^0 produced from a Hg(II) reservoir devoid of anomalies would have Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg values of −1.0‰. Figure 3 shows the Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg evolution of the Hg^0 produced by photoreduction as a function of the residual aquatic Hg(II) fraction. Some lichens collected in remote areas of Canada, close to Hudson Bay (SI Figure S1), have Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg between −0.8 and −1‰ suggesting that atmospheric Hg in this area was emitted by photoreduction from a large marine reservoir. In a simple Rayleigh distillation model of a single Hg source emission, Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg > −1‰ recorded by lichens would correspond to substantial reduction of aquatic Hg(II) of up to 70% (Figure 3). The dynamic behavior of Hg between the atmosphere and the water surface would rather result in a continuous Hg exchange, which will not favor such a high percentage of reduction. Smaller anomalies most likely reflect the contribution of atmospheric Hg with MDF signatures from both natural and anthropogenic sources rather than a reservoir effect. Mercury NMF can then be used to estimate, and maybe quantify, regional contributions of Hg that was emitted through photoreduction reactions. For example, the average Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg measured in lichens from remote area is −0.8 ± 0.2‰, whereas that for lichens from urban area is −0.5 ± 0.1‰. Assuming the large domination of

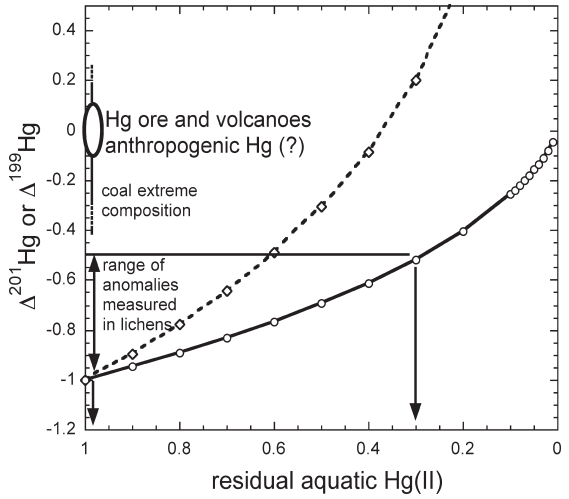


FIGURE 3. The evolution of isotopic anomalies Δ^{199}Hg or Δ^{201}Hg of Hg^0 produced by photoreduction of Hg(II) as a function of residual Hg(II) in solution (dash line, instantaneous composition of Hg^0; full line, cumulative composition of Hg^0). The fractionation of 1‰ between Hg(II) and Hg^0 was calculated from experimental data reported by Bergquist and Blum (*14*). Note, however, that this value must be taken with precaution for natural environments. Assuming the composition of lichens reflects that of cumulative atmospheric Hg deposition, the measured compositions in lichens from remote areas would suggest that photoreduction is the dominant process for atmospheric Hg emissions. Arrows pointing the *x*-axis define the percentage (~70%) of aquatic photoreduced Hg(II) if the corresponding variation of $D^{199-201}$Hg from −1 to −0.5‰ measured in lichens resulted from a reservoir effect. Smaller anomalies most likely reflect the contribution of MDF atmospheric Hg from both natural and anthropogenic sources. Coal composition from ref *29*.

photoreducted Hg in the atmosphere of remote areas, ca. 40−60% of atmospheric Hg in the studied urban area would originate from direct anthropogenic emissions if these have no significant isotopic anomalies.

In summary, we have identified negative Hg isotope anomalies in atmospheric Hg measured in lichens. This observation complements the recent discovery of positive Hg isotope anomalies recorded in aquatic systems after Hg(II) photoreduction. Together, these observations identify photoreduction as a major process in the global Hg cycle. In addition, the first-order absence of NMF in natural volcanic and anthropogenic Hg emissions opens up possibilities for tracing of globally relevant sources and pathways. More work in characterizing potential natural and anthropogenic sources, as well as fractionation factors for selected reactions, such as photo-oxidation involving halogen elements, OH and ozone, is still to be done.

Acknowledgments

Discussions with B. Marty and M. Chaussidon were appreciated. We also thank B. Caron, C. Cloquet, J. Banse, and L. Marin for their help in sampling lichens, J. Lhomme, L. Marin, and C. Zimmerman for their help in preparing samples before analyses and R. Freydier for assistance on the MC-ICP-MS. Comments from four anonymous reviewers significantly improved the final version of the manuscript. This study benefited from CNRS grants to CRPG - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (UPR 2300) and SARM - Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, a National CNRS Facility. This is the CRPG contribution 2000.

Supporting Information Available

Sample locations and detailed experimental, including sample treatment prior to analysis, analytical methods, data treatment and delta value calculations, data Table and fractionation factor and Rayleigh model calculations. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

Literature Cited

(1) Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Steenhuisen, F.; Wilson, S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* **2006**, *40* (22), 4048–4063.
(2) Selin, N. E.; Jacob, D. J.; Park, R. J.; Yantosca, R. M.; Strode, S.; Jaeglé, L.; JaffeD. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations *J. Geophys. Res* **2007***112*, D02308, DOI: 10.1029/2006JD007450.
(3) Nriagu, J.; Becker, C. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Sci. Total Environ.* **2003**, *304*, 3–12.
(4) Pyle, D. M.; Mather, T. A. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 5115–5124.
(5) Friedli, H. R.; Radke, L. F.; Lu, J. Y. Mercury in smoke from biomass fires. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 3223–3226.
(6) Lindberg, S.; Bullock, R.; Ebinghaus, R.; Engstrom, D.; Feng, X.; Fitzgerald, W.F.; Pironne, N.; Prestbo, E.; Seigneur, C. A. synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* **2007**, *36* (1), 19–32, Royal Swedish Academy of Science.
(7) Schroeder, W. H.; Munthe, J. Atmospheric mercury—An overview. *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 809–822.
(8) Lin, C. J.; Pehkonen, S. O. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2067–2079.
(9) Lauretta, D. S.; Klaue, B.; Blum, J. D.; Buseck, P. R. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65* (16), 2807–2818.
(10) Hintelmann, H.; Lu, S. Y. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* **2003**, *28*, 635–639.
(11) Smith, C. N.; Kesler, S. E.; Klaue, B.; Blum, J. D. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology* **2005**, *33*, 825–828.
(12) Foucher, D.; Hintelmann, H. High precision measurements of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *348*, 1470–1478.
(13) Gehrke G. Blum J. D. Meyers P. A., The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene Wester Mediterranean sapropel, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, DOI: 10.1016/j.gca.2008.12.012.
(14) Bergquist, B. A.; Blum, J. D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **2007**, *318*, 417–420.
(15) Kritee, K. J.; Blum, J. D.; Johnson, M. W.; Bergquist, B. A.; Barkay, T. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1889–1895.
(16) Estrade, N., Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X., Hg isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 2693–2711.
(17) Buchachenko, A. L.; Kouznetsov, D. A.; Shishkov, A. V. Spin biochemistry: magnetic isotope effect in the reaction of creatine kinase with CH3HgCl. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (5), 707–710.
(18) Epov, V. N; Rodriguez-Gonzalez, P; Sonke, J. E; Tessier, E; Amouroux, D; Bourgoin, L. M.; Donard, O. F. X. Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 3530–3538.
(19) Laffont, L.; Sonke, J. E.; Foucher, D.; Hintelmann, H.; Behra, P.; Maurice-Bourgoin, L. Mercury stable isotope variations in a Bolivian watershed: Evidence for mass-independent fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, A535.
(20) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O.F. X., Measuring Hg isotopes in bio-geo-environmental reference materials. Submitted to, *Geostand. Geoanal. Res* **2009**.
(21) Carignan, J.; Gariépy, C. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric Pb emissions

in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59* (21), 4427–4433.
(22) Monna, F.; Aiuppa, A.; Varrica, D.; Dongarra, G. Pb isotope composition in lichens and aerosols from Eastern Sicily: Insight into the regional impact of volcanoes on the environment. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 2517–2523.
(23) Nash III, T. H., *Lichen Biology*; Cambridge University Press: Cambridge, 1996; p 303.
(24) Sarret, G.; Manceau, A.; Cuny, D.; Van Haluwyn, D. C.; Deruelle, S.; Hazemann, J. L.; Soldo, Y.; Eybert-Berard, L.; Menthonnex, J. J. Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3325–3330.
(25) Chiarenzelli, J.; Aspler, L.; Dunn, C.; Cousens, B.; Ozarko, D.; Powis, K. Multi-element and rare earth composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Appl. Geochem.* **2001**, *16*, 245–270.
(26) Weiss, D. J.; Mason, T. F. D.; Zhao, F. J.; Kirk, G. J. D.; Coles, B. J.; Horstwood, M. S. A. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytol.* **2005**, *165* (3), 703–710.
(27) Cloquet, C.; Carignan, J.; Libourel, G.; Sterckeman, T.; Perdrix, E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (8), 2525–2530.
(28) Blum, J. D.; Bergquist, B. A. Reporting in variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388*, 353–359.
(29) Biswas, A.; Blum, J. D.; Bergquist, B. A.; Keeler, G. J.; Xie, Z. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8303–8309.
(30) Ghosh, S., Xu, Y. F., Humayun, M.,and Odom, L., Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2008**, *9*, Q03004, DOI: 10.1029/2007GC001827.
(31) Schauble, E. A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 2170–2189.
(32) Kritee, K.; Barkay, T.; Blum, J. D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 1285–1296.
(33) Zambardi, T.; Sonke, J. E.; Toutain, J. P.; Sortino, F.; Shinohara, H. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *277*, 236–243.
(34) 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. Anal. Atom. Spectrom* **2008**, *23*, 569–573.
(35) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Mass independent fractionation of Hg isotopes during evaporation and condensation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, A262.
(36) Smith, C. N.; Kesler, S. E.; Blum, J. D.; Rytuba, J. J., Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, DOI: 10.1016/j.epsl.2008.02.029.
(37) Vandal, G. M.; Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F. Cycling of volatile mercury in temperate lakes. *Wat. Air Soil Pollut.* **1991**, *56*, 791–803.
(38) Hammerschmidt, C. R.; Fitzgerald, W. F. Photodecomposition of methylmercury in an arctic Alaskan lake. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1212–1216.
(39) Monperrus, M.; Tessier, E.; Amouroux, D.; Leynaert, A.; Huonnic, P.; Donard, O. F. X. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **2007**, *107*, 49–63.
(40) Strode, S. A. Jaeglé, L. Selin, N. E. Jacob, D. J. Park, R. J. Yantosca, R. M. Mason, R. P. Slerm, F. Air-sea exchange in the global mercury cycle *Global Biogeochem. Cycles* **2007***21*, GB1017, DOI: 10.1029/2006GB002766.

ES900578V

Supporting Information for:

Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens

Jean Carignan[1*], Nicolas Estrade[1,2], Jeroen E. Sonke[3], Olivier F.X. Donard[2]

1- CRPG, Nancy-Université, CNRS/INSU, 15 rue Notre-Dame-des-Pauvres B.P. 20 F-54501 Vandœuvre lès Nancy.
2- LCABIE, IPREM UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, F-64053 Pau.
3- OMP-LMTG UMR CNRS 5563/IRD/Université de Toulouse, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse.
**: corresponding author*

Samples and Analytical Methods

Lichens (Usnea, Ramalinia, Evernia, Bryoria) hanging in tree branches (Fig. S1) were sampled and dried in the laboratory (freeze-dried or at 105°C during at least 4 hours) according to the method reported by Carignan and Gariépy (*1*).

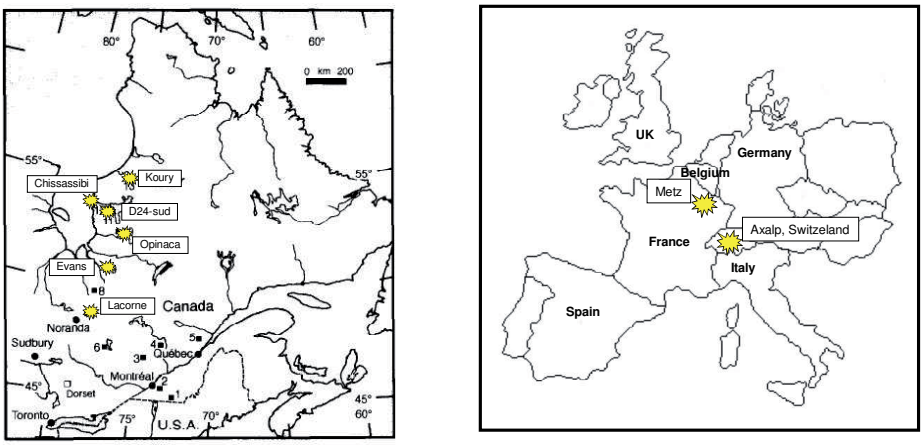


Figure S1. Location of lichens (stars) sampled in Eastern Canada (left) and in Western Europe (right). Left map was modified from Carignan and Gariépy (1995). Samples from western Europe were collected in the urban area of the city of Metz, Northeastern France, within a distance of ~15 km from downtown and in the rural area of Axalp in the Suisse Alpes (BCR CRM 482, *2*).

About 0.25 g of powdered lichen was introduced into a 10 ml glass tube along with 2.5 ml distilled water, 2.5 ml H_2SO_4 (18 mole/L), 2 ml HNO3 (15 mole/L) and then digested at 100°C in a water bath. $KMnO_4$ droplets (5%, w/v) were added in all samples until permanent purple coloration in order to keep oxidized the mixture. Samples were cooled up to room temperature and MilliQ water was then added to 10 ml. Mercury concentrations were measured using cold vapour Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). With this technique, repeated measurements of the lichen reference material BCR-482 yielded an average concentration of 0.47 ± 0.02 μg/g (n=3), in agreement with the reference value of 0.48 ± 0.02 μg/g (*2*). Lichens from Canada were also analysed by INAA and by Direct Mercury Analyser (DMA), as describe by Roy and Bose (*3*), and yielded similar results. For example, repeated measurements of 3 different lots of the BCR-482 by DMA yielded an average concentration of 0.482 ± 0.006 μg/g (n=7). Mercury concentration of Canadian lichens are reported in Table S1 as the grand mean obtained from the different techniques (n = 2 to 4). Results are generally in agreement within 10%. Mercury concentration of European lichens were obtained from the AAS technique only.

All isotopic measurements were made on a Thermo-Finnigan Neptune at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG-Toulouse, France). A Perkin Elmer cold vapor (CV) generator and a CETAC Aridus II desolvation spray chamber for NIST SRM 997 thallium introduction were used. Hg(II) in samples and reference solutions was reduced on-line in the CV generator using 3 w/v% $SnCl_2$ in 1N HCl. Typical instrument sensitivity was 1 volt on ^{202}Hg for a 10 ng g^{-1} introduced at 300 □L min^{-1}. Isotopes ^{198}Hg, ^{199}Hg, ^{200}Hg, ^{201}Hg, ^{202}Hg, ^{203}Tl, ^{205}Tl were measured on

faraday cups L3, L2, L1, C, H1, H, and H3 respectively, using 8 minute total integration times. Wash-out times were 12 minutes to assure that the blanks level were <1% of the preceding solution signal. Gain and baseline calibration was done on a daily basis. The Hg(II) reduction efficiency of the CV generator for lichen matrix was tested by analyzing the waste stream of the gas-liquid separator. No detectable Hg^{2+} was found suggesting that reduction was >99% efficient. Thallium was used as internal reference for mass bias correction using the exponential law, and the standard-sample-standard bracketing mode, with NIST SRM 3133 as standard reference solution, was used to calculate delta values (‰) for Hg based on published recommendations (*4*):

$$\delta^{xxx}Hg = \left(\frac{\left(\frac{^{xxx}Hg}{^{198}Hg} \right)_{sample}}{\left(\frac{^{xxx}Hg}{^{198}Hg} \right)_{SRM-3133}} - 1 \right) \times 1000$$

where xxx is the mass of the Hg isotope measured. Three-isotope diagrams (Figure 1, main text, Table S1) show that nearly all samples exhibit anomalous isotopic compositions for the odd isotopes ^{199}Hg and ^{201}Hg and plot below the mass dependent fractionation (MDF) line. From the analytical point of view, positive anomalies can be the result of molecular interferences on ^{199}Hg and ^{201}Hg and we systematically monitor for these in sample matrices by evaluating interfering elements, Hg isotope peak shapes and high resolution mass spectral scans at Hg isotopic masses. Negative anomalies however, cannot result from molecular interferences on ^{198}Hg and ^{202}Hg because such interferences would also cause anomalies in even isotope three-isotope diagrams. Such anomalies are not observed since $\delta^{202}Hg$ vs. $\delta^{200}Hg$ plots reveal MDF only. Therefore,

analyses plotting below the MDF line can only represent deficits in the ^{199}Hg and ^{201}Hg isotopes in the original sample, and have to result from non-mass dependent fractionation (NMF) during the natural processes that precede the capturing of atmospheric Hg by lichens. NMF anomalies are calculated using the "capital delta" notation, Δ^{xxx}Hg (‰), which is defined as the difference between the measured δ^{xxx}Hg values and the predicted δ^{xxx}Hg values from MDF:

$$\Delta^{199}Hg = 1000 \times \left(\ln\left[\frac{\delta^{199}Hg}{1000} + 1\right] - 0.252 \times \ln\left[\frac{\delta^{202}Hg}{1000} + 1\right] \right)$$

$$\Delta^{200}Hg = 1000 \times \left(\ln\left[\frac{\delta^{200}Hg}{1000} + 1\right] - 0.502 \times \ln\left[\frac{\delta^{202}Hg}{1000} + 1\right] \right)$$

$$\Delta^{201}Hg = 1000 \times \left(\ln\left[\frac{\delta^{201}Hg}{1000} + 1\right] - 0.752 \times \ln\left[\frac{\delta^{202}Hg}{1000} + 1\right] \right)$$

All measured Hg stable isotopic compositions are given in Table S1.

The Hg isotope secondary reference solution UM-Almaden, distributed by J.D. Blum at the University of Michigan, was repeatedly analyzed during analytical sessions on the LMTG Neptune MC-ICP-MS. A long-term (6 months) average of δ^{202}Hg of -0.51‰ ± 0.16‰ (2SD, n=9) was found, which is not significantly different from the UM reported value of -0.54‰ ± 0.08‰ (2SD, n=25), (*4*). Our Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg in UM-Almaden were -0.01‰ ± 0.07‰ (2SD, n=9) and -0.03‰ ± 0.04‰ (2SD, n=9) respectively. The lichen

RM BCR-482 was also repeatedly digested (n=14), and analyzed (n=25), and yielded a δ^{202}Hg of -1.57‰ ± 0.23‰ (2SD, n=25), a Δ^{199}Hg of -0.62‰ ± 0.11‰ (2SD, n=25) and a Δ^{201}Hg of -0.60‰ ± 0.15‰ (2SD, n=25), (*5*). The method long-term external reproducibility is considered to be the 2SD uncertainty on the BCR-482 standard. Table S1 contains 2SD uncertainties based on replicate analyses of each sample. If a sample 2SD is smaller than the external reproducibility of BCR-482, then the latter error applies and is used for statistical data analysis.

Calculations

Our observation of Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies in lichens can be compared with the Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies observed during aquatic Hg(II) photo-reduction (*6*). Since the authors only fitted a Rayleigh equation to their MeHg photo-reduction experimental data, we here follow exactly the same procedure to obtain a Rayleigh fit for the Hg(II) experimental data using their equation 2 (Supporting Online Material, *6*):

$$10^3 \times \ln \frac{\left(10^{-3} \times \Delta^{199} Hg(II)_t + 1\right)}{\left(10^{-3} \times \Delta^{199} Hg(II)_0 + 1\right)} = S \times \ln f$$

where S is the slope in a linearized ln(f) vs. Δ^{199}Hg Rayleigh diagram. For Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg we find S values of -0.99‰ and -0.97‰, which indicates that the first instantaneous gaseous Hg^0 produced in an open system Hg(II) reduction experiment (with chemical compositions as in ref. *6*) has Δ^{199}Hg and Δ^{201}Hg anomalies of -0.99‰

and -0.97‰ respectively. Note that these NMF fractionation factors are consistent with the observed Δ^{199}Hg : Δ^{201}Hg ratio of 1:1 during Hg(II) photo-reduction (*6*) and in lichens (this study, Fig. 2). Note also that this value only applies to the experimental conditions of ref. (*6*), (fulvic acid concentration of 1 mg carbon L^{-1}), and that care has to be taken in extrapolating them to real environmental conditions, notably at different Hg and dissolved organic matter concentrations.

Literature Cited

(1) Carignan, J.; Gariépy, C. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric Pb emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1995,** *59* (21), 4427-4433.

(2) Quevauvillier, Ph.; Herzig, R.; Muntau, H. The certification of the contents (mass fractions) of Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn in lichen CRM 482. *European Commission BCR information reference Materials, report EUR 16841* **1996**, 54 p.

(3) Roy, N.K.; Bose, S.S. (2008) Determination of mercury in thirty-three internationa stream sediment and soils reference samples by direct mercury analyser. *Geostan. Geoanal. Res.* **2008**, *32*, 331-335.

(4) Blum, J.D.; Bergquist, B.A. Reporting in variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem*. **2007**, *388*, 353-359.

(5) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J.E.; Donard, O.F..X. Measuring Hg isotopes in bio-geo-environmental reference materials. Submitted to *Geostan. Geoanal. Res.***2009**.

Deleted: .

(6) Bergquist, B.A.; Blum, J.D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **2007**, *318*, 417-420.

Table S1. Hg concentration and isotopic composition of lichens.

Lichens	**Hg µg/g**	δ^{199}Hg	2*s.d.	δ^{200}Hg	2*s.d.	δ^{201}Hg	2*s.d.	δ^{202}Hg	2*s.d.	E^{199}Hg	2*s.d.	E^{200}Hg	2*s.d.	E^{201}Hg	2*s.d.
remote area, Canada [1]															
Lac Koury noir	**2.00**	**-0.66**	**0.15**	**-0.04**	**0.18**	**-0.87**	**0.10**	**-0.29**	**0.07**	**-0.59**	**0.02**	**0.10**	**0.10**	**-0.65**	**0.05**
Chisasibi noir	**1.41**	**-0.84**	**0.15**	**-0.08**	**0.36**	**-1.05**	**0.09**	**-0.29**	**0.47**	**-0.77**		**0.07**		**-0.83**	
Opinaca vert	**0.48**	**-0.78**	**0.18**	**-0.38**	**0.27**	**-1.31**	**0.04**	**-0.98**	**0.12**	**-0.53**	**0.15**	**0.12**	**0.21**	**-0.58**	**0.05**
D24 sud vert	**0.47**	**-0.95**	**0.05**	**0.10**	**0.04**	**-1.03**	**0.01**	**0.00**	**0.01**	**-0.95**		**0.10**		**-1.03**	
Lac Evans noir	**0.86**	**-1.06**	**0.02**	**-0.29**	**0.12**	**-1.49**	**0.28**	**-0.82**	**0.28**	**-0.85**		**0.13**		**-0.88**	
Lacorne[2]	**0.33**	**-0.75**	**0.32**	**-0.85**	**0.38**	**-2.05**	**0.46**	**-2.04**	**0.07**	**-0.24**		**0.18**		**-0.51**	
Alps area, Switzerland															
BCR-482[3]	**0.48**	**-1.02**	**0.16**	**-0.73**	**0.20**	**-1.79**	**0.28**	**-1.58**	**0.32**	**-0.62**	**0.11**	**0.06**	**0.08**	**-0.60**	**0.15**
urban area, France [4]															
Fr01 29	0.12	-0.62		-0.36		-1.11		-0.87		-0.40		0.08		-0.46	
Fr03 29	0.12	-0.68		-0.62		-1.40		-1.35		-0.34		0.05		-0.39	
Fr06 29a	0.13	-0.65		-0.47		-1.19		-1.01		-0.39		0.04		-0.42	
Fr 29	**0.12**	**-0.65**	**0.06**	**-0.48**	**0.26**	**-1.23**	**0.30**	**-1.08**	**0.49**	**-0.38**	**0.06**	**0.06**	**0.04**	**-0.42**	**0.07**
Fr01 14A	0.11	-0.71		-0.56		-1.43		-1.21		-0.41		0.04		-0.52	
Fr03 14A	0.11	-0.74		-0.58		-1.38		-1.23		-0.43		0.04		-0.46	
Fr 14a	**0.11**	**-0.72**	**0.04**	**-0.57**	**0.03**	**-1.40**	**0.07**	**-1.22**	**0.03**	**-0.42**	**0.03**	**0.04**	**0.00**	**-0.49**	**0.08**
Fr03 18	0.10	-0.62		-0.50		-1.33		-1.11		-0.34		0.06		-0.49	
Fr06 18a	0.09	-0.51		-0.36		-0.98		-0.75		-0.32		0.02		-0.41	
Fr 18a	**0.10**	**-0.56**	**0.16**	**-0.43**	**0.20**	**-1.15**	**0.49**	**-0.93**	**0.51**	**-0.33**	**0.03**	**0.04**	**0.06**	**-0.45**	**0.11**
Fr01 27		-0.29		0.68		0.36		1.30		-0.62		0.03		-0.62	
bis		-0.35		0.58		0.25		1.18		-0.65		-0.02		-0.64	
Fr01 27	**0.34**	**-0.32**	**0.08**	**0.63**	**0.14**	**0.30**	**0.16**	**1.24**	**0.17**	**-0.64**	**0.04**	**0.00**	**0.07**	**-0.63**	**0.03**
Fr03 27		-0.02		0.70		0.64		1.41		-0.38		-0.01		-0.41	
bis		-0.07		0.69		0.66		1.40		-0.42		-0.01		-0.39	
Fr03 27	**0.35**	**-0.05**	**0.07**	**0.69**	**0.01**	**0.65**	**0.03**	**1.40**	**0.01**	**-0.40**	**0.06**	**-0.01**	**-**	**-0.40**	**0.03**
Fr06 27a		-0.13		0.71		0.58		1.50		-0.51		-0.04		-0.55	
bis		-0.19		0.73		0.59		1.49		-0.56		-0.02		-0.53	
Fr06 27a	**0.45**	**-0.16**	**0.08**	**0.72**	**0.03**	**0.58**	**0.01**	**1.50**	**0.01**	**-0.54**	**0.07**	**-0.03**	**0.03**	**-0.54**	**0.03**
Fr03 12B	**0.16**	**-0.77**		**-0.73**		**-1.71**		**-1.61**		**-0.36**		**0.08**		**-0.50**	
Fr03 10A	**0.09**	**-0.99**		**-0.88**		**-1.89**		**-1.74**		**-0.55**		**0.00**		**-0.59**	
Fr03 07	0.11	-0.71		-0.51		-1.32		-1.10		-0.43		0.04		-0.49	
Fr06 07	0.09	-0.67		-0.39		-1.19		-0.92		-0.44		0.07		-0.50	
Fr 07	**0.10**	**-0.69**	**0.06**	**-0.45**	**0.17**	**-1.25**	**0.18**	**-1.01**	**0.25**	**-0.43**	**0.01**	**0.06**	**0.04**	**-0.49**	**0.01**
Fr03 35	0.13	-0.84		-0.41		-1.33		-0.90		-0.61		0.04		-0.65	
Fr06 35b	0.05	-0.82		-0.61		-1.47		-1.21		-0.51		0.00		-0.56	
Fr 35	**0.09**	**-0.83**	**0.03**	**-0.51**	**0.28**	**-1.40**	**0.20**	**-1.06**	**0.44**	**-0.56**	**0.14**	**0.02**	**0.06**	**-0.61**	**0.13**
Fr01 21	0.09	-0.57		-0.64		-1.37		-1.42		-0.22		0.07		-0.30	
Fr06 21	0.09	-0.57		-0.52		-1.33		-1.30		-0.24		0.13		-0.35	
Fr 21	**0.09**	**-0.57**	**-**	**-0.58**	**0.17**	**-1.35**	**0.06**	**-1.36**	**0.17**	**-0.23**	**0.03**	**0.10**	**0.08**	**-0.33**	**0.07**
Fr03 24	**0.13**	**-1.11**		**-1.13**		**-2.22**		**-2.18**		**-0.56**		**-0.04**		**-0.58**	
Fr06 24	**0.08**	**-0.68**		**-0.52**		**-1.34**		**-1.09**		**-0.41**		**0.03**		**-0.51**	

[1] mean of 2 preparations for isotope analyses. If only one prep., 2 brackets only. No s.d. (standard deviation from the mean) reported for anomalies when only one prep.
[2] low [Hg] analyzed = larger related uncertainties
[3] Reference Material from the European Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM). Isotope results are the grand mean from 4 analytical sessions over 6 months. In total, 14 preparations and 25 brackets (see Estrade et al., *5*).
[4] Lichens from the same site, which were sampled in different years. Average composition and related 2 s.d. for delta values are given for single sites except Fr 27 and Fr 24 for which different compositions were measured between samples.
Note that the Δ^{200}Hg measured for lichens from Canada is larger than expected. However, the fact that duplicate preparations resulted in a relatively large uncertainty suggests that this anomaly is insignificant.

B. Étude de la composition isotopique du mercure dans les cendres et les émissions atmosphériques de l'incinérateur de l'agglomération Messine

Un incinérateur est un système dans lequel de nombreuses réactions physiques et chimiques peuvent se produire et potentiellement fractionner les isotopes du mercure entre les déchets et les émissions atmosphériques. Afin d'étudier les fractionnements isotopiques possibles, nous avons mesuré la composition isotopique du mercure à l'intérieur du système d'évacuation des fumées (cendres volantes et résidus d'épuration des fumées) et en sortie de cheminée. Cette partie s'intéresse d'abord à décrire le système industriel et ensuite rapporte succinctement les résultats préliminaires acquis sur l'incinérateur.

B.1. Description de l'incinérateur

L'incinérateur est situé en zone urbaine sur la commune de Metz (voir en figure 3 de l'article «Tracing and quantifying anthropogenic mercury sources in soils of northern Franceusing isotopic signatures», l'incinérateur est dénommé «Municipal solid waste incinerator»). Cet incinérateur brûle quasi exclusivement des ordures ménagères, à raison de 90 000 tonnes en moyenne par an. Il traite les déchets d'environ 230 000 personnes sur 40 communes de la Communauté d'Agglomération. Il est géré en régie par l'entreprise publique HAGANIS aussi en charge de l'assainissement sur la Communauté de Communes. Il a été mis en service en 2001 et, dans ce cadre, le CPRG a été contractualisé pour mesurer et suivre l'influence de l'incinérateur sur l'environnement en étant axé sur les métaux Pb, Zn, Cd et Hg.

L'incinérateur s'appelle aussi Unité de Valorisation Énergétique ou UVE car la chaleur produite lors de la combustion des déchets est pour une part récupérée par chauffage d'eau sous pression. L'énergie récupérée est transférée directement à l'Unité d'Électricité de Metz (UEM) située en face de l'incinérateur (CGFPP sur Figure 3, chapitre 4). L'incinérateur est équipé de deux lignes de combustion et de traitement des fumées identiques incluant un système de récupération de l'énergie situé à la sortie du four suivi de plusieurs systèmes d'épuration des fumées dont la description est donnée en figure 1 (page suivante).

La température en sortie de four atteint 950°C. Les fumées sont ensuite transférées dans le système d'évacuation et commencent à condenser dans la trappe 1 à une température de 780°C. Elles sont ensuite condensées sur la plaque d'échange thermique (Heater, trémie

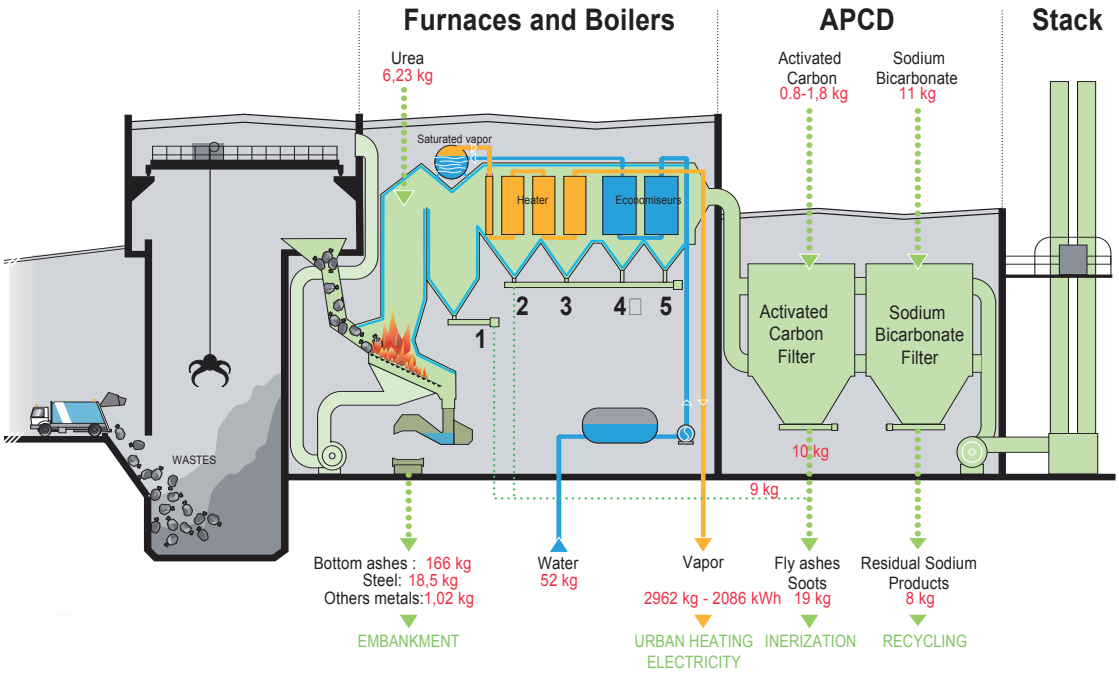


Figure 1: Schéma de principe de l'intérieur de l'incinérateur. À la sortie du four, les fumées viennent se refroidir au contact du système de récupération d'énergie (Heater). Ce système permet aussi de condenser les cendres volantes en fonction de la température qui diminue le long de l'évacuation des fumées (voir texte). Près de la moitié de la charge en cendres volantes des fumées est condensée dans cet échangeur de chaleur. Les cendres volantes sont collectées par gravité dans les trémies 1, 2, 3, 4 et 5 et ensuite transférées par un convoyeur avant d'être mélangées et inertées. La seconde partie de l'incinérateur (APCD: air pollution and control devices) se compose d'un premier filtre à manche dans lequel est injecté du charbon actif (activated carbon, AC) permettant de piéger les métaux lourds ainsi que les molécules organiques telles que les dioxines. Du bicarbonate de sodium (BI) est injecté dans le second filtre à manche pour neutraliser les gaz acides avant leur évacuation vers la cheminée. Un bilan des consommations de réactifs ainsi que des masses de cendres et de résidus d'épuration des fumées est indiqué pour une tonne de déchets à l'entrée du four.

2) à 600°C. La température diminue dans les trémies 3 (550°C), 4 (360°C) et 5 (300°C) avant d'atteindre le premier filtre à manche (AC: pour activated carbon) à une température de 260°C. La température dans le second filtre (BI: bicarbonate de sodium) est de l'ordre de 180°C. Les fumées en sortie de cheminée ont une température de l'ordre de 160°C. Leur débit volumique est en moyenne de 37 000 à 40 000 Nm^3/h. La hauteur de la cheminée est de 36 mètres et les fumées ont une vitesse verticale de l'ordre de 15 $m.s^{-1}$. La teneur en eau est de l'ordre de 10-12% et la concentration en particule est généralement de l'ordre de 1 $mg.Nm^{-3}$.

B.2. Cendres et résidus d'épuration des fumées

B.2.1. Description de l'échantillonnage

Afin d'étudier le comportement des métaux à l'intérieur de l'incinérateur (thèse C. Cloquet, INPL, 2005), des trappes spéciales de récupération des cendres provenant du système

d'échange de chaleur ont été mises en place lors de la construction de l'incinérateur. Ces trappes sont placées à la verticale des points de condensation 1, 2, 3, 4 et 5 décrits ci-avant. Ces points de récupération échantillonnent la fraction de cendres ayant condensée avec la température. Des campagnes de prélèvement des cendres ont été réalisées par Christophe Cloquet en 2003 et 2006. Le prélèvement consistait à vider les trappes à l'instant initial puis à les laisser se remplir durant 15 minutes avant de prélever successivement chacune d'elles. Dans le même temps, les résidus d'épuration des fumées AC et BI ont été prélevés permettant ainsi d'étudier le comportement du mercure le long de la condensation et de l'épuration des fumées. De plus, des mâchefers ou résidus de déchets après la combustion (bottom ashes sur figure 1) ont été prélevés.

B.2.2. Concentration du mercure dans les cendres et les résidus

La concentration du mercure dans les mâchefers a été analysée et n'a révélé que de faibles concentrations en mercure (de l'ordre de 50 $ng.g^{-1}$), indiquant que tout le mercure avait facilement été volatilisé à ces températures. Dans les trémies 1 et 2, où la majeure partie de la masse de cendres volantes est collectée, les concentrations en mercure étaient bien inférieures à 50 $ng.g^{-1}$ indiquant qu'aucune condensation de mercure ne s'était produite à ces températures. Contrairement à d'autres métaux peu volatils qui commencent à condenser dès la trémie 1 (ex Pb, Cd, Zn, Cloquet et al. in prep.), le mercure ne commence à condenser qu'à partir de la trémie 3 (550°C). La figure 2 et le tableau 1 (page suivante) présentent la concentration du mercure en fonction de la température de condensation dans le système de condensation et d'épuration des fumées.

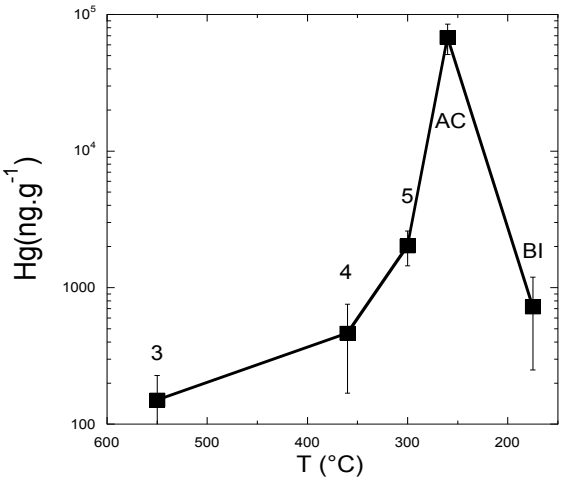


Figure 2: Profil de concentration du mercure en fonction de la température de condensation dans les trémies 3, 4 et 5 ainsi que dans les filtres AC et BI

Pour les trémies 3, 4 et 5 on note une condensation progressive avec la température. Mais c'est le filtre à manche, rempli de charbon actif (AC), qui piège la majeure partie du mercure. Considérant que le mercure entrant, est la somme du mercure piégé dans les mâchefers, dans les cendres volantes et du mercure sortant en cheminée, un bilan de masse indique que le filtre à manche AC piège 95 à 98% du mercure des déchets. Les trémies 3, 4 et 5 ne représentent que 0.3%, BI représente entre 0.5 et 1% et le mercure émis en sortie de cheminée représente entre 1 et 3% (voir ci-après). Ce bilan de masse

permet d'estimer que la teneur moyenne en mercure des déchets entrant dans cet incinérateur est de l'ordre de 0.5 $\mu g.g^{-1}$, soit 0.5 mg de Hg par kg de déchets. Ce chiffre est dans la moyenne basse des teneurs en mercure des ordures ménagères, qui varient suivant les pays de 0.1 à 10 $\mu g.g^{-1}$.

Tableau 1: Récapitulatif des concentrations en mercure et des compositions isotopiques des cendres de l'incinérateur pour les trois campagnes d'échantillonnage

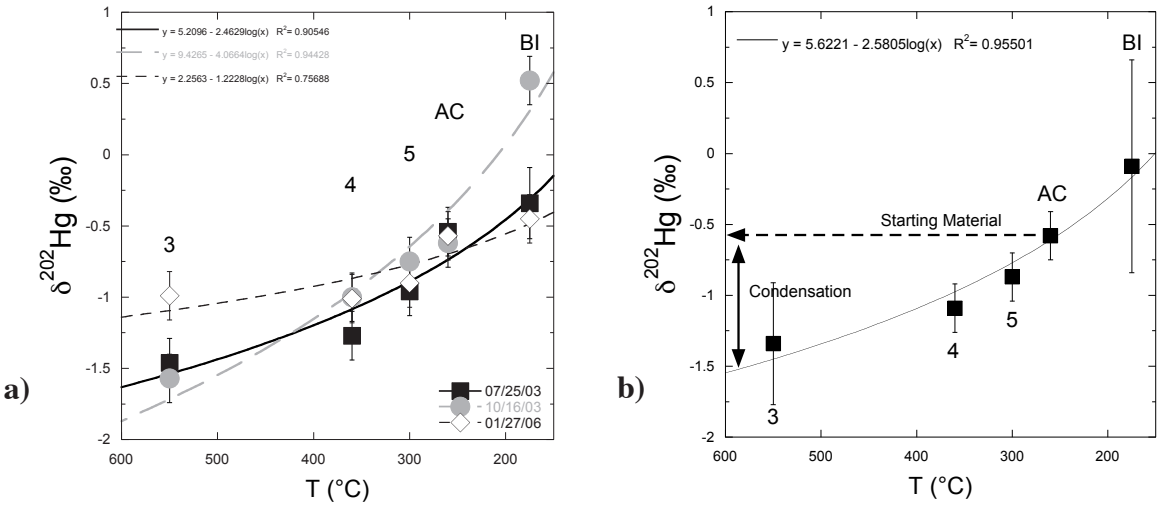
Date	Sampling point	T (°C)	Hg ($ng.g^{-1}$)	SD	n	δ^{202}Hg (‰)	2SE	Δ^{199}Hg (‰)	2SE	Δ^{201}Hg (‰)	2SE
07/25/03			128		1	-1.46	0.17	0.02	0.05	-0.03	0.06
10/16/03			86		2	-1.57	0.17	-0.05	0.05	-0.06	0.06
01/27/06			235		2	-0.99	0.17	0.06	0.05	-0.02	0.06
	3	**550**	**150**	**77**		**-1.34**	**0.43**	**0.01**	**0.08**	**-0.04**	**0.06**
07/25/03			208		1	-1.27	0.17	0.02	0.05	0.01	0.06
10/16/03			785		2	-1	0.17	-0.03	0.05	-0.03	0.06
01/27/06			395		2	-1.01	0.17	0.03	0.05	-0.01	0.07
	4	**360**	**463**	**294**		**-1.09**	**0.17**	**0.01**	**0.05**	**-0.01**	**0.06**
07/25/03			1415		1	-0.96	0.17	-0.03	0.05	-0.04	0.06
10/16/03			2075		2	-0.75	0.17	-0.03	0.05	-0.01	0.06
01/27/06			2570		2	-0.9	0.17	-0.03	0.05	-0.04	0.06
	5	**300**	**2020**	**579**		**-0.87**	**0.17**	**-0.03**	**0.05**	**-0.03**	**0.06**
07/25/03			57580		1	-0.54	0.17	-0.02	0.05	-0.04	0.06
10/16/03			58680		2	-0.62	0.17	0.00	0.05	-0.04	0.06
01/27/06			87530		2	-0.57	0.17	0.00	0.05	-0.03	0.06
	AC	**260**	**67930**	**16983**		**-0.58**	**0.17**	**-0.01**	**0.05**	**-0.04**	**0.06**
07/25/03			390		1	-0.34	0.25	0.01	0.05	0.01	0.06
10/16/03			510		2	0.52	0.17	-0.08	0.05	-0.04	0.06
01/27/06			1260		2	-0.45	0.17	-0.03	0.05	-0.08	0.06
	BI	**175**	**720**	**471**		**-0.09**	**0.75**	**-0.03**	**0.06**	**-0.03**	**0.06**

B.2.3. Composition isotopique des cendres et des résidus

La composition isotopique des cendres volantes et des résidus d'épuration a été analysée pour les trois campagnes de prélèvement avec la méthode analytique décrite au chapitre 2. Les résultats sont reportés dans le tableau 1. La figure 3a reporte la composition isotopique du mercure dans les cendres pour les échantillonnages individuels en fonction de la température de condensation. Dans ce diagramme, on observe pour chacune des campagnes d'échantillonnage un enrichissement progressif en isotopes lourds au fur et à mesure de la condensation. L'amplitude de fractionnement entre la trémie 3 et BI est de 0.5‰ pour la campagne de 2006, de 1‰ pour juillet 2003 et de 2‰ pour la campagne d'octobre 2003.

Dans les figures 3a et 3b (page suivante), le condensat est enrichi en isotopes lourds au fur et mesure de la condensation et semble indiquer un fractionnement isotopique lors de la condensation. Néanmoins, il est nécessaire de tenir compte du bilan de masse présenté

Figure 3: Composition isotopique (δ^{202}Hg) des cendres volantes des trémies 3,4 et 5 et des résidus d'épuration des fumées AC et BI en fonction de la température de condensation. a) les trois campagnes d'échantillonnage ont été individualisées, b) moyenne des trois campagnes.



plus haut. Ce bilan nous indique que plus de 95% du mercure des déchets est condensé dans AC. Le mercure des déchets ayant été totalement volatilisé, aucun fractionnement ne s'est produit entre le réservoir de mercure des déchets et le réservoir de mercure volatil à la sortie du four. Ensuite, la quasi-totalité du réservoir de mercure volatil a condensé dans AC. La composition isotopique de AC est donc représentative de la composition isotopique des déchets (figure 3b).

La composition isotopique de AC (-0.58± 0.17‰) ne présente pas de variation de composition isotopique sur les 3 campagnes d'échantillonnage contrairement aux points de condensation 3 et BI. De plus, aucune des cendres mesurées ne présente de fractionnement indépendant de la masse. Cette valeur est identique à celle du mercure industriel provenant de la mine d'Almaden. Le mercure contenu dans les déchets provenant essentiellement de grands gisements, il semble donc logique de retrouver leur composition isotopique.

D'autre part, la figure 4 présente la composition isotopique moyennée des cendres et des résidus d'épuration sur les trois campagnes en fonction de la fraction

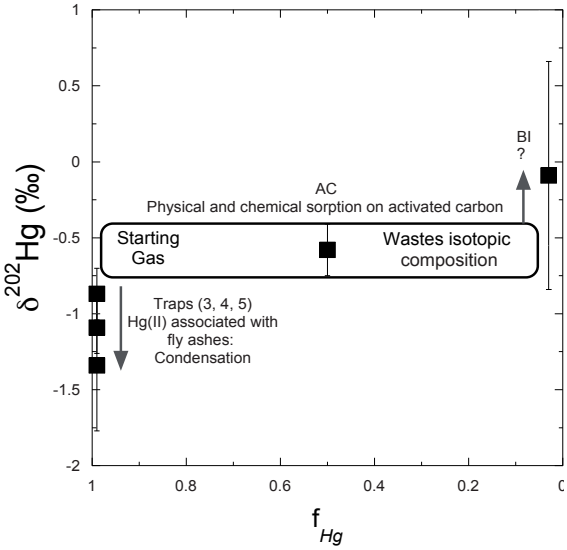


Figure 4: Composition isotopique (δ^{202}Hg) des cendres volantes des trémies 3, 4 et 5 et des résidus d'épuration des fumées AC et BI en fonction de la fraction de Hg restant dans le gaz. (f_{Hg}). f_{Hg} = 1 indique que la condensation n'a pas débuté, f_{Hg} = 0, tout le mercure a été enlevé de la phase gaz et a été condensé et piégé par le système d'épuration.

de mercure restant en phase gaz (f_{Hg}). f_{Hg} est déterminée en considérant le bilan de masse présenté plus haut.

Dans ce diagramme pouvant être assimilé à un système de distillation de Rayleigh, AC piège la plus grande partie du mercure et indique que l'enrichissement progressif avec la température qui diminue dans les figures 3a et b ne représente pas uniquement un processus de condensation.

AC est à la fois un piège chimique et physique. Il piège essentiellement les formes réactives du mercure (Hg(II)) qui sont les formes majoritaires du mercure dans le flux de gaz (voir chapitre 1). Ainsi, les variations de composition isotopique mesurées pour les trémies 3, 4 et 5 indiquent un processus de condensation de certaines formes de mercure réactif associées aux particules des cendres volantes. Ensuite, le Hg réactif volatil non associé aux particules est piégé par d'autres processus qu'une condensation directe (physisorption et chimisorption dans AC). Dans BI, la composition isotopique est légèrement enrichie en isotopes lourds pour deux des trois campagnes par rapport à AC et très fortement enrichie en isotopes lourds pour une campagne (figure 3a). Ces variations de compositions isotopiques ne correspondent pas un à système de Rayleigh uniquement soumis à de la condensation car la composition isotopique de BI ne peut pas être plus enrichie en lourds que celle du matériel de départ.

Ces résultats montrent que la composition isotopique des déchets varie faiblement avec le temps. D'autre part, à l'intérieur de l'incinérateur, les processus responsables des fractionnements isotopiques comme la condensation ou bien la réaction avec le bicarbonate peuvent engendrer des amplitudes de fractionnements différentes en fonction, certainement, des conditions de l'incinération. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces résultats afin d'envisager l'interprétation de la composition isotopique des effluents gazeux en sortie de cheminée.

B.3. Les émissions en sortie de cheminée.

B.3.1. Description de l'échantillonnage

L'échantillonnage du mercure en sortie de cheminée de l'incinérateur a été réalisé pour mesurer la composition isotopique des formes réactives et élémentaires et totales du mercure émis à l'atmosphère. Ces prélèvements ont été réalisés durant trois campagnes d'échantillonnage au cours de l'année 2009, en collaboration avec une entreprise spécialisée dans le prélèvement des effluents gazeux en charge des prélèvements réglementaires sur

l'incinérateur (Société LECES, Maizières les Metz, 57). La première campagne a été réalisée en Mai 2009 (échantillons J19 et V20). La seconde campagne en octobre 2009 (Me30, J01 et V02). La troisième campagne en décembre 2009 (Me16, J17, V18)

Le principe de prélèvement consiste à introduire une canne de prélèvement dans le flux gazeux de la cheminée puis de prélever une partie du flux à l'aide d'une pompe placée en amont de la ligne de prélèvement. Entre la pompe et la canne se trouvent des barboteurs remplis de solutions spécifiques permettant au flux passant au travers d'échanger les éléments chimiques désirés (Figure 5). Dans le cas du prélèvement du mercure, on trouve plusieurs méthodes permettant d'échantillonner ses différentes formes. Dans cette étude, nous avons travaillé avec deux méthodes normalisées:

Méthode pour le prélèvement du mercure total: Norme française **NF-13211**, pour le prélèvement du mercure total des émissions de sources fixes. La norme prévoit la mise en série de trois barboteurs remplis d'un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4, 10%, v/v) et de permanganate de potassium ($KMnO_4$, 4% m/v).

Méthode de prélèvement du Hg(II) et du Hg^0: Norme de l'American Society of Testing and Materials (ASTM International) N° D6784 (02-2008) aussi connue sous le nom de Ontario-Hydro Method (**OHM**). La norme prévoit la mise en série de 3 barboteurs contenant une solution de KCl à 1 $mol.L^{-1}$ permettant de piéger les formes réactives du Hg (Hg(II))

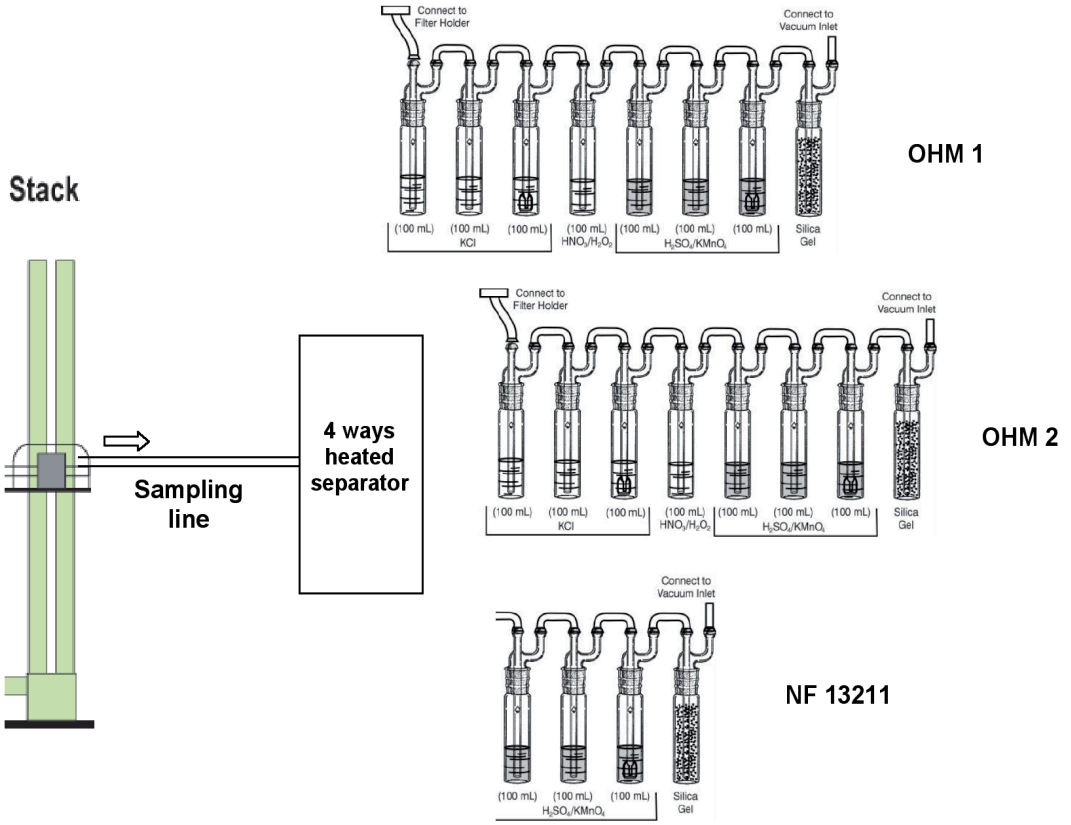


Figure 5 : Schéma de prélèvement du Hg(tot), Hg(II) et Hg0 en sortie de cheminée de l'incinérateur. NF-13211 (Hgtot), OHM (Hydro Ontario Method, Hg(II)+Hg0)

suivi d'un barboteur rempli d'un mélange d'acide nitrique (HNO_3, 10% v/v) et d'eau oxygénée (H_2O_2, 10% v/v) et de trois barboteurs remplis d'un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4, 10%, v/v) et de permanganate de potassium ($KMnO_4$, 4% m/v) permettant le piégeage du mercure élémentaire (Hg^0). La somme Hg(II) et Hg^0 représente le Hg total permettant la comparaison au Hg total mesuré avec la méthode NF-13211.

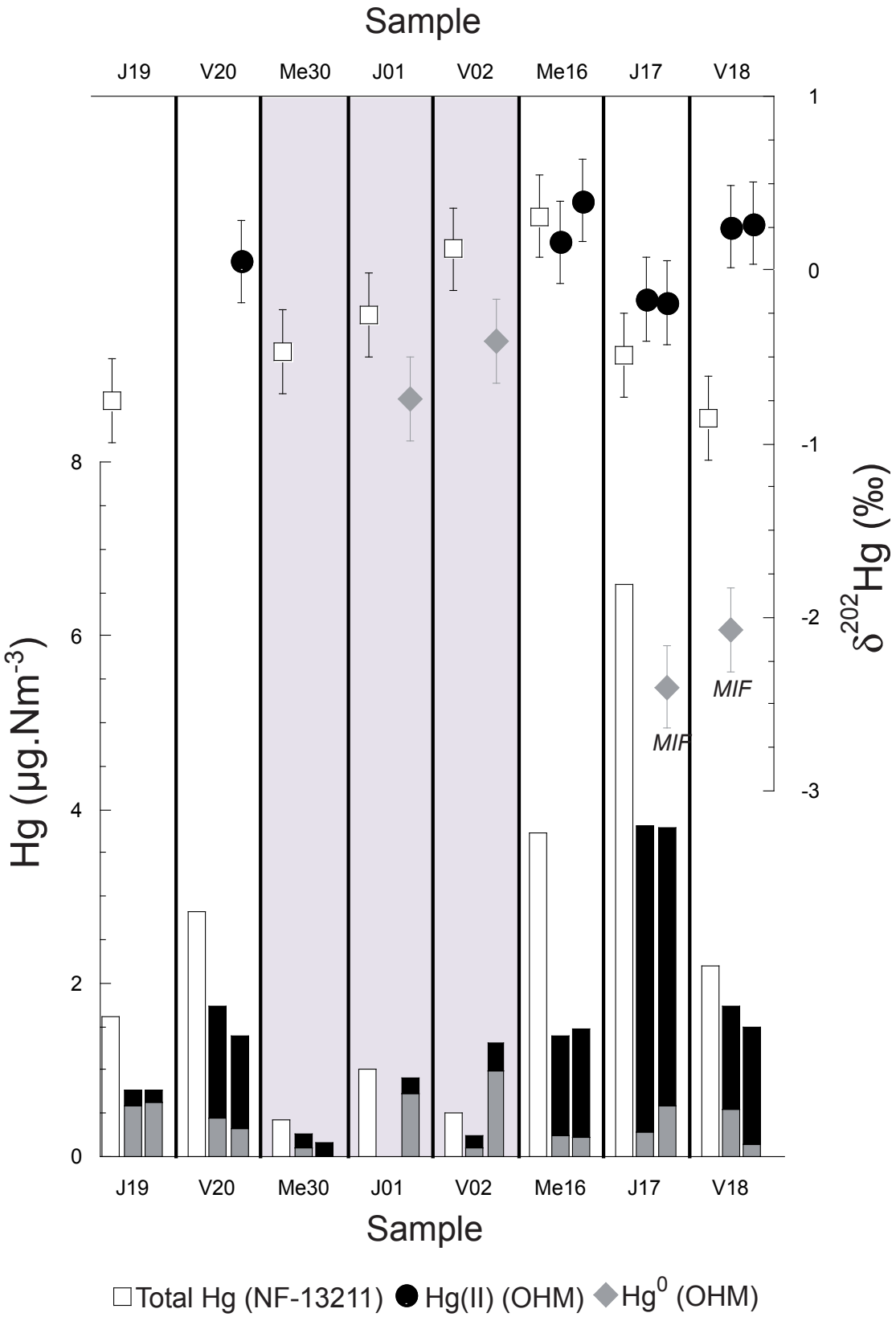
Afin d'obtenir une représentativité maximale des résultats, le protocole opératoire a été d'installer en parallèle une mesure du Hg total (NF-13211) avec deux mesures de Hg(II)+Hg^0 (OHM 1 et 2) comme présenté sur la figure 5.

B.3.2. Concentrations et flux de mercure en sortie de cheminée

Les concentrations en mercure en sortie de cheminée pour les différents jours d'échantillonnage sont présentées en figure 6 en bas, ainsi que dans les tableaux 2 et 3. Dans la figure 6, la concentration en mercure totale est représentée pour la méthode NF-13211 et comme la somme du Hg(II) et du Hg^0 pour les deux méthodes OHM (1 et 2). Les concentrations en mercure total pour les deux méthodes OHM sont dans l'ensemble identiques. Cependant, il existe des différences significatives de concentration en mercure total entre les méthodes OHM et NF-13211. Dans la plupart des cas, la méthode NF-13211 présente des concentrations plus importantes que les méthodes OHM. Néanmoins, ces différences de concentration entre les deux méthodes restent dans le même ordre de grandeur et diffèrent d'un facteur 2 maximum.

Les concentrations en mercure total sur toutes les campagnes d'échantillonnage varient entre 0.2 et 6 $\mu g.Nm^{-3}$. Les moyennes pour les campagnes de mai, octobre et décembre 2009 sont respectivement, 1.50, 0.65 et 2.90 $\mu g.Nm^{-3}$. L'incinérateur présente donc des variations d'émissions significatives qui peuvent provenir dans une part limitée de la charge en mercure des déchets (peu variable), mais surtout du régime de fonctionnement du système d'épuration des fumées. Par exemple, lors d'un arrêt des lignes de combustion, le redémarrage engendre des régimes transitoires dans lesquels les flux et la température des systèmes d'épuration ne sont pas optimaux. Il en résulte une moins bonne épuration des fumées qu'en régime nominal. Ces régimes transitoires sont difficiles à caractériser mais peuvent durer plusieurs jours. Ainsi, lors de la campagne d'octobre, la ligne de combustion n'avait pas subi d'arrêt sur les vingt dernier jours avant les prélèvements et les concentrations moyennes en Hg total sont faibles (0.65 $\mu g.Nm^{-3}$) comparé à la campagne de décembre (2.91 $\mu g.Nm^{-3}$) où la ligne de combustion avait subi un arrêt trois jours avant les prélèvements. Le Hg^0 émis a une concentration qui varie de 0.1 à 0.6 $\mu g.Nm^{-3}$ alors que les concentrations en Hg(II) varient entre 0.2 et 3.4 $\mu g.Nm^{-3}$. De plus, il existe une relation linéaire entre le Hg(II) et le Hg total, contrairement au Hg^0 (Figure 7).

Figure 6: *En bas*, **Concentration en Hg total, Hg(II) et Hg^0 en µg.Nm^{-3} pour les méthodes NF-13211, OHM-1&2 pour les 3 campagnes d'échantillonnage: mai 2009 (J19, V20), octobre 2009 (Me30, J01, V02), décembre 2009 (Me16, J17, V18). Dans les méthodes OHM, la somme Hg(II) + Hg^0 représente le Hg total.** *En haut*, **les compositions isotopiques (δ^{202}Hg) du Hg total et des formes Hg(II) et Hg^0 pour les 3 campagnes d'échantillonnage (MIF signifie «mass independent fractionation»).**



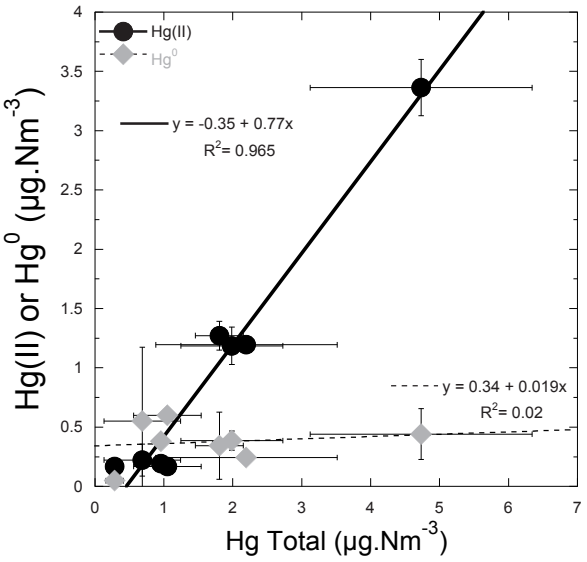


Figure 7: Concentration en Hg(II) ou Hg0 en sortie de cheminée en fonction de la concentration en mercure total émise à la cheminée.

Il est donc intéressant de constater (figure 7) que la concentration en Hg^0 ne varie pas avec la charge de mercure émise en sortie de cheminée. Considérant qu'il existe peu de variations de concentration en mercure dans les déchets, nous pouvons en déduire que les charges de Hg(II) émises en sortie de cheminée sont fonction de la capacité du système de traitement à épurer les fumées. Ce sont donc nécessairement des variations de rendements chimiques dans les filtres à manches AC et BI qui sont responsables de ces variations de charge. Le Hg^0, n'étant pas enlevé des fumées par le charbon actif, il apparaît comme un réservoir homogène en concentration.

B.3.3. Composition isotopique des émissions de l'incinérateur

Étant donné les concentrations en mercure dans les différentes solutions de prélèvement des méthodes NF-13211 et OHM (entre 0.5 et 10 $ng.ml^{-1}$), il n'a pas été possible d'effectuer l'analyse de la composition isotopique de tous les échantillons collectés. Néanmoins ces trois campagnes d'échantillonnage ont permis d'analyser sept compositions isotopiques de Hg total (NF-13211), quatre compositions isotopiques de Hg^0 et sept compositions isotopiques de Hg(II). Un récapitulatif des moyennes des compositions isotopiques est présenté dans le tableau 2. Les résultats sont présentés dans la figure 6 ainsi que dans le tableau 3 (placé à la fin).

La composition isotopique du Hg total sur le rapport $^{202/198}Hg$ présentait des variations entre -0.85 et +0.31‰ ($\delta^{202}Hg$) avec une moyenne de -0.34 ± 0.35 ‰ (2SE, n=7). Le Hg(II) présentait des variations de composition isotopique comprises entre -0.19 et +0.40‰ sur le $\delta^{202}Hg$. La moyenne de la composition isotopique est de +0.11 ± 0.18‰ (2SE, n=7). Ces deux formes de mercure ne présentent que peu de variation de composition isotopique avec le temps et les conditions d'incinération. Le Hg^0 contraste avec ces résultats en montrant des variations de composition isotopique importantes: deux échantillons de la campagne d'octobre 2009 avaient un $\delta^{202}Hg$ de -0.75 et -0.41‰ alors que les deux échantillons de décembre avaient un $\delta^{202}Hg$ de -2.40 et -2.07‰. La moyenne de la composition isotopique est de -1.41‰ avec un 2SE de ± 1.13‰.

Tableau 2: Récapitulatif des moyennes sur la concentration, les flux et les compositions isotopiques de chacune des espèces de mercure émises à la cheminée

Specie trapped	Fumes Concentration (µg.Nm-3)	SD	Emission flux ($kg.y^{-1}$)	SD	Hg specie contribution (%)	SD	n	δ^{202}Hg (‰)	2SE	Δ^{199}Hg (‰)	2SE	Δ^{201}Hg (‰)	2SE
Reactive Hg	0.97	1.09	0.76	0.87	61	29	7	0.11	0.18	0.02	0.04	0.00	0.03
Hg°	0.37	0.17	0.32	0.16	39	29	4	-1.41	1.13	0.22	0.28	0.25	0.21
Total Hg	1.71	1.39	1.34	1.11			7	-0.34	0.35	0.06	0.06	0.01	0.07

D'autre part, aucun fractionnement indépendant de la masse n'a été mesuré sur le Hg(II), indiquant que le mercure qui sera déposé à proximité de l'incinérateur ne présentera pas de fractionnement indépendant de la masse. D'un autre coté, le Hg^0 présente des Δ^{199}Hg et Δ^{201}Hg significatifs pour les deux échantillons les plus fractionnés (δ^{202}Hg de -2.40 et -2.07‰) de la campagne de décembre comme présenté dans la figure 8. De plus, les anomalies sont positives et la pente définie sur les deux échantillons indique une valeur de $\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg$ entre 1.1 et 1.3, ce qui suggère le «magnetic isotope effect» comme processus de fractionnement indépendant de la masse. Il est ici intéressant de constater que ces fractionnements indépendants de la masse n'ont pas été observés sur les deux échantillons de Hg^0 de la campagne d'octobre. La différence entre ces deux campagnes est le flux d'émission et la concentration en Hg(II) des fumées. Comme indiqué plus haut, les différences de concentration entre ces deux campagnes proviennent certainement des variations du rendement d'épuration des fumées.

On peut donc imaginer que ces fractionnements indépendants de la masse proviennent d'une réaction chimique entre le Hg^0 et le Hg(II) dans le système d'épuration AC ou BI. Dans l'incinérateur, le Hg(II) des cendres et des émissions ne présente pas de fractionnement indépendant de la masse, il constitue donc le réservoir de mercure le plus important. Mais, ces fractionnements indépendants de la masse surviennent lorsque les rendements d'épuration ne sont pas optimaux, c'est à dire hors de l'équilibre. Néanmoins, ne connaissant pas exactement les réactions mises en jeu dans ces deux systèmes, il est pour l'instant difficile d'interpréter où se produit cette réaction et si celle-ci provient de l'oxydation du Hg^0 en Hg(II) ou de la réduction du Hg(II) en Hg^0. Pour l'instant, aucune réaction d'oxydation n'a été documentée pour son fractionnement isotopique. Il n'est donc pas possible d'estimer

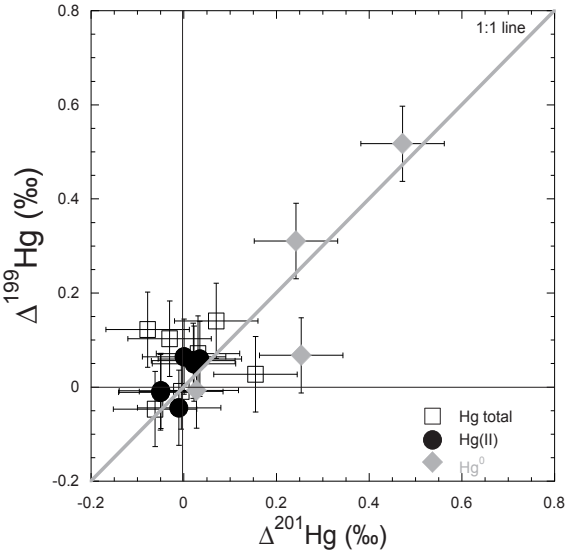


Figure 8: Δ^{199}Hg en fonction de Δ^{201}Hg pour le Hg total, le Hg(II) et le Hg^0, seuls deux échantillons de Hg^0 présentent des fractionnements indépendants de la masse.

si des fractionnements isotopiques indépendants de la masse peuvent se produire, ni dans quel sens ils se produiraient. De plus, du point de vue des fractionnements indépendants de la masse lors de la réduction en l'absence de lumière, le «nuclear field shift effect», est le seul processus enrichissant le Hg^0 en ^{199}Hg et ^{201}Hg ($\Delta^{199}Hg$ et $\Delta^{201}Hg$ >0) par rapport à un fractionnement de masse. Néanmoins ce type de fractionnement montre des pentes $\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg$ différentes de celles rencontrées dans ce travail. D'un autre côté, de récents travaux ont montré que le «magnetic isotope effect» pouvait produire des $\Delta^{199}Hg$ et $\Delta^{201}Hg$ >0 pour le Hg^0, mais uniquement dans le cas de la photoréduction.

Il reste donc encore de nombreuses hypothèses à tester avant d'interpréter correctement les fractionnements isotopiques au sein de l'incinérateur. Néanmoins, la vue globale de ce système permet d'apporter de précieuses informations sur la composition isotopique des déchets et les émissions en sortie de cheminée. Il apparaît donc que les émissions de mercure provenant d'un incinérateur qui sont susceptibles de déposer le Hg(II) à proximité de celui-ci ne présentent pas de fractionnement indépendant de la masse car la plupart du mercure entrant dans ce système provient des gisements de mercure, eux-mêmes ne présentant pas de fractionnement indépendant de la masse. D'autre part, la composition isotopique du Hg(II) en sortie de cheminée ($\delta^{202}Hg = 0.11 \pm 0.18‰$) est à mettre en relation avec la composition isotopique de la source anthropique responsable ($\delta^{202}Hg = -0.05‰$) des teneurs élevées en mercure dans les sols à proximité de l'incinérateur (voir chapitre conclusion).

Nous avons aussi montré que le Hg^0 émis dans l'atmosphère par ce type de système industriel pouvait engendrer des anomalies positives. Pour l'instant, le réservoir atmosphérique a montré des anomalies négatives, à travers les lichens présentés dans ce travail et une étude dans l'Arctique. Il est donc maintenant crucial de déterminer si ces anomalies positives sont marginales dans les émissions des systèmes industriels ou bien sont une des caractéristiques du Hg^0 industriel. C'est un des challenges qui reste à relever pour tracer les sources anthropiques à une échelle globale.

Tableau 3: Récapitulatif des concentrations en mercure et des compositions isotopiques des cendres de l'incinérateur pour les trois campagnes d'échantillonnage.

Name	Trapping Method	Sampling duration (h)	Sampled Volume (Nm3)	Specie trapped	Fumes Concentration (µg.Nm-3)	SD	Emission flux (kg.y-1)	SD	Hg Specie contribution (%)	SD	n	δ^{202}Hg (‰)	2SE	Δ^{199}Hg (‰)	2SE	Δ^{201}Hg (‰)	2SE
	NF13211		*0.347*	*Total Hg*	*1.62*		*1.27*				2	-0.75	0.24	0.14	0.08	0.07	0.09
	OHM-1			*Reactive Hg*	*0.19*		*0.15*		25								
	OHM-2			*Hg°*	*0.58*		*0.45*		75								
			0.275	Total Hg	0.77		0.60										
	OHM-1			*Reactive Hg*	*0.14*		*0.11*		19								
	OHM-2			*Hg°*	*0.62*		*0.49*		81								
			0.346	Total Hg	0.77		0.60										
				Reactive Hg	**0.17**	**0.04**	**0.13**	**0.03**	**22**	**5**							
				Hg°	**0.60**	**0.03**	**0.47**	**0.03**	**78**	**5**							
J19		**2.5**		**Total Hg**	**1.05**	**0.49**	**0.83**	**0.39**									
	NF13211		*0.280*	*Total Hg*	*2.82*		*2.14*										
	OHM-1			*Reactive Hg*	*1.30*		*0.98*		75								
	OHM-2			*Hg°*	*0.44*		*0.34*		25								
			0.184	Total Hg	1.74		1.32										
	OHM-1			*Reactive Hg*	*1.07*		*0.82*		76		3	0.05	0.24	-0.01	0.08	-0.05	0.09
	OHM-2			*Hg°*	*0.33*		*0.25*		24								
			0.213	Total Hg	1.40		1.07										
				Reactive Hg	**1.19**	**0.16**	**0.90**	**0.12**	**76**	**1**							
				Hg°	**0.39**	**0.08**	**0.29**	**0.06**	**24**	**1**							
V20		**2.75**		**Total Hg**	**1.99**	**0.74**	**1.51**	**0.56**									
	NF13211		*0.366*	*Total Hg*	*0.42*		*0.32*				1	-0.47	0.24	-0.05	0.08	-0.06	0.09
	OHM-1			*Reactive Hg*	*0.16*		*0.13*		63								
	OHM-2			*Hg°*	*0.10*		*0.07*		37								
			0.341	Total Hg	0.26		0.20										
	OHM-1			*Reactive Hg*	*0.17*		*0.13*		100								
	OHM-2			*Hg°*	*0.00*		*0.00*		0								
			0.340	Total Hg	0.17		0.13										
				Reactive Hg	**0.17**	**0.01**	**0.13**	**0.00**	**82**	**26**							
				Hg°	**0.05**	**0.07**	**0.04**	**0.05**	**18**	**26**							
Me30		**3**		**Total Hg**	**0.28**	**0.12**	**0.22**	**0.09**									
	NF13211		*0.574*	*Total Hg*	*1.00*		*0.77*				1	-0.26	0.24	-0.01	0.08	-0.01	0.09
	OHM-1			*Reactive Hg*	*0.30*		*0.23*		89								
	OHM-2			*Hg°*	*0.04*		*0.03*		11								
			0.376	Total Hg	0.34		0.26										
				Reactive Hg	*0.19*		*0.15*		21								
	OHM-1			*Hg°*	*0.72*		*0.56*		79		1	-0.74	0.24	0.07	0.08	0.25	0.09
	OHM-2		*0.453*	Total Hg	0.92		0.70										
				Reactive Hg	**0.19**		**0.15**		**21**								
				Hg°	**0.38**		**0.56**		**79**								

J01 a	**3.5**		**Total Hg**	**0.96**	**0.06**	**0.74**	**0.04**								
NF13211		*0.452*	*Total Hg*	*0.51*		*0.38*			2	0.12	0.24	0.07	0.08	0.03	0.09
OHM-1			*Reactive Hg*	*0.13*		*0.10*		54							
OHM-2			*Hg°*	*0.11*		*0.08*		46							
		0.384	Total Hg	0.24		0.18									
OHM-1			*Reactive Hg*	*0.32*		*0.24*		24							
OHM-2			*Hg°*	*0.99*		*0.74*		76	*1*	-0.41	0.24	-0.01	0.08	0.03	0.09
		0.452	Total Hg	1.31		0.98									
			Reactive Hg	**0.22**	**0.13**	**0.17**	**0.10**	**39**	**21**						
			Hg°	**0.55**	**0.62**	**0.41**	**0.47**	**61**	**21**						
V02	**3.5**		**Total Hg**	**0.69**	**0.56**	**0.51**	**0.42**								
NF13211		*0.214*	*Total Hg*	*3.72*		*2.94*			1	0.31	0.24	0.03	0.08	0.15	0.09
OHM-1			*Reactive Hg*	*1.14*		*0.91*		82	3	0.16	0.24	0.06	0.08	0.02	0.09
OHM-2			*Hg°*	*0.25*		*0.20*		18							
		0.217	Total Hg	1.40		1.11									
OHM-1			*Reactive Hg*	*1.24*		*0.99*		84	3	0.40	0.24	-0.01	0.08	-0.05	0.09
OHM-2			*Hg°*	*0.23*		*0.19*		16							
		0.243	Total Hg	1.48		1.17									
			Reactive Hg	**1.19**	**0.07**	**0.95**	**0.06**	**83**	**2**						
			Hg°	**0.24**	**0.01**	**0.19**	**0.01**	**17**	**2**						
Me16	**2**		**Total Hg**	**2.20**	**1.32**	**1.74**	**1.04**								
NF13211		*0.281*	*Total Hg*	*6.59*		*5.22*			1	-0.49	0.24	0.12	0.08	-0.08	0.09
OHM-1			*Reactive Hg*	*3.53*		*2.80*		92	3	-0.17	0.24	0.06	0.08	0.00	0.09
OHM-2			*Hg°*	*0.29*		*0.23*		8							
		0.224	Total Hg	3.82		3.03									
OHM-1			*Reactive Hg*	*3.20*		*2.53*		84	2	-0.19	0.24	0.06	0.08	0.03	0.09
OHM-2			*Hg°*	*0.59*		*0.47*		16	2	-2.40	0.24	0.31	0.08	0.24	0.09
		0.183	Total Hg	3.79		3.00									
			Reactive Hg	**3.36**	**0.24**	**2.66**	**0.19**	**88**	**6**						
			Hg°	**0.44**	**0.21**	**0.35**	**0.17**	**12**	**6**						
J17	**2**		**Total Hg**	**4.73**	**1.61**	**3.75**	**1.27**								
NF13211		*0.246*	*Total Hg*	*2.19*		*1.73*			1	-0.85	0.24	0.10	0.08	-0.03	0.09
OHM-1			*Reactive Hg*	*1.19*		*0.94*		69	2	0.25	0.24	-0.04	0.08	-0.01	0.09
OHM-2			*Hg°*	*0.54*		*0.43*		31		-2.07	0.24	0.52	0.08	0.47	0.09
		0.216	Total Hg	1.73		1.37									
OHM-1			*Reactive Hg*	*1.36*		*1.08*		90	2	0.27	0.24	0.05	0.08	0.02	0.09
OHM-2			*Hg°*	*0.14*		*0.11*		10							
		0.196	Total Hg	1.50		1.19									
			Reactive Hg	**1.27**	**0.12**	**1.01**	**0.10**	**79**	**15**						
			Hg°	**0.34**	**0.28**	**0.27**	**0.22**	**21**	**15**						
V18	**2**		**Total Hg**	**1.81**	**0.35**	**1.43**	**0.28**								

Résumé

À l'échelle globale, les sources anthropiques du mercure (Hg) atmosphérique dominent largement les sources naturelles avec une contribution d'environ 50-75% du Hg total. La déposition du mercure anthropique dans les écosystèmes est estimée à au moins trois fois la déposition des sources préindustrielles. À l'échelle locale, les différentes sources anthropiques du mercure (combustion de charbon, incinération, sidérurgie, métallurgie, etc.) engendrent des contaminations locales du compartiment terrestre comme les sols, la végétation ou les systèmes aquatiques. Néanmoins, même s'il est possible de mettre en évidence la contamination liée au mercure dans un échantillon ou un écosystème en analysant sa concentration en mercure total, il n'est pas possible de déterminer précisément l'origine de ce mercure. Avec l'apport des nouveaux instruments du type MC ICP/MS, on peut maintenant mesurer avec une très grande précision la composition isotopique du Hg. Cette précision permet d'ouvrir une nouvelle dimension scientifique pour déterminer l'origine d'une pollution. La signature isotopique du mercure dans un échantillon devient donc en quelque sorte sa carte d'identité, permettant de reconstruire son histoire et déterminer son origine.

Le travail de thèse a consisté à mesurer la composition isotopique du mercure dans différents compartiments environnementaux récepteurs des retombées atmosphériques de Hg ainsi que dans des matériaux issus de systèmes industriels afin de discriminer et tracer les sources anthropiques dans l'environnement. Une première partie de ce travail s'intéresse à l'analyse isotopique du mercure dans différentes matrices environnementales et matériaux de référence en utilisant la génération de vapeurs froides couplée à l'ICP-MS multicollecteur. Ensuite, une étude rapporte les amplitudes de fractionnements isotopiques dépendants et indépendants de la masse mesurées lors de travaux expérimentaux sur l'évaporation du mercure dans le système liquide - vapeur ainsi que durant sa réduction abiotique par les rouilles vertes. L'amplitude de fractionnement isotopique mesurée dans le système liquide-vapeur en cinétique et à l'équilibre présente des contrastes de fractionnements dépendants de la masse très importants. Dans les deux cas, des fractionnements isotopiques indépendants de la masse de faible amplitude ont été mis en évidence. L'amplitude de fractionnement mesurée lors de la réduction abiotique montre des fractionnements uniquement dépendants de la masse de l'ordre de grandeur rapporté pour d'autres types de réduction. Une troisième partie s'intéresse aux fractionnements dépendants et indépendants de la masse des isotopes du mercure pour tracer les sources anthropiques et naturelles. La composition isotopique du mercure mesurée dans des lichens en milieu urbain montre des gradients significatifs en fonction des zones géographiques permettant de conclure sur l'origine des sources de mercure atmosphériques. La composition isotopique du mercure mesurée dans des sols contaminés industriels et urbains indique que la signature de la source de contamination est préservée avec le temps et les conditions du sol permettant ainsi de tracer les sources de contaminations anthropiques. Une quatrième partie rapporte des résultats préliminaires réalisés sur un incinérateur de déchets en milieu urbain. La composition isotopique du mercure dans les cendres de l'incinérateur indique des processus de fractionnements isotopiques lors de la condensation des fumées. La composition isotopique du mercure mesurée en sortie de cheminée indique que le Hg(II) susceptible de se déposer à proximité de la source présente uniquement des fractionnements dépendants de la masse alors que la fraction Hg^0 peut présenter, dans certaines conditions, des fractionnements indépendants de la masse, donnant ainsi de nouveaux outils pour tracer les sources anthropiques du mercure dans l'environnement.

Mots clés: Mercure, sources anthropiques, traçage isotopiqu, MC-ICP-MS, fractionnement isotopique dépendant et indépendant de la masse.