

Cu 同位素示踪技术应用于环境领域的研究进展

刘 靳¹, 涂耀仁^{1,2}, 段艳平^{1,2}, 张 浩¹

(1. 上海师范大学环境与地理科学学院 上海 200234;

2. 上海师范大学城市发展研究院 上海 200234)

摘 要: 精准鉴别重金属污染来源是重金属污染防治研究中的关键问题。在污染来源交错复杂的环境中, 传统以多元统计分析重金属污染种类、浓度、形态及空间分布特征的方法无法正确评估其污染来源与迁移途径。采用稳定同位素源解析的分析手段是对重金属污染进行源解析的最佳手段之一。文章系统介绍 Cu 同位素源解析的示踪原理与方法, 进一步阐述其相关理论与研究进展, 并在单一同位素无法判别污染来源的情况下, 补充论述 Cu 同位素与其他非传统稳定同位素联用的源解析应用实例, 最终提出现今同位素源解析的研究趋势与未来展望, 对当前环境领域内的重金属污染防治工作具有重要意义。

关键词: 重金属; Cu 同位素; 源解析; 污染物示踪; 非传统稳定同位素

中图分类号: X142

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2020.02.017

Research Progresses of Cu-Isotope-Tracer Technique in Environmental Applications

LIU Jin¹, TU Yaoren^{1,2}, DUAN Yanping^{1,2}, ZHANG Hao¹

(1. School of Environmental and Geographical Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

2. Institute of Urban Studies, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: To precisely identify the source of heavy metals in the environment is critical to control their pollution. Nevertheless, the source cannot be exactly identified yet based on the metal species, concentrations, and their spatial distributions, especially when there are from multi-contaminant sources. Using the stable isotope is one of the best methods to identify the heavy metal source. This paper not only introduced the tracer principle of Cu isotope with the related theoretical research progress, but also discussed enumerates examples of Cu isotopic application in combination with other stable isotopes when the contamination source cannot be identified by a single isotope. Ultimately, the research progresses on isotope tracer technique were reviewed and summarized for preventing and controlling the pollution caused by heavy metals.

Keywords: Heavy Metal; Cu Isotope; Source Identification; Pollutant Tracer; Non-traditional Stable Isotope

CLC number: X142

随着当前经济社会的快速发展,我国仍然面临着严峻的环境污染问题,由于同位素分馏现象可以表征相应的环境演变过程,其携带的环境“指纹”特征信息能够表示沉积物或水体当中重金属的迁移转化行为^[1],相较于传统的多元统计源解析方法,同位素示踪技术具有受后期地质地球化学作用影响小、易测定和稳定性好等优点,除可厘清重金属污染来源外,也可对污染贡献率做出定量评价,为许

多环境问题的管理提供技术支撑,日益受到人们的关注^[2]。

随着新一代多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 的出现,对当前同位素的分析产生了极大的促进作用,除对广泛存在于自然界中放射性同位素 (如 Pb、Nd) 的研究产生了巨大影响,也对其他“非传统”稳定同位素 (如 Cu、Zn) 由于质量差异所引起的分馏变化进行了揭示^[3]。近年来高

收稿日期: 2019-06-08

基金项目: 科技部国家重点研发计划 (2016YFC0502706); 上海市自然科学基金 (17ZR1420700); 国家自然科学基金 (41601514)

作者简介: 刘 靳(1994-),男,硕士研究生。研究方向: 沉积物重金属同位素源解析。E-mail: 18366100926@163.com

通信作者: 涂耀仁(1978-),男,副研究员、硕士生导师。研究方向: 污染物同位素示踪。E-mail: yjtu@shnu.edu.cn

引用格式: 刘 靳,涂耀仁,段艳平,等. Cu 同位素示踪技术应用于环境领域的研究进展[J]. 环境保护科学, 2020, 46(2): 85-92.

浓度含 Cu 废水排入自然水体与土壤环境介质的报道层出不穷,对于生态环境产生了极其深远的负面影响,聚焦于 Cu 同位素的研究,对于揭示环境科学以及地球与生物圈之间的相互作用具有重要意义^[4]。

针对目前研究现状,文章将以 Cu 同位素作为论证对象,阐述其研究背景、示踪机理、分析方法和环境污染示踪的应用,并补充论述在单一 Cu 同位素无法厘清污染来源时,辅以多元重金属同位素技术开展污染物示踪的应用实例,不仅可深入解读特定污染源中的同位素组成,更为环境污染事件的溯源追踪提供极为关键的仲裁依据。

1 Cu 同位素的示踪概述

Cu 在元素周期表中位于第四周期的第一副族,一方面作为人体内部必不可缺的微量元素参与代谢循环,另一方面在自然环境中,常以不同价态(0, +1, +2)赋存于各类环境介质中,如岩石、矿物、流体和生物体中^[5-7]。近年来,关于 Cu 同位素的研究已成为国内和国际热点,展示出 Cu 同位素作为一种新的地球化学示踪手段,为揭示自然界中各类地质作用、矿床成因及分布规律和生物地球化学循环过程等提供了新的证据^[8]。然而,作为一类有害的重金属元素,过量的 Cu 摄入将对生物体的生命活动产生威胁,此外,伴随着 Cu 的过度排放还将造成严重的环境污染问题^[9]。因此,在环境科学领域有关 Cu 的同位素组成和源解析的相关研究已显示出其独特的应用价值。

1.1 Cu 同位素的分馏现象与示踪机理

重金属同位素分馏的根本原因在于其物理化学性质之间的差异,而质量差异又是一个关键因素。由于同位素交换反应所导致的热力学分馏,及其在不同物理、化学和生物作用中的扩散现象和反应速度,同位素总是倾向富集在更强的化学键中实现动力学分馏^[10]。自然界中 Cu 同位素($\delta^{65}\text{Cu}$)的变化范围可达 20‰以上,高温下 Cu 同位素分馏较小,主要受到高温岩浆作用,其中包括了结晶分异作用、部分熔融过程和岩浆脱气过程等。在低温条件下, Cu 同位素能产生巨大的同位素分馏,其主要取决于低温下 Cu 的沉淀过程、氧化还原过程、吸附过程、生物作用和酸淋洗过程^[11]。有大量证据表明, Cu 极易吸附在各类氧化物、有机质或者粘土表面,其同位素分馏值在 0.0‰~1.0‰,表现出典型的

向重 Cu 富集现象^[12-13]。与此相反, Cu 同位素在高岭土上的吸附分馏值为-0.27‰^[14],与其在酵母、硅藻和某些细菌中的代谢内转化的分馏值向轻 Cu 方向富集一致^[15]。究其原因是发生在该两类体系中不同的氧化还原反应所致,同时,也从侧面论证了 Cu^{2+} 与 Cu^+ 由于价态的差异所带来的不同分馏^[16]。

Cu 在自然界中存在 2 个同位素: ^{63}Cu 和 ^{65}Cu , 其丰度分别为 69.17% 和 30.83%。相较其他稳定同位素的表示方法, Cu 同位素是用待测样品的同位素比值与标准物质的同位素比值 δ 表示,即 $\delta^{65}\text{Cu} \text{‰} = [(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}} / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准物质}} - 1]$ ^[17]。结合以上公式,通过测试所采集样品端元物质中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的数值,可将获得的 Cu 同位素分馏数值与已有的源清单数据库进行对比,从而确定污染来源。

目前,随着研究的不断深入,越来越多的环境样品(如铜矿、岩石、土壤、沉积物和大气颗粒物等)中 Cu 同位素的分馏情况被陆续报道。通过对比常见的人为 Cu 与自然 Cu 的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 数值,使其可以示踪各类样品中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的变化比值,更好地勾勒出所需目标样品中 Cu 的来源与周边环境的关系。一般来说, $\delta^{65}\text{Cu}$ 分馏数值范围最广的为含 Cu 的各类 Cu 矿,其分馏值可介于-0.5‰~0.4‰^[18],其余陆源样品诸如沉积岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 分馏值可介于-0.39‰~0.13‰^[18],酸性火成岩和火山喷发岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 介于-0.15‰~0.2‰和-0.12‰~0.18‰^[19-20]。随着自然 Cu 受到人为 Cu 的干扰,其分馏值也逐见偏正向发展,诸如文献 [21] 中所报道的相关大气气溶胶的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 为-0.01‰~0.55‰,受人为建筑影响的水泥建材中,其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 为 0.10‰~0.61‰^[21],受工业焚烧源影响的化石燃料中的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 0.37‰~0.97‰^[22],以及机车交通尾气源的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 为 0.46‰~0.59‰^[22]。综上可知,人为活动将大幅改变自然样品中的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 分馏值,致使 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的分馏值从偏轻(-0.50‰~0.20‰)转趋于偏重(-0.01‰~0.97‰),再次阐明通过不同的端元样品分馏数值比对,可以更好地厘清污染来源。

1.2 Cu 同位素前处理方法的开发

自 MARECHAL et al^[23] 通过对于来自矿物和生物样品中的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 进行了首次测定,率先在 Cu 同位素组成的研究上取得了重大突破,为 Cu 同位素的化学前处理改善和组成测定奠定了坚实基础。Cu 同位素的前处理主要包括样品的溶解和分离纯

化。在样品溶解方面,要依据不同的样品性质诸如溶解的难易程度确定其 Cu 同位素溶解的方法,一般可采取 HNO_3 、 $\text{HCl}-\text{HNO}_3$ 或 $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 混合酸进行溶解,生物样品则还需加入 H_2O_2 进行氧化处理^[24]。目前已建立了对含硅酸盐

岩^[24]、沉积岩^[25]、海水样品^[26] 和水系重砂样^[27] 等样品的化学溶样方法,见表 1。随着相关技术的蓬勃发展和各交叉领域学科的相互借鉴,越来越多的含有 Cu 同位素的方法被开发出来,应用于环境科学领域。

表 1 Cu 同位素样品的溶解方法

样品类型	溶解方法	参考文献
硅酸盐岩样品(玄武岩、球粒陨石、铜硅酸盐、花岗质岩石)	称取粉末状岩石试样 10 mg, 在 100 ~ 120 °C 下用 HF 0.6 mL、 HNO_3 4.2 mL、 HClO_4 0.1 mL 组成混合酸溶解 24 ~ 48 h, 蒸干。然后向残留物中加入 6 mol/L HCl 溶液 0.6 mL, 同样温度下溶解数小时后蒸干, 重复此步骤一遍。	[24]
沉积岩(碳酸盐、有机物、生物硅质岩等)	称取试样 20 mg 置于纤维素薄膜(百万孔 MF 型)上, 用去离子水冲洗除盐、脱水; 向试样中加入 HNO_3 (65+35) 溶液 0.5 mL, 盖紧溶样杯, 在 100 ~ 120 °C 溶解 48 ~ 72 h; 在 80 ~ 100 °C 下开盖蒸干; 再用 HNO_3 (65+35) 溶液 0.3 mL 和 HF 0.2 mL 重复上一过程, 除 Si; 用 HCl (30+70) 溶液 0.5 mL 溶解残留物, 蒸干再用 7 mol/L HCl 溶液 1 mL 溶解, 离心分离, 去掉不溶物。然后加 H_2O_2 (0.1+99.9) 溶液 10 μL , 氧化溶液中的 Cu 和 Fe 分别至 +2、+3 价, 以便分离。	[25]
海水样品	海水中含 Cu 量一般在 1 ~ 5 nmol/L, 在测定之前需要预富集。富集可以通过共沉淀等方法实现, 即在溶液中加入沉淀剂, 通过控制溶液的酸度, 使得目标元素与另外一种元素一起析出。	[26]
水系重砂样	移取水系重砂样的等份小样至 Savillex 容器中蒸干, 为避免空气污染, 可在标准通风橱中的半封闭式电热板上进行操作。蒸干后样品用 10 mol/L HCl 溶液 1 mL 溶解。	[27]

Cu 同位素样品在测试过程中容易受到基质效应、浓度效应和酸碱效应等影响, 有研究显示, Na 可以形成 $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ 基团, 对 ^{63}Cu 产生干扰, 导致样品 Cu 同位素偏轻^[28]。而为了避免浓度效应的干扰, 则可以通过公式 $\delta^{65}\text{Cu}=1000 \times f \times (R-1)/(R+f)$ 模拟计算出浓度不匹配时真实的 Cu 同位素的组成, 即对其进行在线校正^[29]。此外, 由于 Cu 元素在 HNO_3 条件下不易形成络合物, 为保证样品和标样酸度的一致性, 当测定 Cu 同位素时一般选用 HNO_3 做为基质进样^[30]。基于此, 国内外专家学者对 MARECHAL et al^[23] 提出的 AGMP-1 阴离子交换树脂分离 Cu 元素流程不断地进行改善和优化。ARCHER et al^[31] 通过降低树脂床的容积、减少样品量等措施, 使得全流程用酸约 17 mL, 降低了酸的用量。BORROK et al^[32] 将淋洗的 HCl 浓度由 7 mol/L 改变为 10 mol/L,

以便更好地洗脱基质元素, 之后将淋洗液改变为 5 mol/L 以便淋洗出 Cu。经过研究人员不断完善和优化, 多数的 Cu 同位素化学前处理的分离纯化步骤, 见图 1^[11, 23-24]。

对于装柱过程而言, 需采用长度 4.3 cm, 内径 0.69 cm 的石英柱, 树脂在使用前需在水中浸泡约 10 次, 倾去浮层, 柱内填充 AGMP-1 阴离子交换树脂, 树脂床容积为 1.6 mL。而后采用 0.5 mol/L HNO_3 溶液 7 mL 和 2 mL H_2O_2 交替洗柱 3 次, 然后用 7 mol/L HCl 溶液和 0.001% (体积分数, 下同) H_2O_2 溶液 6 mL 平衡; 在淋吸过程中, 样品通过柱后, 基体元素首先被 7 mol/L HCl 溶液和 10 mL 的 0.001% H_2O_2 溶液洗出, 紧接着是 Cu^{2+} 被 20 mL 同样的溶液洗出, 从而为后续进行 MC-ICP-MS 分析奠定基础^[33]。

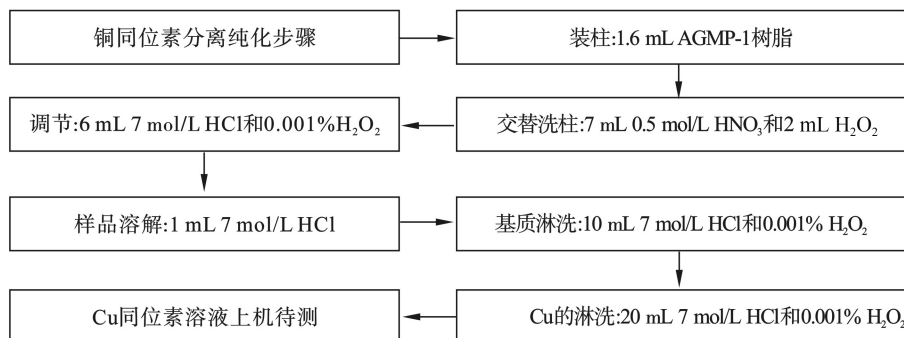


图 1 Cu 同位素分离纯化步骤

1.3 Cu 同位素的标准物质与 MC-ICP-MS 分析技术

随着新一代多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 的应用, 逐渐实现了 Cu 同位素的高精度测试, 使得针对 Cu 同位素的分析误差缩小到 0.04‰^[34]。MC-ICP-MS 在同位素的测量方面具有很多优势, 诸如测试速度快, 分析灵敏度高, 可同时测量多种同位素样品, 并且可以获得较好的质谱峰型^[35]。然而, 利用 MC-ICP-MS 测定 Cu 同位素时, 也会存在“质量歧视效应”, 一般采用双稀释剂法 (double spike technique)^[36], 样品-标准-样品交叉法 (standard-sample-bracketing, SSB)^[37] 和内标法 (element-doped bracketing technique) 进行仪器的质量校正^[38]。有研究表明, 仪器的质量歧视效应程度会受到稀释剂中 Zn/Cu 比值的影响, 通过设置 100 ~ 600 μg/L 不等的浓度梯度, 控制好 Cu/Zn 为 1 至 10 的不同比例, 可以很好地保证测试结果精确^[34]。侯可军等^[39] 利用 Neptune 型多接收等离子质谱 (MC-ICP-MS), 采用 Cu、Zn 互为内标的方法对仪器的质量歧视进行了校正, 对基质效应和测试方法的重现性进行了检验, 建立了高精度的 Cu、Zn 同位素测试技术, 在 5 个月内对实验室标准 IMRCu 和 IMRZn 进行了测量, 结果分别为 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}=(0.34\pm 0.08)\text{‰}$ (2SD, $n=32$); $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMCZn}}=(-9.64\pm 0.05)\text{‰}$ (2SD, $n=26$); $\delta^{67}\text{Zn}_{\text{JMCZn}}=(-14.37\pm 0.16)\text{‰}$ (2SD, $n=26$); $\delta^{68}\text{Zn}_{\text{JMCZn}}=(-19.01\pm 0.08)\text{‰}$ (2SD, $n=26$), 分析精度达到国际同类实验室先进水平。

对于 Cu 标准溶液的选取, 一般选用美国国家标准局的 NIST SRM 976 Cu 作为标准样品, 其中 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}=0.4456\pm 0.0004$ ^[40]。近些年来, 随着 Cu 同位素的测试手段更加成熟, 使用量更加扩大, Cu 同位素标准样品已十分匮乏。基于 NIST SRM 976 Cu 已经停产, 各实验室根据自身情况选择合适的替代标样, 并得到其相对国际认可标样的转换值, 使测试数据有统一的基准点。目前, 唐索寒等^[41] 利用 Fe、Cu、Zn 元素浓度标准溶液作为备选标准溶液, 研制出了 Fe、Cu、Zn 3 个同位素的标准溶液 (CAGS-Fe、CAGS-Cu 和 CAGS-Zn), 用于多接收器等离子体质谱测定的 Fe、Cu、Zn 同位素。值得一提的是, HOU et al^[42] 首次以 Ga 作内标, 选用线性回归法 (即线性回归内标法) 来测定 Cu 同位素, 准确给出了 NIST SRM 3114 中 Cu 同位素的组

成, 即 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}=0.4470\pm 0.0013$, 并得到了其相对原有标样 NIST SRM 976 的转换值 $0.18\pm 0.04\text{‰}$, 为 Cu 同位素比值的确定提供了新的标准。

2 Cu 同位素与多元同位素在环境科学领域中的应用

当前, 评价和研究重金属污染状况的方法有很多, 如内梅罗综合指数法、地累计指数法、多元统计分析法和计算机成图法等^[43]。传统的源解析方法主要还是对重金属元素含量及各化学形态进行统计学的分析和评价, 难以对污染贡献率做出定量评价, 并且需要大量的采样数据作为支撑。而多元同位素源解析技术作为单一同位素源解析技术的方法补充, 能够更加准确的辨识和区分污染端元的组成, 节省了大量人力物力, 示踪技术相对成熟, 示踪结果准确全面, 且在两个端元同位素比值相似的情况下, 能够准确确定污染源头和贡献率。

2.1 Cu 同位素的应用与源解析

Cu 作为一种重要的经济商品, 其开采、加工和使用, 无论是作为金属 (合金、电线、管道、屋顶等) 还是化合物 (杀菌剂), 都会对环境产生重大影响。过量的 Cu 会影响植物的生长与蚯蚓、细菌、真菌的生物多样性, 并直接影响土壤中的 C、N 循环^[44]。MARTIN et al^[45] 通过研究赞比亚基特韦 Cu 冶炼厂附近和远离冶炼厂的土壤、松林中 Cu 的含量和同位素组成, 结果显示, 距离该冶炼厂附近区域土壤中的 $\delta^{65}\text{Cu}$ ($-0.75\text{‰} \sim -0.45\text{‰}$) 数值变化与该区域表层土样中的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化值 ($-0.44\text{‰} \sim -0.40\text{‰}$) 相似, 且位置靠近冶炼厂的树木年轮的同位素组成 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化数值 ($-0.88\text{‰} \sim -0.31\text{‰}$) 均向轻 Cu 方向富集, 进而推断出该冶炼厂的存在对于周边亚热带土壤的组成和植被生长产生了一定的污染影响。SONG et al^[46] 利用 Cu 同位素对于亚洲最大的斑岩 Cu 矿—德兴 Cu 矿附近的一条受采矿业影响的水域中 Cu 污染物来源进行源解析。通过测定黄铜矿中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化值 ($-0.15\text{‰} \sim 1.65\text{‰}$) 和黄铁矿中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化值 ($-4\text{‰} \sim 11.9\text{‰}$), 揭示了尾矿中的黄铁矿是污染水域中 Cu 同位素值升高的矿物来源。SILLEROVA et al^[47] 选取了挪威东北部靠近俄罗斯边境的土壤、地衣和 PM_{10} 等环境样品来研究当地 Cu 的污染状况。其中, 环境样本显示了大量 $\delta^{65}\text{Cu}$ ($0.06\pm 0.06\text{‰} \sim 3.94\pm 0.3\text{‰}$) 值超过了在

熔炉中进料和废渣所确定的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的范围 ($1.67\pm 0.04\text{‰} \sim 1.68\pm 0.15\text{‰}$)。这些数据表明了在于熔炼活动和自然基岩的有关端元数值基础上,在使用稳定同位素进行追踪 Cu 时,生物化学的重要过程(如微生物 Cu 的吸收和有机络合等化学作用)会产生同位素的分馏现象,在进行源解析分析时应该加以区分和量化。由此可见,Cu 同位素正逐渐发展成为一种强有力的研究工具被广泛应用。

2.2 多元重金属同位素技术与源解析

不同重金属同位素由于其形态特征、理化性质和赋存状况等特点,具有特殊的“指纹特性”。但是,由于其同位素分馏效应和不同来源间的混合作

用会增加稳定同位素示踪的不确定性。单一物质的同位素组成往往具有多解性,通过单一元素或方法很难准确、全面的揭示环境重金属污染物来源及其复杂的迁移转化过程^[48]。因此,联合应用多元重金属同位素源解析技术,并结合其他有效的污染评价手段,可为揭示环境中重金属污染来源提供新的思路。目前,以 Cu 为主的多元同位素源解析技术被广泛应用于采矿业污染源,工业输出源,土壤沉积物和大气气溶胶污染源解析等领域,且随着 Zn、Pb 等同位素分析技术的成熟发展,使得 Cu-Zn 或 Cu-Zn-Pb 联用进行多元重金属源解析成为可能。Cu 同位素与其他同位素联用在环境科学领域的应用,见表 2。

表 2 多元同位素研究进展

同位素种类	重要发现	参考文献
Cu-Zn	通过研究欧洲中部的积雪和冰霜中样品中可溶性和非可溶性颗粒物中的 $\delta^{65}\text{Cu}$ ($-0.17\text{‰} \sim -0.07\text{‰}$)与 $\delta^{66}\text{Zn}$ ($-0.2\text{‰} \sim -0.09\text{‰}$)的水平与竖直方向上的变化差异,得出工业排放源是其污染来源的重要方面。	[49]
Cu-Zn	用Zn和Cu稳定同位素判定采自美国华盛顿宾州湖沉积物中重金属污染的来源,研究表明自从20世纪80年代冶炼厂关闭后,城市污染源成为该地区Zn和Cu的主要污染源,轮胎磨损是Zn的一个潜在来源。	[50]
Cu-Zn	用Cu和Zn同位素比率对污染土壤进行源解析,利用结果中所显示的表层土壤中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的变化值($-0.15\text{‰} \sim 0.44\text{‰}$)和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化值($-0.03\text{‰} \sim 0.43\text{‰}$)与所选定的精炼厂不同种类废弃物(污泥、尾矿、废弃和粉尘等)与2种猪粪便的同位素比值进行比对,以此找出确切的污染源。	[18]
Cu-Zn-Pb	通过Pb、Zn和Cu同位素联用,对2013~2015年间在巴西圣保罗收集的57个气溶胶源样和113个气溶胶样品中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 和 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ 的比值分析,成功区分开了来自工业源,汽车尾气源和水泥来源的气溶胶对于大气污染贡献的差别。	[21]
Sr-Pb	采用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和Pb同位素比值作为地下水污染监测的示踪剂,确定垃圾填埋场附近地下水来源(未受污染的地下水、海水和垃圾填埋场的渗滤液)所占的比例,从而确定地下水受污染的程度。	[51]
Sr-Pb	选取了位于以色列的Timna峡谷,揭示了Sr和Pb的同位素联用解开Cu、Mn元素在沉淀-宿主-矿化过程中所涉及物质起源的复杂过程。	[52]
Pb-Sr-Nd	通过研究法国斯特拉斯堡树皮样品所指示的大气污染,结果表明,同一采样点的气溶胶与树皮样品有相似的同位素组成,说明了工业源和其他人为排放源对该区域大气环境的影响。	[53]

ARAÚJO et al^[54]采用 Cu、Zn 稳定同位素的分析方法,对卢瓦尔河口沉积物的金属污染演化进行了研究。相关的元素地球化学数据显示,自 20 世纪 90 年代工业时期达到顶峰以来,Cu、Zn 的金属浓度有所增加,随后流入河口的金属污染输入量有所减少。据 Zn 同位素组成表明,从陆源物质中提取的 Zn 与城市人为源之间存在二元混合过程,而 Cu 同位素的数据表明,土壤和岩石中的风化硅酸盐颗粒是唯一主导该区域 Cu 的天然来源。该项研究为识别近海岸沉积物 Cu、Zn 的来源提供了有益参考。除此之外,MIHALJEVIC et al^[9]采用 Cu-Pb 同位素针对位于 Kombat(纳米比亚)一处封闭的 Cu-Pb-(Zn)-Ag 矿附近不同距离的尾矿库的 8 个

土壤剖面(淋溶土、黑钙土)中 Cu、Pb 的动力学进行了研究。尽管尾砂对研究剖面的污染程度不同,但 2 种土壤类型在金属行为和同位素分布上都表现出一定的特征趋势。Cu 同位素指纹显示,土壤中 Cu 元素的来源受到尾矿和基质页岩两个端元影响,而 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的数值则说明采矿、冶金以及汽油的使用是该区域 Pb 污染的重要来源。研究也发现,地表环境中生物物种的存在,溶液胶体的移动以及淋溶过程中在次生矿物上生成的部分沉淀物,对于土壤剖面中 Cu、Pb 的同位素组成产生了重要影响。

目前,除了涉及 Cu 的多元同位素技术发展外,诸如 Sr-Pb 和 Pb-Sr-Nd 等体系也被广泛采用^[51-53]。

Sr 元素因其广布于地质岩层、矿床海洋和山泉水体之中,具有独特的地球化学特性和自然本底性,因此将 Sr 作为辅助溯源的同位素备用金属,与非金属元素和金属元素联用,可被应用于探究地质地貌演变、火山喷发与盆地河湖变迁等环境领域。加之 Pb 同位素作为一种典型人为源释放到环境的重要污染重金属元素, Sr-Pb 联用将很好揭示人为源与自然源的输出影响。

3 结论与展望

通过论述 Cu 重金属同位素源解析的示踪原理,阐述其相关理论与应用实例的研究进展,并列举了 Cu 与几种典型的多元重金属同位素源解析研究的应用实例,凸显了 Cu 同位素在环境科学领域的重要作用与突出地位。随着对于重金属同位素源解析领域的深入研究,此项技术手段具有良好的发展前景和研究价值,不仅可解决仅从污染物浓度和种类判定来源的不确定性,更为其污染物在时空分布,迁移转化和溯源追踪方面提供强大的技术支持。目前, Cu 同位素作为一种解析污染源的重要手段,已经逐渐运用到地球化学、生物、矿床成因和古环境等研究领域中,同时,随着多元同位素技术发展的日趋成熟,与 Cu 同位素联合约束,共同示踪,为重金属污染源解析开辟新的途径。然而,尽管 Cu 同位素源解析技术近几年发展迅猛,依旧存在下列问题,急待研究与改善。

1) 上机测试前 Cu 同位素样品的分离纯化步骤需要加大重视,在实际淋洗过程中,从复杂的环境样品中将 Cu 分离出来仍面临不少困难。有报道指出,在利用 AGMP-1 树脂单柱分离 Cu 时, Cu 和 Co 几乎同时淋洗,难以有效分开,且在含 Co 高的部分硅酸盐样品中, Cu 淋洗液需要经过 2 次柱分离 Co, 且该树脂能够产生微弱分馏,处理次数越多,分馏现象变化越严重,其分离 Cu 元素的前处理技术仍然有待改进^[55]。

2) Cu 同位素分馏机理方面,有学者研究表明,在处理需要测量 Cu 同位素组成的土壤样品时,干法灰化流程会造成土壤样品中 Cu 同位素的分馏,其分馏尺度和方向与样品性质和灰化温度有关,从而导致 Cu 挥发丢失,影响实验测试结果^[56]。

3) 主流研究一般采用 ERM-AE633、ERM-AE647、GSB Cu 和 NISTSRM 3114 等几个新的 Cu

同位素标准物质,由于 Cu 同位素的国际标准物质 NISTSRM 976 已经停产,因此,继续开发新的 Cu 同位素标准物质与研究完善已有的仪器质量校正的方法变得极为迫切^[57]。

4) 多元重金属同位素源解析技术仍有局限性,想要获得更加精确的源解析分析结果,需要在样品预处理,实验室清洁、设备仪器条件和相关同位素样品数据库的建立等方面进行优化和提高,同时也应积极开拓其他非传统稳定同位素与源解析方法,为政府及环保部门追踪重金属污染来源和解决环境污染事件的仲裁提供重要科学依据与技术支持。

参考文献

- [1] 苏鹏, 陆达伟, 杨学志, 等. 非传统稳定同位素在大气颗粒物溯源中的应用[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(10): 1163–1170.
- [2] 蒲雅丽, 涂耀仁, 游镇烽, 等. Pb-Zn 同位素在沉积物重金属污染源解析方面的应用: 综述与展望[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 581–590.
- [3] 夏莹. 岩浆演化过程中 Fe 同位素分馏机制及实验制约岩浆—热液间 Cu 同位素分馏[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [4] BOHDAN K, ADELA Š, VOJTECH E, et al. Variability of the copper isotopic composition in soil and grass affected by mining and smelting in Tsumeb, Namibia[J]. Chemical Geology, 2018, 493: 121–135.
- [5] LI S Z, ZHU X K, WU L H, et al. Cu isotopic compositions in *Elsholtzia splendens*: Influence of soil condition and growth period on Cu isotopic fractionation in plant tissue[J]. Chemical Geology, 2016, 444: 49–58.
- [6] YEONGMIN K, INSUNG L, SODNOM O, et al. Cu and S isotopic signatures of the Erdenetiin Ovoo porphyry Cu-Mo deposit, northern Mongolia: Implications for their origin and mineral exploration[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 104: 656–669.
- [7] VANCE D, MATTHEWS A, ANDREW K, et al. The behaviour of Cu and Zn isotopes during soil development: Controls on the dissolved load of rivers[J]. Chemical Geology, 2016, 445: 36–53.
- [8] 范飞鹏, 肖惠良, 陈乐柱, 等. 粤东新寮铜多金属矿区钻孔深部矿体铜同位素研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 420–429.
- [9] MARTIN M, RAFAEL B, VOJTECH E, et al. Tracing the metal dynamics in semi-arid soils near mine tailings using stable Cu and Pb isotopes[J]. Chemical Geology, 2019, 515: 61–67.
- [10] 刘耘. 非传统稳定同位素分馏理论及计算[J]. 地学前缘, 2015, 22(5): 1–28.
- [11] 王泽洲, 刘盛遨, 李丹丹, 等. 铜同位素地球化学及研究新进展[J]. 地学前缘, 2015, 22(5): 72–83.
- [12] POKROVSKY O S, VIERS J, EMNOVA E E, et al. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic

- microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(7): 1742 – 1757.
- [13] RYAN B M, KIRBY J K, DEGRYSE F, et al. Copper Isotope Fractionation during Equilibration with Natural and Synthetic Ligands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8620 – 8626.
- [14] LI D D, LIU S A, LI S G. Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: Experimental approach and applications[J]. *Chemical Geology*, 2015, 396: 74 – 82.
- [15] NAVARRETE J U, BORROK D M, VIVEROS M, et al. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 784 – 799.
- [16] LIU S A, TENG F Z, LI S, et al. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: insights from saprolite profiles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 146: 59 – 75.
- [17] 吕逸文. Cu 和 Zn 在大陆风化过程中的同位素分馏以及 Cu-Zn 同位素在古环境研究中的应用[D].北京: 中国地质大学, 2018.
- [18] FEKIAKOVA Z, CORNU S, PICHAT S. Tracing contamination sources in soils with Cu and Zn isotopic ratios[J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 517: 96 – 105.
- [19] BIGALKE M, WEYER S, WILCKE W, et al. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 3119 – 3134.
- [20] LI W Q, JACKSON S E, PEARSON N J, et al. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258: 38 – 49.
- [21] SOUTO-OLIVEIRA C E, BABINSKI M, ARAUJO D F, et al. Multi-isotope approach of Pb, Cu and Zn in urban aerosols and anthropogenic sources improves tracing of the atmospheric pollutant sources in megacities[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 198: 427 – 437.
- [22] SOUTO-OLIVEIRA C E, BABINSKI M, ARAUJO D F, et al. Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 626: 1350 – 1366.
- [23] MARECHAL C N, TELOUK P, ALBAREDE F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1-4): 251 – 273.
- [24] 王家松, 彭丽娜. 铜同位素样品化学前处理方法的研究进展[A]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(11): 1383 – 1388.
- [25] 葛军, 陈衍景, 邵宏翔. 铜同位素地球化学研究及其在矿床学应用的评述和讨论[J]. *地质与勘探*, 2004(3): 5 – 10.
- [26] BERMIN J, VANCE D, ARCHER C, et al. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater[J]. *Chemical Geology*, 2006, 226: 280 – 297.
- [27] BORROK D M, NIMICK D A, WANTY R B, et al. Isotopic variation of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 329 – 344.
- [28] EILER J M, GRAHAM C, VALLEY J M. SIMS analysis of oxygen isotopes: Matrix effects in complex minerals and glasses[J]. *Chemical Geology*, 1997, 138(3/4): 221 – 224.
- [29] ZHU X, GUO Y, WILLIAMS R, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200(1/2): 47 – 62.
- [30] LIU S A, LI D D, LI S G, et al. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICPMS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 122 – 13.
- [31] ARCHER C, VANCE D. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19: 656 – 665.
- [32] BORROK D M, WANTY R B, RIDLEY W I, et al. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement[J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(3): 400 – 414.
- [33] DONG S F, GONZALEZ R O, HARRISON M R, et al. Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM10 in London, United Kingdom[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 165: 88 – 98.
- [34] CHEN J B, LOUVAT P, GAILLARDET J, et al. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2009, 259: 120 – 130.
- [35] TAKANO S, TANIMIZU M, HIRATA T, et al. Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediamine triacetic acid chelating resin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 84(7): 33 – 41.
- [36] 谭德灿, 朱建明, 李社红, 等. 同位素双稀释剂法的原理与应用: 应用部分[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2017, 36(6): 948 – 954.
- [37] CHEN J B, GAILLARDET J, LOUVAT P. Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6494 – 6501.
- [38] VANCE D, ARCHER C, BERMIN J, et al. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274(1/2): 204 – 213.
- [39] 侯可军, 李延河, 田有荣, 等. MC-ICP-MS 高精度 Cu、Zn 同位素测试技术[J]. *矿床地质*, 2008, 27(6): 774 – 781.
- [40] SHIELDS W R, GOLDICH S S, GAMER E L, et al. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70(2): 479 – 491.
- [41] 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 等. 用于多接收器等离子体质谱测定的铁铜锌同位素标准溶液研制[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(2):

- 127 – 133.
- [42] HOU Q H, ZHOU L, GAO S, et al. Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NIST SRM 3114 Cu standard and geological samples by MC-ICPMS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(1): 280 – 287.
- [43] 于瑞莲, 胡恭任. 土壤中重金属污染源解析研究进展[J]. 有色金属, 2008, 60(4): 158 – 165.
- [44] OUSTRIERE N, MARCHAND L, GALLAND W. Influence of biochars, compost and iron grit, alone and in combination, on copper solubility and phytotoxicity in a Cu-contaminated soil from a wood preservation site[J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 566: 816 – 825.
- [45] MARTIN M, ALICE J, VOJTECH E, et al. Copper isotopic record in soils and tree rings near a copper smelter, Copperbelt, Zambia[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 621(4): 9 – 17.
- [46] SONG S M, MATHUR R, RUIZ J, et al. Fingerprinting two metal contaminants in streams with Cu isotopes near the Dexing Mine, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 677 – 685.
- [47] SILLEROVA H, CHRASTNY V, MARTINA V, et al. Stable isotope tracing of Ni and Cu pollution in North-East Norway: Potentials and drawbacks[J]. *Environment Pollution*, 2017, 228: 149 – 157.
- [48] 温冰. 湖南锡矿山水环境中镉来源及迁移转化的多元同位素解析[D]. 武汉: 中国地质大学, 2017.
- [49] MARTIN N, ADELA S, VLADISLAY C, et al. Cu-Zn isotope constraints on the provenance of air pollution in Central Europe: Using soluble and insoluble particles in snow and rime[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218(11): 1135 – 1146.
- [50] THAPALIA A, BORROK D M, VANMETRE P C, et al. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an urban lake[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1544 – 1550.
- [51] SISGSL D I, BICKFORD M E, ORRELL S E. The use of strontium and lead isotopes to identify sources of water beneath the Fresh Kills landfill, Staten Island, New York, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(4): 493 – 500.
- [52] YEHUDIT H, MIRYAMBAR M, ALAN M, et al. Tracing the sources of sedimentary Cu and Mn ores in the Cambrian Timna Formation, Israel using Pb and Sr isotopes[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 178: 67 – 82.
- [53] GUEGUEN F, STILLE P, GEAGEA M L, et al. Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring-Part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 641 – 647.
- [54] ARAUJO D F, PONZEVEIRA E, BRIANT N, et al. Assessment of the metal contamination evolution in the Loire estuary using Cu and Zn stable isotopes and geochemical data in sediments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 143: 12 – 23.
- [55] 马信江, 梁细荣, 涂相林, 等. AGMP-1M 阴离子分离 Cu, Fe, Zn 及其在 Fe 同位素测定上的应用[J]. *地球化学*, 2009, 38(5): 480 – 486.
- [56] 张兴超, 刘超, 黄艺, 等. 干法灰化处理对含有机质土壤样品铜同位素测量的影响[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 347 – 355.
- [57] 王倩, 侯清华, 张婷, 等. 铜同位素测定方法研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(3): 497 – 506.