



## Quecksilber-Umweltmonitoring mit stabilen Hg-Isotopen: Interpretation des Hg-Kreislaufs in kontaminierten Flusssedimenten

Lorenz Schwab ([lorenz.schwab@epfl.ch](mailto:lorenz.schwab@epfl.ch))<sup>1,2</sup>, Jan G. Wiederhold ([wiederhold@bafg.de](mailto:wiederhold@bafg.de))<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Labor für Bodenbiogeochemie, Fakultät für Architektur, Bau- und Umweltingenieurwesen (ENAC), Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne (EPFL), Schweiz

<sup>2</sup> Departement für Umweltgeowissenschaften, Zentrum für Mikrobiologie und Umweltsystemwissenschaften, Universität Wien, Österreich

<sup>3</sup> Bundesanstalt für Gewässerkunde, Qualitative Gewässerkunde, Koblenz, Deutschland

### Abstract

Quecksilber (Hg) ist ein hochgiftiges Schwermetall mit natürlichen und anthropogenen Quellen. Nach jahrhundertlangem Einsatz in Wissenschaft, Industrie und Landwirtschaft wurde Hg aufgrund seiner schädlichen Auswirkungen auf Menschen und Umwelt zunehmend ersetzt. Kohleverbrennung, Metallergverhüttung und Goldbergbau setzen jedoch weiterhin große Mengen Hg frei. Seine chemische Spezierung bestimmt Mobilität, Toxizität und Bioverfügbarkeit. Bei der Interpretation des Hg-Kreislaufs in Umweltsystemen stellt sich oft die Herausforderung, spezifische Hg-Transformationsprozesse mithilfe etablierter, analytischer Methoden zu identifizieren. Am Fallbeispiel von kontaminierten Flusssedimenten wird in diesem Beitrag die Anwendung von Hg-Isotopenverhältnissen als Instrument im Umweltmonitoring diskutiert.

### Umweltverhalten von Quecksilber

Quecksilber (Hg) ist ein Schadstoff, der durch natürliche Prozesse und menschliche Aktivitäten freigesetzt wird und globale Auswirkungen hat.<sup>1</sup> Industrielle Prozesse haben weltweit lokale Hg-Kontaminationsherde geschaffen, die weiterhin eine bedeutende Quelle für die Atmosphäre und aquatische Systeme darstellen.<sup>2</sup> Das Hauptproblem für die menschliche Exposition ist die Umwandlung von Hg in Methyl-Hg (MeHg), das in aquatischen Organismen bioakkumuliert und hauptsächlich durch Fischkonsum aufgenommen wird.<sup>3</sup> Flüsse sind ein wichtiger Transportweg für Hg und verbinden kontaminierte Altlasten mit Küstengebieten, was Flüsse zur größten Hg-Quelle für die Küstenmeere macht.<sup>4</sup> Das Verständnis des Hg-Transports entlang des Fließwegs bis zur Flussmündung ist deshalb von entscheidender Bedeutung.

Das Umweltverhalten von Hg hängt stark von seiner chemischen Spezierung ab. Der Großteil des freigesetzten Hg liegt als anorganisches Hg(0) oder Hg(II) vor.<sup>5</sup> In aquatischen Systemen erfolgt die Umwandlung von Hg durch Prozesse wie Assoziation/Dissoziation mit organischen und anorganischen Liganden, Sorption/Desorption, Ausfällung/Auflösung, Oxidation/Reduktion, Methylierung/Demethylierung und Verflüchtigung/Ablagerung. Neben diesen biogeochemischen Umwandlungen sind physikalische Transportmechanismen entscheidend für den Hg-Transport in Flüssen, der meist in partikulärer Form stattfindet.<sup>6</sup> Die Verteilung von Hg an der Grenz-

fläche zwischen Partikeln und Lösung beeinflusst auch wesentlich seine Verfügbarkeit für methylierende Mikroorganismen und die biologische Aufnahme.<sup>7</sup>

Trotz jüngster Fortschritte im Verständnis des biogeochemischen Hg-Kreislaufs bleiben viele Fragen zu Hg-Umwandlungsprozessen und -mechanismen unbeantwortet.<sup>8</sup> Die exakte Bestimmung der Hg-Spezierung in Umweltproben bleibt eine Herausforderung,<sup>9</sup> weshalb die Bestimmung operativ definierter Pools weiterhin die gängigste Methode zur Bewertung der Mobilität, Bioverfügbarkeit und Veränderung der Hg-Bindungsformen ist.<sup>10</sup> Zahlreiche Protokolle zur sequentiellen Extraktion zielen darauf ab, Hg in spezifische Pools zu trennen.<sup>11</sup> Im Gegensatz zu chemischen Extraktionen nutzen pyrolytische thermische Desorptionsanalysen (PTD) die Freisetzung verschiedener Hg-Verbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen.<sup>12</sup>

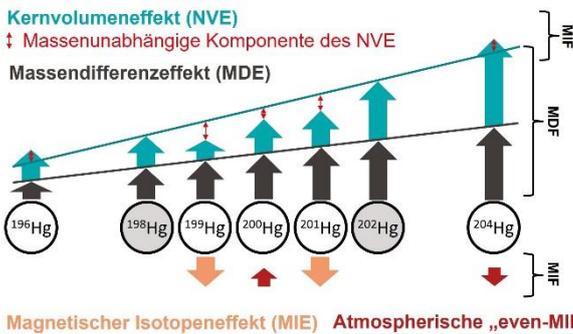
Die stabilen Hg-Isotopenverhältnisse haben sich als Tracer für Quellen und Pfade von Hg in der Umwelt etabliert und werden in einer zunehmenden Zahl von Feldstudien zur Zuordnung von Quellen und Transportprozessen in Flusssystemen genutzt.<sup>13</sup>

### Quecksilberisotope - Methodische Grundlagen

Quecksilber hat sieben stabile Isotope und weist massenabhängige Fraktionierung (MDF, *engl. mass-dependent fractionation*) wie auch eine erhebliche massenunabhängige Fraktionierung (MIF, *engl. mass-independent fractionation*) auf (Abb. 1). Dadurch können sich die Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit der Quellen und Prozesse, die Hg durchläuft, stark unterscheiden.

Die MIF im Hg Isotopensystem entsteht durch mehrere Mechanismen. Abweichungen von der linearen Skalierung der Kernvolumen mit der Isotopenmasse auf der Basis von <sup>198</sup>Hg und <sup>202</sup>Hg (massenunabhängige Komponente des Kernvolumeneffekts, NVE, *engl. nuclear volume effect*) betreffen alle Hg Isotope, am stärksten jedoch die ungeradzahligten <sup>199</sup>Hg und <sup>201</sup>Hg.<sup>15,16</sup> Der magnetische Isotopeneffekt (MIE) betrifft ausschließlich <sup>199</sup>Hg und <sup>201</sup>Hg, da nur diese einen Kernspin und ein magnetisches Moment aufweisen.<sup>17</sup> Der «even-MIF» der Isotope <sup>200</sup>Hg und <sup>204</sup>Hg wurde im Zusammenhang mit

atmosphärischen Photooxidationsprozessen empirisch beobachtet, die Mechanismen sind jedoch noch nicht vollständig verstanden.<sup>18,19</sup>



**Abb. 1:** Qualitativer Einfluss verschiedener Fraktionierungseffekte auf das Hg-Isotopensystem (übernommen und erweitert aus Wiederhold et al. [2010]<sup>14</sup>).

Eine MIF, wie sie für Hg beispielsweise während photochemischer Prozesse beobachtet wurde (MIF >0,3 ‰), ist in Isotopensystemen ungewöhnlich. Nur zwei andere Elemente, O und S, weisen MIF in dieser Größenordnung auf.<sup>20</sup> Gemeinsam bilden die MDF- und MIF-Isotopensignaturen ein interessantes, mehrdimensionales Werkzeug zur Rückverfolgung zur Untersuchung des Verhaltens von Hg in der Umwelt.

Die Isotopenverhältnisse lassen sich sehr genau mittels Multikollektor-Massenspektrometrie (MC-ICP-MS) ermitteln.<sup>21</sup> Die Isotopenverhältnisse einer Probe werden üblicherweise relativ zu einem Standardreferenzmaterial (in diesem Fall NIST-3133) bestimmt. Die Abweichung des Isotopenverhältnisses der Probe vom Standard wird in der delta-Notation ( $\delta$ ) angegeben. Für das  $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ -Verhältnis zur Beschreibung der MDF ergibt sich folgende Definition:

$$\delta^{202}\text{Hg} (\text{‰}) = \left( \frac{\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \text{ Probe}}{\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \text{ Standard}} - 1 \right) * 1000 \quad (1)$$

Die Hg-MIF gibt die Abweichung des gemessenen Isotopenverhältnisses  $\delta^{xxx}\text{Hg}$ , von dem durch die MDF vorhergesagten, theoretischen Verhältnis an und wird wie folgt angenähert:

$$\Delta^{xxx}\text{Hg} = \delta^{xxx}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} * \beta^{xxx}\text{Hg}) \quad (2)$$

wobei xxx die Masse des Hg-Isotops und  $\beta^{xxx}$  der für dieses Isotop bestimmte Skalierungsfaktor ist.<sup>22</sup>

### Rückverfolgung von Umwandlungsprozessen

Ähnlich wie bei den stabilen Isotopen leichter Elemente wie Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) findet bei den Hg-Isotopen eine kinetische Isotopenfraktionierung statt. Durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten von leichten und schweren Isotopen wird eine Verschiebung des Isotopen-

verhältnisses zwischen Edukt und Produkt einer Reaktion bewirkt (Abb. 2). Diese bleiben jedoch nur bei unvollständigen Prozessen erhalten.<sup>23</sup>

Solche kinetischen Effekte wurden für Hg in einer Vielzahl von Laborstudien nachgewiesen. Darunter sind mikrobielle Prozesse (z. B. mikrobielle Reduktion von Hg(II),<sup>24</sup> Methylierung<sup>25</sup>/ Demethylierung<sup>26</sup>), abiotische Prozesse (z. B. Reduktion<sup>16,27</sup>/ Oxidation<sup>28</sup> oder die Verdampfung von Hg(0)<sup>29</sup>) oder photochemische Prozesse (z.B. Photoreduktion<sup>13,30</sup>/ Photooxidation<sup>31</sup> oder Photodemethylierung von MeHg<sup>13,32</sup>).

### A) Kinetische Isotopeneffekte



### B) Gleichgewichtseffekte



**Abb. 2:** Schematische Darstellung von A) kinetischen Isotopeneffekten und B) Gleichgewichtseffekten.

Gleichgewichtsisotopeneffekte treten auf, wenn zwei Phasen mit Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen mit gleicher Geschwindigkeit reagieren. In diesem Fall wird die relative Isotopenverteilung durch unterschiedliche Nullpunktenergien der Reaktionspartner bestimmt.<sup>23</sup> Gleichgewichtseffekte wurden z.B. für die Bindung von Hg(II) mit Thiolgruppen<sup>14</sup> und die Sorption von Hg(II) an Goethit<sup>33</sup> festgestellt.

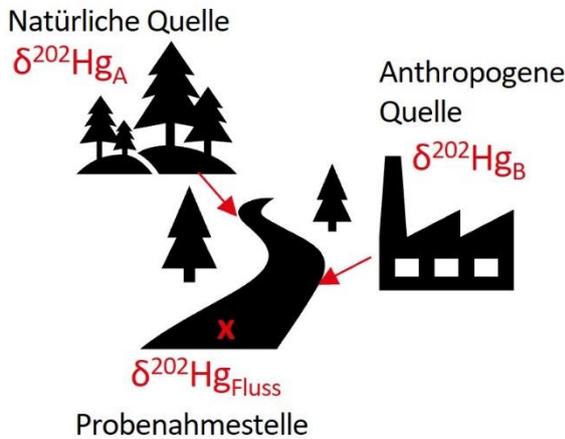
In natürlichen Systemen in denen das Reaktionsprodukt nicht sofort und ständig aus dem System entfernt wird, kann davon ausgegangen werden, dass kinetische Isotopeneffekte durch Gleichgewichtseffekte bzw. den Isotopenaustausch von Hg(II) und Hg(0) in Lösung überlagert werden können.<sup>16,34</sup>

Die stabile Hg-Isotopenfraktionierung während der Umwandlung von Hg-Spezies widerspiegelt sich in den Veränderungen der Isotopenverhältnisse des verbleibenden Hg-Pools (Edukt) und des neu gebildeten Produkts. Es hat sich gezeigt, dass Isotopenfraktionierungseffekte spezifisch für bestimmte Umwandlungsprozesse sind. So weist beispielsweise die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) unterschiedliche MIF auf, je nachdem ob sie photochemisch, mikrobiell oder abiotisch abläuft.<sup>16</sup> Ist das Fraktionierungsverhalten präzise beschrieben, können Anhand der Richtung von MDF und MIF Rückschlüsse auf Prozesse gemacht werden, welche die Isotopenzusammensetzung von Hg in Umweltproben beeinflusst haben.<sup>23</sup>

Im Vergleich zur Quellenzuordnung ist die Anzahl an Studien, welche Quecksilberumwandlungsprozesse in Flusssystemen anhand stabiler Hg-Isotopensignaturen untersuchten, bisher

überschaubar. Einige Beispiele umfassen die Verteilung zwischen gelösten und partikulären Phasen,<sup>35,36</sup> die Methylierung von anorganischem Hg,<sup>37</sup> oder die Photodegradation von Methylquecksilber.<sup>38</sup>

## Rückverfolgung von Quellen



**Abb. 3:** Schematische Darstellung der Mischung zweier Hg-Quellen mit unterschiedlicher Isotopensignatur.  $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{Fluss}}$ ,  $\delta^{202}\text{Hg}_A$  und  $\delta^{202}\text{Hg}_B$  sind die Isotopensignatur der Flussprobe, der natürlichen und der anthropogenen Quelle.

Im Vergleich zur Rückverfolgung von Umwandlungsprozessen ist die Rückverfolgung von Quellen anhand von Hg-Isotopenverhältnissen wesentlich gebräuchlicher. z.B. <sup>39,40,35</sup> Einfache binäre Mischungsmodelle können angewandt werden, um den Beitrag von zwei Komponenten mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung zu berechnen (Abb. 3). Binäre Mischungsmodelle basieren auf einer linearen Beziehung zwischen  $\delta^{202}\text{Hg}$  (oder auch MIF) und dem inversen Hg-Gesamtgehalt  $1/\text{THg}$  und gehen davon aus, dass die Isotopenzusammensetzung von Proben zwischen den Endgliedern das Ergebnis einer konservativen Mischung dieser beiden unterschiedlichen Endgliedern ist.<sup>23</sup> Am Beispiel in Abb. 3 ergibt sich:

$$\delta^{202}\text{Hg}_{\text{Fluss}} = f_A * \delta^{202}\text{Hg}_A + f_B * \delta^{202}\text{Hg}_B \quad (3)$$

$$f_A + f_B = 1 \quad (4)$$

wobei  $f_A$  und  $f_B$  die jeweiligen relativen Anteile sind

Binäre Mischungsmodelle erfordern die genaue Definition von zwei unterschiedlichen Endgliedern (z. B. anthropogene und natürliche Quelle) mit einer ausreichend unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung.<sup>23</sup> Als natürlicher Hintergrund können Proben von einem relativ unverschmutzten Referenzstandort verwendet werden.<sup>13</sup>

## Fallbeispiel kontaminierte Flusssedimente

Am nachfolgenden Fallbeispiel soll aufgezeigt werden, wie Hg-Isotopenverhältnisse verwendet werden können, um geochemische Umwandlungsprozesse entlang des Fließwegs zu verstehen.<sup>41</sup> Alle Flusssedimente wurden in der Gutach und Nebenflüssen in der Nähe einer ehemaligen Holzimprägnier-

anlage im Schwarzwald (Südwestdeutschland, 830 m ü.M.) gesammelt. Vom späten 19. Jahrhundert bis in die frühen 1960er Jahre wurde an diesem Standort Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ ) im sogenannten «Kyanisierungsverfahren» als Holzschutzmittel verwendet. Nach wie vor existieren dort hohe Hg-Konzentrationen sowohl in Böden wie auch im Grundwasser und der Grundwasserkörper steht durch Exfiltration von Hg-belastetem Grundwasser mit der Gutach im Austausch.<sup>9</sup>

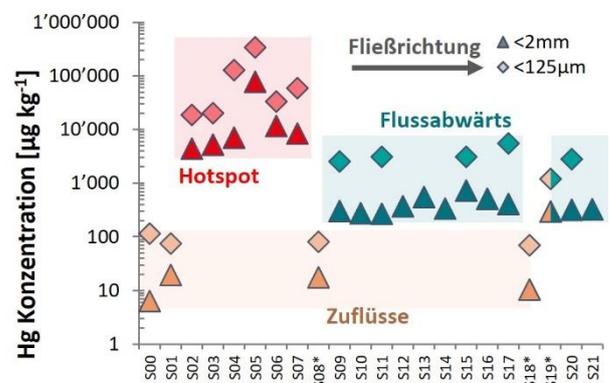
Sedimentproben aus der Gutach wurden bis 16 km flussabwärts des ehemaligen Industriegeländes entnommen ( $n = 17$ ). Zwei weitere Proben wurden flussaufwärts der kontaminierten Stelle entnommen (S00 und S01), um die Hg-Hintergrundkonzentration und die Isotopensignaturen im Sediment zu ermitteln. Zusätzlich wurden Sedimentproben aus den beiden Hauptzuflüssen Josbach (S08\*) und Haslach (S18\* und S19\*) entnommen, um deren möglichen Einfluss zu bewerten.

An den Sedimentproben wurden an der Gesamtprobe und am Feinanteil ( $<125 \mu\text{m}$ ) die Hg-Konzentrationen mittels Kaltdampf Atomabsorptions- / Fluoreszenzspektrometrie (CV-AAS/AFS) bestimmt. Zusätzlich wurden sequentielle Extraktionen und PTD angewendet, um Hg-Bindungsformen zu analysieren. Die Isotopenverhältnisse wurden mittels MC-ICP-MS gemessen.

Die Hg-Quelle ist in diesem Fallbeispiel die ehemalige Holzimprägnieranlage. Uns sind keine weiteren Quellen bekannt. Der Standort eignet sich deshalb zur Überprüfung der Anwendbarkeit von binären Mischungsmodellen und der korrekten Quellenzuordnung solcher Zweikomponentenmischungen. Die Isotopendaten wurden zudem zur Identifikation möglicher Hg-Umwandlungsprozesse verwendet.

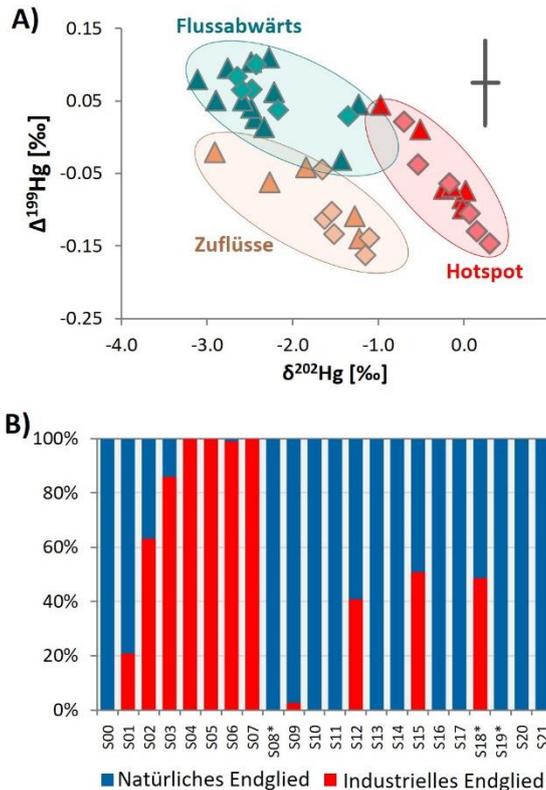
## Resultate und Diskussion

Die Sedimente im Bereich in unmittelbarer Nähe zur Altlast («Hotspot») wiesen stark erhöhte Hg-Konzentrationen auf. Auch flussabwärts blieben die Hg-Konzentrationen deutlich höher als in den Zuflüssen und flussaufwärts (Abb. 4).



**Abb. 4:** Quecksilber-Konzentrationen in Flusssedimenten (S00-S21) unterhalb des kontaminierten Standorts.<sup>41</sup> Im Feinanteil ( $<125 \mu\text{m}$ ) waren die Konzentrationen durchgehend höher als in der Gesamtprobe ( $<2 \text{mm}$ ).

Innerhalb der Sedimentproben zeigte sich eine deutliche Verschiebung der Isotopenverhältnisse hin zu negativeren  $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werten flussabwärts (Abb. 5A). Auch die Zuflüsse und die Probe von flussaufwärts weisen deutlich negativere  $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werte auf als die stark kontaminierten Proben aus dem Hotspot-Abschnitt. Ebenfalls ist eine Verschiebung im MIF ersichtlich, die  $\Delta^{199}\text{Hg}$ -Werte sind flussabwärts positiver als im Hotspot-Abschnitt.



**Abb. 5:** (A) Verhältnis von MDF ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ) und MIF ( $\delta^{199}\text{Hg}$ ) in Flusssedimenten der Gutach.<sup>41</sup> (B) Zuordnung von Hg-Quellen mittels binärem Mischungsmodell. Eine flussaufwärts genommene Probe (S00) dient als natürliches Endglied. Dieses vereinfachte Modell führt zu einer deutlichen Unterschätzung des Anteils von industriellem Hg in den Sediment-proben.

Das exakte Isotopenverhältnis des industriellen Endglieds, der verwendeten  $\text{HgCl}_2$ -Lösung, ist nicht bekannt, wurde aber anhand historischer Daten auf  $\delta^{202}\text{Hg} = -0.5$  bis  $0$  ‰ geschätzt. Die Isotopensignaturen der Sedimentproben aus dem Hotspot-Abschnitt wiesen einen  $\delta^{202}\text{Hg}$ -Wert von  $-0.31$  ‰  $\pm$   $0.37$  ‰ auf, der nahe an dem des exfiltrierenden, kontaminierten Grundwassers ( $-0.20$  ‰  $\pm$   $0.07$  ‰) und des angenommenen Wertes der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung liegt.

Für die Verteilung des Hg in den Sedimentproben des Hotspot-Abschnitts zeigte die Quellenzuordnung durch die Mischungsmodelle, dass der größte Teil des Hg (63 % bis 100 %) aus dem exfiltrierenden Grundwasser stammt. Das binäre Mischungsmodell unterschätzte jedoch die industrielle Quelle in den Sedimentproben flussabwärts. Die hohen Hg-Konzentrationen (flussabwärts ca. 10x höher als die Hintergrundwerte) zeigen, dass auch in den flussabwärts liegenden Sediment-

proben >90 % des Hg durch Kontamination eingetragen wurde. Das Mischungsmodell basierend auf den Isotopenwerten zeigt aber mit wenigen Ausnahmen einen fast ausschließlichen Beitrag aus natürlichen Hg-Quellen an (Abb. 5B). Als Erklärung dafür kommen Umwandlungsprozesse innerhalb des Flussbetts in Frage, welche die Isotopenverhältnisse fraktionieren. Dies zeigt die Wichtigkeit einer vorsichtigen Interpretation von Mischungsmodellen in Systemen, in denen die Isotopensignaturen durch Fraktionierungsprozesse überprägt werden können.

Der Vergleich der erwarteten Fraktionierungseffekte verschiedener Prozesse mit den Hg-Isotopenverhältnissen in den Flusssedimenten ermöglicht es, die Ursachen für den beobachteten Isotopenversatz zwischen Hotspot- und flussabwärts gelegenen Proben einzugrenzen.

Um die beobachteten Verschiebungen in den Isotopenverhältnissen in einem dynamischen und komplexen System wie der Gutach zu erklären, braucht es ein Zusammenspiel unterschiedlicher Prozesse. Durch die hohe Affinität von Hg zur Sorption an organische wie auch anorganische Oberflächen<sup>42,43</sup> findet nach der Exfiltration von kontaminiertem Grundwasser in den Fluss eine rasche Sorption von Hg an die feste Phase statt (einschließlich Sorptionsstellen mit geringerer Affinität). Bei hohen Abflüssen wird Quecksilber dann hauptsächlich partikulär transportiert, wodurch stark kontaminiertes Material vom Hotspot-Abschnitt bei Ereignissen mit hohem Abfluss flussabwärts transportiert wird. Verteilungsprozesse führen zu einer Umverteilung von Hg während des weiteren Transports, wobei Hg aus der partikulären Phase mobilisiert und an Stellen mit hoher Affinität, wie z. B. organisches Material oder Feinfraktion, wieder adsorbiert wird. Diese Verteilung von Hg zwischen der festen und der flüssigen Phase führt zu einer Isotopenfraktionierung und einer Anreicherung der leichten Isotope in der Festphase. Das aus dem schwereren Pool wieder adsorbierte Hg wird bevorzugt innerhalb des Stroms transportiert, was über die Zeit zu einer starken Hg-Isotopenfraktionierung im restlichen Hg-Pool führt. Die Ergebnisse der Hg-Bindungsformen in den Sedimentproben deuten ebenfalls auf eine Verschiebung hin zu mehr organisch gebundenem Hg hin.

Andere Prozesse, die Hg isotopisch fraktionieren, können jedoch anhand der Isotopendaten ausgeschlossen werden. Die Auswirkungen der Reduktion von  $\text{Hg(II)}$  zu  $\text{Hg(0)}$  wären beispielsweise im verbleibenden Hg-Pool in den Sedimenten nachweisbar, indem sie eine Verschiebung hin zu schwereren  $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werten und negativeren  $\Delta^{199}\text{Hg}$ -Werten entlang des Fließwegs bewirken. Dies steht im Gegensatz zu der beobachteten Verschiebung in den stromabwärts gelegenen Proben. Zudem deutete die Analyse der Hg-Bindungsformen nicht auf ein Vorhandensein von  $\text{Hg(0)}$  hin.

## Schlussfolgerungen

Das Fallbeispiel zeigt den Nutzen, aber auch gewisse Grenzen der Nutzung von Hg-Isotopenverhältnissen als Instrument zum Umweltmonitoring von Hg auf. In den Flusssedimenten wurde eine deutliche Verschiebung der Hg-Isotopenverhältnisse zu negativeren  $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werten flussabwärts beobachtet. Am Fallbeispiel zeigt sich, dass binäre Mischungsmodelle basierend auf Hg-Isotopenverhältnissen kritisch interpretiert werden müssen, da Fraktionierungsprozesse die Resultate der Quellenzuordnung verfälschen können. Das Mischungsmodell unterschätzte die industrielle Quelle in flussabwärtsgelegenen Sedimentproben deutlich. Anhand der Richtung von massenabhängiger (MDF) und massenunabhängiger Fraktionierung (MIF) können Rückschlüsse auf die vorherrschenden Prozesse gezogen werden. Isotopeneffekte während der Sorption, die Umverteilung von Hg innerhalb des Sediments, sowie der bevorzugte Transport von umverteiltem, isotopisch fraktioniertem Hg können die beobachteten Trends erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Nutzung stabiler Hg-Isotopenverhältnisse ein vielversprechendes und vielseitiges Werkzeug für das Umweltmonitoring und die Untersuchung des Quecksilberkreislaufs in Umweltsystemen darstellt. Durch die Anwendung dieser Methode können detaillierte und spezifische Einblicke in die Dynamik von Hg in kontaminierten Flusssedimenten gewonnen werden. Die Auswertung der Isotopendaten bedarf jedoch einer sorgfältigen und kritischen Interpretation.

## Literatur

- (1) UNEP. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals. *UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva* **2019**, 58. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01246>.
- (2) Eckley, C. S.; Gilmour, C. C.; Janssen, S.; Luxton, T. P.; Randall, P. M.; Whalin, L.; Austin, C. The Assessment and Remediation of Mercury Contaminated Sites: A Review of Current Approaches. *Science of the Total Environment* **2020**, *707*, 136031. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136031>.
- (3) Lavoie, R. A.; Jardine, T. D.; Chumchal, M. M.; Kidd, K. A.; Campbell, L. M. Biomagnification of Mercury in Aquatic Food Webs: A Worldwide Meta-Analysis. *Environmental Science and Technology* **2013**, *47* (23), 13385–13394. <https://doi.org/10.1021/es403103t>.
- (4) Liu, M.; Zhang, Q.; Maavara, T.; Liu, S.; Wang, X.; Raymond, P. A. Rivers as the Largest Source of Mercury to Coastal Oceans Worldwide. *Nature Geoscience* **2021**, *14* (9), 672–677. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00793-2>.
- (5) Liu, G.; Cai, Y.; O'Driscoll, N. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*; Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N., Eds.; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, USA, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781118146644>.
- (6) Amos, H. M.; Jacob, D. J.; Kocman, D.; Horowitz, H. M.; Zhang, Y.; Dutkiewicz, S.; Horvat, M.; Corbitt, E. S.; Krabbenhoft, D. P.; Sunderland, E. M. Global Biogeochemical Implications of Mercury Discharges from Rivers and Sediment Burial. *Environmental Science and Technology* **2014**, *48* (16), 9514–9522. <https://doi.org/10.1021/es502134t>.
- (7) Hsu-Kim, H.; Kucharzyk, K. H.; Zhang, T.; Deshusses, M. A. Mechanisms Regulating Mercury Bioavailability for Methylating Microorganisms in the Aquatic Environment: A Critical Review. *Environmental Science and Technology* **2013**, *47* (6), 2441–2456. <https://doi.org/10.1021/es304370g>.
- (8) Gustin, M. S.; Bank, M. S.; Bishop, K.; Bowman, K.; Branfireun, B.; Chételat, J.; Eckley, C. S.; Hammerschmidt, C. R.; Lamborg, C.; Lyman, S.; Martínez-Cortizas, A.; Sommar, J.; Tsui, M. T. K.; Zhang, T. Mercury Biogeochemical Cycling: A Synthesis of Recent Scientific Advances. *Science of the Total Environment* **2020**, *737*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139619>.
- (9) McLagan, D. S.; Schwab, L.; Wiederhold, J. G.; Chen, L.; Pietrucha, J.; Kraemer, S. M.; Biester, H. Demystifying Mercury Geochemistry in Contaminated Soil–Groundwater Systems with Complementary Mercury Stable Isotope, Concentration, and Speciation Analyses. *Environmental Science: Processes & Impacts* **2022**, *24*, 1406–1429. <https://doi.org/10.1039/d1em00368b>.
- (10) Reis, A. T.; Davidson, C. M.; Vale, C.; Pereira, E. Overview and Challenges of Mercury Fractionation and Speciation in Soils. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2016**, *82*, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.008>.
- (11) Issaro, N.; Abi-Ghanem, C.; Bermond, A. Fractionation Studies of Mercury in Soils and Sediments: A Review of the Chemical Reagents Used for Mercury Extraction. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *631* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.10.020>.
- (12) Biester, H.; Scholz, C. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. *Environmental Science and Technology* **1997**, *31* (1), 233–239. <https://doi.org/10.1021/es960369h>.
- (13) Tsui, M. T. K.; Blum, J. D.; Kwon, S. Y. Review of Stable Mercury Isotopes in Ecology and Biogeochemistry. *Science of the Total Environment* **2020**, *716*, 135386. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135386>.
- (14) Wiederhold, J. G.; Cramer, C. J.; Daniel, K.; Infante, I.; Bourdon, B.; Kretzschmar, R. Equilibrium Mercury Isotope Fractionation between Dissolved Hg(II) Species and Thiol-Bound Hg. *Environmental Science and Technology* **2010**, *44* (11), 4191–4197. <https://doi.org/10.1021/es100205t>.

- (15) Yang, S.; Liu, Y. Nuclear Field Shift Effects on Stable Isotope Fractionation: A Review. *Acta Geochimica* **2016**, *35* (3), 227–239. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0109-3>.
- (16) Schwab, L.; Gallati, N.; Reiter, S. M.; Kimber, R. L.; Kumar, N.; McLagan, D. S.; Biester, H.; Kraemer, S. M.; Wiederhold, J. G. Mercury Isotope Fractionation during Dark Abiotic Reduction of Hg(II) by Dissolved, Surface-Bound, and Structural Fe(II). *Environmental Science and Technology* **2023**, *57* (40), 15243–15254. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c03703>.
- (17) Motta, L. C.; Chien, A. D.; Rask, A. E.; Zimmerman, P. M. Mercury Magnetic Isotope Effect: A Plausible Photochemical Mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124* (19), 3711–3719. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c00661>.
- (18) Fu, X.; Jiskra, M.; Yang, X.; Maruszczak, N.; Enrico, M.; Chmeleff, J.; Heimbürger-Boavida, L. E.; Gheusi, F.; Sonke, J. E. Mass-Independent Fractionation of Even and Odd Mercury Isotopes during Atmospheric Mercury Redox Reactions. *Environmental Science and Technology* **2021**, *55* (14), 10164–10174. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02568>.
- (19) Cai, H.; Chen, J. Mass-Independent Fractionation of Even Mercury Isotopes. *Science Bulletin* **2016**, *61* (2), 116–124. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0968-8>.
- (20) 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. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.353>.
- (21) Blum, J. D.; Johnson, M. W. Recent Developments in Mercury Stable Isotope Analysis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2017**, *82*, 733–757. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.17>.
- (22) Blum, J. D.; Bergquist, B. A. Reporting of Variations in the Natural Isotopic Composition of Mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388* (2), 353–359. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1236-9>.
- (23) Wiederhold, J. G. Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science and Technology* **2015**, *49* (5), 2606–2624. <https://doi.org/10.1021/es504683e>.
- (24) Kritee, K.; Blum, J. D.; Reinfelder, J. R.; Barkay, T. Microbial Stable Isotope Fractionation of Mercury: A Synthesis of Present Understanding and Future Directions. *Chemical Geology* **2013**, *336*, 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.017>.
- (25) Janssen, S. E.; Schaefer, J. K.; Barkay, T.; Reinfelder, J. R. Fractionation of Mercury Stable Isotopes during Microbial Methylmercury Production by Iron- and Sulfate-Reducing Bacteria. *Environmental Science and Technology* **2016**, *50* (15), 8077–8083. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00854>.
- (26) Kritee, K.; Barkay, T.; Blum, J. D. Mass Dependent Stable Isotope Fractionation of Mercury during Mer Mediated Microbial Degradation of Monomethylmercury. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73* (5), 1285–1296. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.038>.
- (27) Zheng, W.; Hintelmann, H. Nuclear Field Shift Effect in Isotope Fractionation of Mercury during Abiotic Reduction in the Absence of Light. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (12), 4238–4245. <https://doi.org/10.1021/jp910353y>.
- (28) Zheng, W.; Demers, J. D.; Lu, X.; Bergquist, B. A.; Anbar, A. D.; Blum, J. D.; Gu, B. Mercury Stable Isotope Fractionation during Abiotic Dark Oxidation in the Presence of Thiols and Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology* **2019**, *53* (4), 1853–1862. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05047>.
- (29) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Mercury Isotope Fractionation during Liquid-Vapor Evaporation Experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73* (10), 2693–2711. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.024>.
- (30) Zheng, W.; Hintelmann, H. Isotope Fractionation of Mercury during Its Photochemical Reduction by Low-Molecular-Weight Organic Compounds. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (12), 4246–4253. <https://doi.org/10.1021/jp9111348>.
- (31) Sun, G.; Sommar, J.; Feng, X.; Lin, C. J.; Ge, M.; Wang, W.; Yin, R.; Fu, X.; Shang, L. Mass-Dependent and -Independent Fractionation of Mercury Isotope during Gas-Phase Oxidation of Elemental Mercury Vapor by Atomic Cl and Br. *Environmental Science and Technology* **2016**, *50* (17), 9232–9241. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01668>.
- (32) Kritee, K.; Motta, L. C.; Blum, J. D.; Tsui, M. T. K.; Reinfelder, J. R. Photomicrobial Visible Light-Induced Magnetic Mass Independent Fractionation of Mercury in a Marine Microalga. *ACS Earth and Space Chemistry* **2018**, *2* (5), 432–440. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00056>.
- (33) Jiskra, M.; Wiederhold, J. G.; Bourdon, B.; Kretzschmar, R. Solution Speciation Controls Mercury Isotope Fractionation of Hg(II) Sorption to Goethite. *Environmental Science and Technology* **2012**, *46* (12), 6654–6662. <https://doi.org/10.1021/es3008112>.
- (34) Wang, Y.; Bartov, G.; Wang, T.; Reinfelder, J. R.; Johnson, T. M.; Yee, N. Rapid Attainment of Isotopic Equilibrium after Mercury Reduction by Ferrous Iron Minerals and Isotopic Exchange between Hg(II) and Hg(0). *ACS Earth and Space Chemistry* **2021**, *5* (6), 1384–1394. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00026>.
- (35) Washburn, S. J.; Blum, J. D.; Demers, J. D.; Kurz, A. Y.; Landis, R. C. Isotopic Characterization of Mercury Downstream of Historic Industrial Contamination in the South River, Virginia. *Environmental Science and Technology* **2017**, *51* (19), 10965–10973. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02577>.

- (36) Demers, J. D.; Blum, J. D.; Brooks, S. C.; Donovan, P. M.; Riscassi, A. L.; Miller, C. L.; Zheng, W.; Gu, B. Hg Isotopes Reveal In-Stream Processing and Legacy Inputs in East Fork Poplar Creek, Oak Ridge, Tennessee, USA. *Environmental Science: Processes and Impacts* **2018**, *20* (4), 686–707. <https://doi.org/10.1039/c7em00538e>.
- (37) Donovan, P. M.; Blum, J. D.; Singer, M. B.; Marvin-Dipasquale, M.; Tsui, M. T. K. Isotopic Composition of Inorganic Mercury and Methylmercury Downstream of a Historical Gold Mining Region. *Environmental Science and Technology* **2016**, *50* (4), 1691–1702. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04413>.
- (38) Tsui, M. T. K.; Blum, J. D.; Finlay, J. C.; Balogh, S. J.; Kwon, S. Y.; Nollet, Y. H. Photodegradation of Methylmercury in Stream Ecosystems. *Limnology and Oceanography* **2013**, *58* (1), 13–22. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.1.0013>.
- (39) Nitschke, N.; Guedron, S.; Tessier, E.; Tisserand, D.; Campillo, S.; Amouroux, D. Evaluation of the Hg Contamination from Gold Mining in French Guiana at the Watershed Scale Using Hg Isotopic Composition in River Sediments. *ACS EST Water* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00270>.
- (40) Kim, Y. G.; Kwon, S. Y.; Washburn, S. J.; Hong, Y.; Han, S. H.; Lee, M.; Park, J. H. Environmental Forensics Approach to Source Investigation in a Mercury Contaminated River: Insights from Mercury Stable Isotopes. *Journal of Hazardous Materials* **2024**, *461*, 132559. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132559>.
- (41) Schwab, L.; Rothe, F. M.; McLagan, D. S.; Alten, A.; Kraemer, S. M.; Biester, H.; Wiederhold, J. G. Large Extent of Mercury Stable Isotope Fractionation in Contaminated Stream Sediments Induced by Changes of Mercury Binding Forms. *Frontiers in Environmental Chemistry* **2022**, *3*, 28. <https://doi.org/10.3389/FENVC.2022.1058890>.
- (42) McLagan, D. S.; Esser, C.; Schwab, L.; Wiederhold, J. G.; Richard, J.-H.; Biester, H. Organic Matters, but Inorganic Matters Too: Column Examination of Elevated Mercury Sorption on Low Organic Matter Aquifer Material Using Concentrations and Stable Isotope Ratios. *SOIL* **2024**, *10* (1), 77–92. <https://doi.org/10.5194/soil-10-77-2024>.
- (43) Skyllberg, U. Chemical Speciation of Mercury in Soil and Sediment. In *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, 2011; pp 219–258. <https://doi.org/10.1002/9781118146644.ch7>.

## Korrespondenzadresse

Dr. Lorenz Schwab  
EPFL Valais Wallis  
ALP 1 012 (ALPOLE)  
Route des Ronquos 86  
1950 Sion  
Email: [lorenz.schwab@epfl.ch](mailto:lorenz.schwab@epfl.ch)