

# 铅稳定同位素在土壤污染物来源识别中的应用

吴龙华<sup>1</sup>, 张长波<sup>2</sup>, 章海波<sup>1</sup>, 骆永明<sup>1</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

**摘要:** 稳定同位素是追踪土壤重金属来源的重要手段. 根据地统计学研究结果, 在某重金属污染场地采集了 11 个表层土壤样品, 它们的 Pb 浓度呈梯度分布, 最大值超过  $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 对土壤样品中 4 种 Pb 稳定同位素的含量进行了分析, 以了解研究区土壤 Pb 的主要来源. 结果表明, 土壤样品  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  和  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  与 Pb 浓度的倒数,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  与  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  都呈显著的线性正相关关系, 这些关系符合二元混合模型, 由此可以推断土壤铅主要源于人为排放和土壤母质.

**关键词:** 铅; 稳定同位素; 土壤污染物; 污染源识别

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0227-04

## Application of Pb Stable Isotope in Source Identification of Soil Pollutants

WU Long-hua<sup>1</sup>, ZHANG Chang-bo<sup>2</sup>, ZHANG Hai-bo<sup>1</sup>, LUO Yong-ming<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** Stable isotopes are key importance for tracing the source of heavy metals in soils. 11 surface soil samples were collected in a contaminated site according to geostatistical results, which had a series of concentrations from almost background value of Pb to more than  $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pb stable isotope composition of the soil samples was analyzed to imply the sources. The results showed that  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  of soil samples were all remarkably correlated linearly with reciprocals of Pb concentration, and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  had a significant positive linear correlation with  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , which was consistent with binary mixing model. It can be inferred that soil Pb mainly came from two sources, an anthropogenic source and soil parent material.

**Key words:** lead; stable isotope; soil pollutants; source identification

同位素分为稳定同位素和放射性同位素 2 种. 稳定同位素没有放射性, 不会造成二次污染, 可以追踪污染物质的生成、迁移、转化等过程, 从而受到研究者的关注<sup>[1~3]</sup>.

由于同位素分子之间存在着物理与化学性质的差异, 在各种地质、化学、生物过程中常常引起元素的同位素丰度涨落, 造成同位素在不同化合物或在不同物相间分布不均匀的现象. 通常把这种现象称为同位素分馏. 利用稳定同位素实现定量解析污染物来源的过程可能会受到同位素分馏影响<sup>[4]</sup>, 因此在选择稳定同位素时要关注其分馏特征.

在地学研究中常用的铅同位素有  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}$  共 4 种, 其中  $^{204}\text{Pb}$  的半衰期为  $1.4 \times 10^{17}\ \text{a}$ , 远大于地球形成年龄  $4.6 \times 10^9\ \text{a}$ , 因而可以看作是稳定同位素<sup>[5]</sup>, 其它 3 种是放射性成因稳定性核素. 在自然体系中铅同位素由于其质量重, 同位素间原子质量相对差别很小, 外界条件的变化对其组成的影响很小, 在地质形成后的次生过程中几乎不发生分馏, 因此铅同位素保留了污染源区的特点, 起到了地球化学指纹作用, 可用于污染示踪<sup>[6~9]</sup>.

本研究拟采用 4 种稳定同位素来指示土壤铅的来源, 识别人为产生的铅进入土壤的主要途径, 以期土壤污染防治和风险管理提供科学依据. 同时, 同位素研究结果可以与地统计学和多元统计受体模型研究结果进行对比, 以客观了解各种污染源识别方法的优势和不足<sup>[10]</sup>.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区属山地丘陵区, 地势自西南向东北倾斜, 海拔在 200 m 以下, 成土母质多为砂岩和砂页岩. 主要土壤类型为水耕人为土和黏化湿润富铁土.

研究区自 1989 年开始发展小高炉炼铜业(火法冶炼), 这些小高炉大多无环保设施, 生产采用的原料多为冶炼厂的下脚料, 成分极其复杂, 含有多种重金属元素.

### 1.2 样品采集与处理

收稿日期: 2008-02-22; 修订日期: 2008-04-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810)

作者简介: 吴龙华(1969~), 男, 副研究员, 主要研究方向为土壤重金属污染与植物修复, E-mail: lhwu@issas.ac.cn

根据前期重金属元素含量的分析结果,在约 10.9 km<sup>2</sup> 的研究区内采集了 11 个表层土壤样品,使其 Pb 含量形成一定的分布梯度,土壤样品在空间上的分布见图 1,其中曲线为研究区内唯一的交通干线.样品经自然风干,挑除石砾和植物残体,研磨过 100 目筛,并充分混匀,待用.

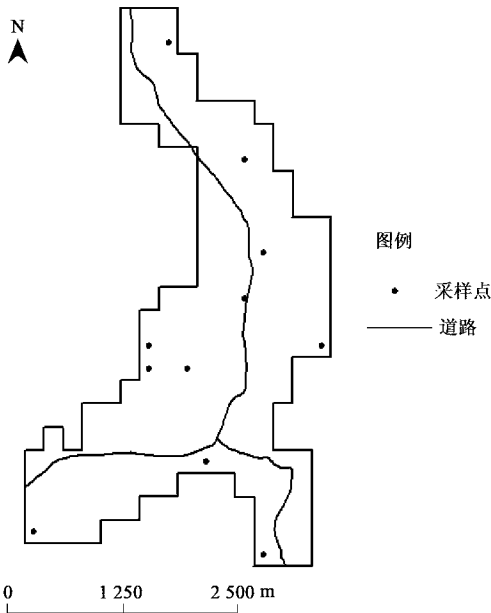


图 1 土壤样品分布示意  
Fig.1 Distribution of soil samples

虽然研究区冶炼高炉的主要产物是粗锌和粗

铜,但是由于冶炼原料中不可避免地含有其他重金属,需要在冶炼过程中去除这些杂质,于是就向周围环境中排放了大量的重金属.在火法冶炼过程中会产生大量的含有多种重金属的灰尘,因此冶炼灰尘的干湿沉降是铅进入土壤的重要途径<sup>[11]</sup>,在前期研究中也得到了同样的结果<sup>[12]</sup>.由于自 2006 年起当地政府对冶炼高炉采取了除尘措施,大大降低了冶炼灰尘的排放,利用集尘缸或降水降尘自动采样器都已不能满足试验的需求,因此本研究没有采集降尘样品.

1.3 全量与铅稳定同位素测定

Pb 全量分析采用王水-高氯酸消煮,原子吸收分光光度法测定.为保证分析结果的可靠性,分析过程中均以国家标准物质土壤标准参考样(GSS 系列)作内标.

在中国地质科学院地质研究所同位素实验室进行土壤样品的铅稳定同位素测定,采用多接收器等离子质谱法(MC-ICPMS),以 Tl 为标准进行仪器的质量分馏校正,分析方法详见文献[13].

2 结果与分析

2.1 样品的 Pb 含量和同位素组成

样品的铅含量和同位素组成见表 1.同位素测定的不确定性(2σ)都小于 0.2%,具有很好的重现性和准确性.

表 1 土壤样品的铅全量和同位素组成  
Table 1 Pb contents and isotopic composition of topsoil samples

| 样品编号 | Pb 含量/mg·kg <sup>-1</sup> | <sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb | <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb | <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb |
|------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1    | 40.6                      | 38.470                               | 15.623                               | 18.343                               | 2.097                                | 0.851 7                              |
| 2    | 556.1                     | 38.255                               | 15.607                               | 18.065                               | 2.118                                | 0.864 0                              |
| 3    | 32.9                      | 38.580                               | 15.630                               | 18.366                               | 2.101                                | 0.851 1                              |
| 4    | 2 348.4                   | 38.257                               | 15.607                               | 18.012                               | 2.124                                | 0.866 5                              |
| 5    | 121.2                     | 38.404                               | 15.625                               | 18.154                               | 2.115                                | 0.860 7                              |
| 6    | 1 154.5                   | 38.318                               | 15.624                               | 18.092                               | 2.118                                | 0.863 6                              |
| 7    | 38.9                      | 38.617                               | 15.623                               | 18.365                               | 2.103                                | 0.850 7                              |
| 8    | 605.0                     | 38.300                               | 15.624                               | 18.118                               | 2.114                                | 0.862 4                              |
| 9    | 153.3                     | 38.376                               | 15.624                               | 18.175                               | 2.111                                | 0.859 6                              |
| 10   | 484.3                     | 38.301                               | 15.627                               | 18.137                               | 2.112                                | 0.861 6                              |
| 11   | 1 731.1                   | 38.360                               | 15.624                               | 18.137                               | 2.115                                | 0.861 5                              |

2.2 土壤样品 Pb 含量与同位素组成的关系

Sturges 等<sup>[14]</sup>指出,对于自然产生的 Pb 而言,<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 一般较高(>1.20),人为因素产生的 Pb 其 <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 较低,在 0.96~1.20 之间;Zhu<sup>[15]</sup>的研究结果表明,中国南部背景地质样品的同位素组成为:<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb>18.4、<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb>15.53,而<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb>

38.4(<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb>1.185).从表 1 可以看出,Pb 浓度较低的 1 号、3 号和 7 号土壤样品的同位素组成与 Zhu 的研究结果非常接近,表明上述 3 个土壤样品虽然受到了外部污染源的影响,但影响并不严重,这些样品的 Pb 主要是由土壤母质决定的.上述推论与前期的地统计学分析结果是一致的.

4 号、6 号和 11 号样品的 Pb 含量明显高于该区域的土壤背景值, 这就意味着这些点位已经受到较为强烈的人为活动影响, 这也将一定程度上改变土壤 Pb 的同位素组成特征. 由表 1 可以看出, 随着土壤样品 Pb 含量的增加, 土壤 Pb 同位素组成也发生了相应的变化. Pb 含量越高<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 就越低, <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 和 <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 也呈现出类似的趋势, 该结果其他研究结果相似<sup>[16-17]</sup>. 11 个土壤样品中 <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 和 <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 与 Pb 浓度的倒数都呈显著的线性正相关关系(图 2). Pb 同位素组成与 Pb 浓度之间的这种关系是由 2 种 Pb 来源产生

的<sup>[18-19]</sup>, 可以用二元混合(binary mixing)模型加以解释<sup>[20]</sup>. 设 2 个源为 A 和 B(B 的<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 更低), A 和 B 对采样区土壤样品 Pb 的贡献值是随时间推移而逐渐增加的, 即是动态变化的. 如果 A 为母质, 对条件基本一致的面积较小的研究区而言, A 对各土壤样品 Pb 的贡献值可以看作一恒量, 当样品量足够大时, 土壤样品同位素组成会朝着源 B 的同位素组成渐近, 最终不能形成直线形式. 然而当样品量较小时, 上述曲线就可能与直线非常接近. 本研究只分析了 11 个土壤样品, 因此不能排除其中一个源为母质的可能性.

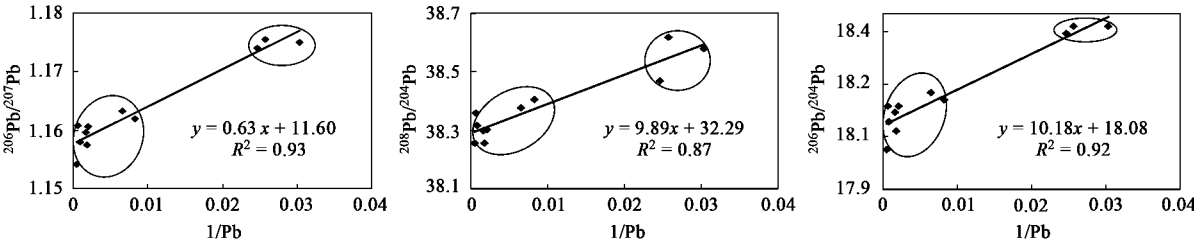


图 2 土壤样品同位素组成与 Pb 浓度倒数的关系

Fig.2 Diagram of isotopic composition vs 1/Pb of topsoil samples

图 2 中, 受 Pb 污染影响较弱的土壤样品(1 号、3 号和 7 号)分布在一个区域内, 体现了母质的作用; 污染较为严重的样品也分布在一个区域内, 体现了人为因素的作用, 这与 Wong 等<sup>[21]</sup>的结果是类似的. 根据二元混合模型可以估算出 2 类源对每个样品的相对贡献比例<sup>[22]</sup>.

2.3 土壤样品 Pb 同位素组成的对比

土壤样品 <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 与 <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 存在着显著的线性正相关关系(见图 3). 这也证明了土壤受 2 种 Pb 来源的共同作用<sup>[23-25]</sup>.

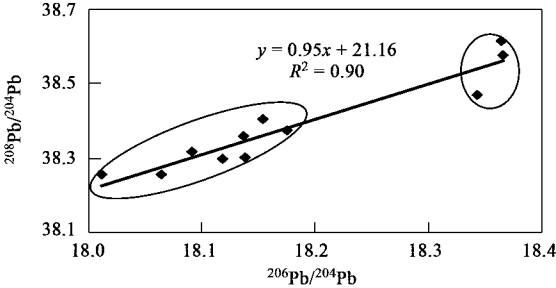


图 3 土壤样品 <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 关系

Fig.3 Diagram of <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb of topsoil samples

在环境中, Pb 主要来源于金属冶炼等工业活动、汽车尾气的排放和煤炭的燃烧, 因此, 在利用 Pb

稳定同位素进行污染源识别时, 研究者倾向于分析各种端元物质(各类源的代表性物质)的 Pb 同位素组成特征, 继而把土壤铅同位素比值投影到端元物质铅同位素比值关系图上(如 <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb - <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb), 根据土壤样品和端元物质的分布状况来确定主要的污染源<sup>[26-27]</sup>. 但是由于没有采集到代表性的端元物质, 同时, 不同区域的矿体及石化产品往往具有不同的 Pb 稳定同位素<sup>[28]</sup>, 直接应用其它地区的冶炼原料、石油、煤炭的 Pb 稳定同位素组成未免有失偏颇, 因此本研究没有采取这种方法. 目前, 虽然能够鉴别出土壤 Pb 主要的 2 种来源, 但只能定性地认为人为源与冶炼原料及其处理过程有关, 依然无法确切地证明人为源所代表的具体含义及其构成. 在研究区内仅有一条交通干道, 且与选取的大多数土壤样品距离较远(图 1), 可以推断, 人为源中汽车尾气的排放并不是一个重要的因素. 针对该地区重要的铅排放源采集相应的具有代表性的端元物质将是后续研究的重要内容.

本研究的结果在一定程度上会受到所选取的土壤样品的影响. 与多元统计分析<sup>[29]</sup>相比, 利用铅稳定同位素进行源识别和解析需要较少的土壤样品就可以对污染源有所认识, 但是样品选择过程比较容易受到人为主观因素的影响; 另外, 采用单一的铅同

位素体系来示踪物质迁移转化等复杂过程将可能出现多解性和模糊性,采用多元同位素联合示踪能够大大增加结论的可靠性<sup>[24]</sup>。

### 3 结论

对选取的 11 个土壤样品进行铅稳定同位素分析,发现<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 和<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 与 Pb 浓度的倒数,以及<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb与<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb都呈显著的线性正相关关系,这些相关关系都符合二元混合模型,意味着土壤 Pb 主要来自于 2 种源,结合土壤样品的分异特征可以判定这 2 种源分别为人为排放源和土壤母质。

### 参考文献:

- [1] 张宏飞,高山,张本仁,等. 大别山地壳结构的 Pb 同位素地球化学示踪[J]. 地球化学, 2001, **30**(4): 395-401.
- [2] 张巽,王昌燧. 花厅新石器时代石陶器产地铅同位素示踪的初步探讨[J]. 科学通报, 1997, **42**(6): 637-640.
- [3] 朱赖民,陈立奇,张远辉,等. 北极楚科奇海、白令海上空大气气溶胶铅浓度及同位素研究[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(5): 846-851.
- [4] 白志鹏,张利文,朱坦,等. 稳定同位素在环境科学研究中的应用进展[J]. 同位素, 2007, **20**(1): 57-64.
- [5] 何琼,李向阳. 铅同位素地球化学示踪进展[J]. 大自然探索, 1998, **17**(3): 74-76.
- [6] 刘敬勇,常向阳,涂湘林. 元素-铅同位素示踪在云浮硫铁矿区土壤铊污染研究中的应用[J]. 物探与化探, 2006, **30**(4): 348-353.
- [7] 王琳,齐孟文. 环境同位素示踪在环境学研究中的应用[J]. 环境与可持续发展, 2006, (1): 29-30.
- [8] 姚玉增,金成洙. 铅同位素示踪技术及其在辽宁省矿业环境评价中的应用前景[J]. 地质与资源, 2004, **13**(4): 242-245.
- [9] 朱赖民,张海生,陈立奇. 铅稳定同位素在示踪环境污染中的应用[J]. 环境科学研究, 2002, **15**(1): 27-30.
- [10] 张长波,骆永明,吴龙华. 土壤污染物源解析方法及其应用研究进展[J]. 土壤, 2007, **39**(2): 190-195.
- [11] Dudka S, Adriano D C. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, **26**(3): 590-602.
- [12] 张长波,李志博,姚春霞,等. 污染场地土壤重金属含量的空间变异特征及其污染源识别指示意义[J]. 土壤, 2006, **38**(5): 525-533.
- [13] 何学贤,朱祥坤,杨淳,等. 多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)Pb 同位素高精度研究[J]. 地球学报, 2005, **26**(B9): 19-22.
- [14] Sturges W T, Barrie L A. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as traces of US and Canadian emissions [J]. Nature, 1987, **329**(6135): 144-146.
- [15] Zhu B. The mapping of geochemical provinces in china based on Pb isotopes[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1995, **55**(1-3): 171-181.
- [16] Gulson B L, Tiller K G, Mizon K J, *et al.* Use of lead isotopes in soils to identify the source of lead contamination near Adelaide, South Australia[J]. Environmental Science and Technology, 1981, **15**(6): 691-696.
- [17] Teutsch N, Erel Y, Halicz L, *et al.* Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, **65**(17): 2853-2864.
- [18] Fature G. Principles of isotope geology[M]. (2nd edition). New York: John Wiley and Sons, 1986. 15-60.
- [19] Hansmann W, Koppel V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils[J]. Chemical Geology, 2000, **171**(1-2): 123-144.
- [20] 杨海洋,杨晓勇,杨海涛. 同位素和微量元素 *n* 元混合方程的推导和地幔混合作用的研究[J]. 大地构造与成矿学, 1997, **21**(2): 145-153.
- [21] Wong C S C, Li X D. Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong[J]. Science of the Total Environment, 2004, **319**(1-3): 185-195.
- [22] Bacon J R, Hewitt I J. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(1): 19-33.
- [23] Duzgoren-Aydin N S, Li X D, Wong S C. Lead contamination and isotope signatures in the urban environment of Hong Kong[J]. Environment International, 2004, **30**(2): 209-217.
- [24] Cloquet C, Carignan J, Libourel G, *et al.* Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(8): 2525-2530.
- [25] Rabinowitz M B. Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries[J]. Science of the Total Environment, 2005, **346**(1-3): 138-148.
- [26] Erel Y, Veron A, Halicz L. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, **61**(21): 4495-4505.
- [27] Zhu B Q, Chen Y W, Peng J H. Lead isotope geochemistry of the urban environment in the pearl river delta [J]. Applied Geochemistry, 2001, **16**(4): 409-417.
- [28] Teutsch N, Erel Y, Halicz L, *et al.* Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, **65**(17): 2853-2864.
- [29] Zhang C B, Wu L H, Luo Y M, *et al.* Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: Role of pollutant migration and soil physicochemical properties[J]. Environmental Pollution, 2008, **151**(3): 470-476.