

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016062804

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.

PU Yali, TU Yao-jen, YOU Zhenfeng, et al. Pb-Zn isotopic tracing technique in sediments: Review and propectives[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 581-590.

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*

蒲雅丽¹ 涂耀仁^{2**} 游镇烽³ 段艳平² 曹双双¹

(1. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海, 200234; 2. 上海师范大学城市发展研究院, 上海, 200234;
3. 成功大学地球动力系统研究中心, 中国台南, 701)

摘 要 沉积物重金属污染防治的关键在于识别其污染源, 采用 Pb、Zn 同位素的双金属源解析手段是对水系沉积物重金属进行源解析的最佳手段之一. 本文系统地阐述了 Pb、Zn 同位素的示踪机理、分析方法以及 Pb、Zn 同位素在沉积物重金属污染溯源中的应用, 以此分析双金属同位素源解析方法的优缺点及具体运用在沉积物重金属污染研究中的可行性, 并针对以往研究中的不足和问题, 提出同位素源解析的研究趋势与未来展望, 对沉积物的重金属污染防治工作具有重大意义.

关键词 沉积物, 源解析, 重金属污染, Pb 同位素, Zn 同位素.

Pb-Zn isotopic tracing technique in sediments: Review and propectives

PU Yali¹ TU Yao-jen^{2**} YOU Zhenfeng³ DUAN Yanping² CAO Shuangshuang¹

(1. College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai, 200234, China;
2. Institute of Urban Study, Shanghai Normal University, Shanghai, 200234, China;
3. Earth Dynamic System Research Center, Cheng-Kung University, Tainan, 701, China)

Abstract: The key for preventing heavy metal contamination of sediments is to identify their pollution sources. One of the best ways for heavy metal source apportionment of the sediments in the river system is to use Pb and Zn isotopes. This study elaborates the isotopic tracing mechanism, analytical method of Pb and Zn isotopes, and their applications in identifying the source of heavy metals in sediment. The strength and weakness of source apportionment technique in bimetal isotopes and their feasibility in sediment were discussed systematically. This review demonstrated the recent progress in applications of using metal isotopic technique to identify the pollution sources. The results and discussions indicated the great potential on preventing heavy metal contamination by using Pb-Zn isotopes.

Keywords: sediment, source apportionment, heavy metal contamination, Pb isotope, Zn isotope.

Pb 和 Zn 是最为常见与工业活动密切相关的重金属元素. 随着工业的快速发展, 越来越多的 Pb 和 Zn 排入水体, 导致河流乃至地下水受到污染, 进而对整个生态系统造成严重威胁. 沉积物中重金属组成

2016 年 6 月 28 日收稿 (Received: June 28, 2016).

* 上海师范大学科研项目 (SK201614, SK201615, A0132-16-002057), 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题 (PCRRF16013), 上海市自然科学基金 (17ZR1420700) 和国家自然科学基金 (41601514) 资助.

Supported by Shanghai Normal University (SK201614, SK201615, A0132-16-002057), State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Foundation (PCRRF16013), Shanghai Natural Science Foundation (17ZR1420700), and National Natural Science Foundation of China (41601514).

** 通讯联系人, Tel: +86-13661920584, E-mail: yjtu@shnu.edu.cn

Corresponding author, Tel: +86-13661920584, E-mail: yjtu@shnu.edu.cn

复杂多样,仅靠总浓度的测定无法充分判定其整体污染状况及污染来源,因此,针对沉积物重金属污染防治,了解污染物来源是防止污染的最根本措施,必须借助更高的科研手段,进行准确地污染物源解析。

针对目前的研究现状,本文选取 Pb 和 Zn 同位素为论述对象,阐述 Pb 和 Zn 同位素的研究背景、分析测试方法和示踪环境污染方面的应用,利用双金属同位素源解析技术对沉积物中重金属进行源解析,不仅可深入解读特定污染源中的同位素特定组成,更为环境污染事件的仲裁提供极为关键的证据。

1 重金属污染物源解析方法

污染物源解析是一种对污染物来源进行定性或定量研究的方法^[1]。只判断出主要的污染物来源类型的定性研究,称为源识别^[2];而不仅判断出主要的污染源类型,还要利用数学分析手段定量计算各类排放源的贡献大小的定量研究,称为源解析^[3]。

目前用来判断沉积物重金属污染源的常用方法有多元统计分析法、计算机成图法以及同位素示踪法。多元统计分析方法是运用数理统计的方法观测信息中物质间的相互关系来产生源成分谱或产生暗示重要排放源类型的因子,以确定数据分布中的共同模型,这一理论方法已被广泛应用于沉积物、水体、灰尘中重金属溯源^[4-7]。计算机成图法是应用 GIS 技术,以计算机来绘制污染元素及相关控制因素的等值线来分析异常空间分布与污染源的关系,包括元素形态分析法、剖面分析法及空间分布法^[8-9]。同位素示踪技术是近年来研究的热点,逐渐运用到环境监测和生命科学领域。金属稳定同位素技术发展迅速,具有受后期地质地球化学作用影响小、易测定等优点,Zn、Pb、Cu、Cd 和 Hg 等稳定同位素已成为追踪人为重金属污染的重要鉴别指标,为环境污染来源的解析提供了新的途径^[10-15]。此外还有许多常用源解析方法,如化学质量平衡法、混合法、放射性核素示踪技术、源清单^[16-18]等。表 1 综合对比了各方法优缺点。

表 1 主要源解析方法优缺点比较

Table 1 Comparison of strength and weakness in source apportionment techniques

源解析方法 Source apportionment techniques	说明 Explanation	优点 Strengths	局限 Weaknesses
化学质量平衡法	应用最为广泛的受体模型,利用环境污染样品的化学成分构建线性方程,对不同来源的污染物贡献进行评价。	①仅需分析一个样品即可得到结果;②可以对其他方法的适用性进行检验。	①无法区别统一排放源中不同成分;②此模型假设条件过于理想化;③无法得到每一个污染源的贡献率。
多元统计分析方法	主要包括主成分分析(PCA)、聚类分析、因子分析(FA)、相关分析、富集因子分析、多元线性回归法(MLR)等。	①对排放源的判定相对比较客观;②能利用除浓度以外的一些参数解决次生或易变化物质的来源;③并不需要准确的源成分谱数据。	①方法不是对具体数值进行分析而是对偏差进行处理,易产生偏差;②需要采集足够多数量的样品;③鉴别因子数有限(5-8个)。
混合法	将成熟的单一方法混合,用以更加全面细致的进行数据分析,(如 FA/CMB)、多元统计方法内部相互结合(如 FA/MLR、PCA/MLR)。	取长补短相互弥补,对于参数的分析更加精准,优势扩大,混合法比单一法更有效。	①不能对沉积物重金属多源体系进行有效辨析,难以对污染贡献做出定量评价;②数据处理量大,采样数量多。
计算机成图法	应用 GIS 技术分析异常空间分布与污染源的关系,常用多元统计分析方法、地统计学软件 GS 相结合。	使源的解析结果空间化,反映出污染源在空间的变化规律。	①不能对沉积物重金属多源体系进行有效辨析,难以对污染贡献做出定量评价;②需大面积取样,工作量相对较大。
同位素示踪法	利用稳定同位素的化学性质,来判断重金属的迁移行为。	精确度高,需要样品数量较少,计算简单,具有较高的辨别能力,能够较好的表示重金属的迁移行为和污染贡献度。	实验仪器和条件要求高,实验室清洁程度要求较高,样品预处理花费大,需要收集各个排放源样品的相关同位素特征值。
放射性核素示踪技术	通过研究放射性核素的空间分布状态,分析出待测物中放射性核素的分布情况。	灵敏度高、操作简便、合乎生理条件,可解决其他方法不能解决的难题、准确定位。	标记化合物来源少、技术操作要求高、轻元素的同位素效应、放射效应。
源清单	即排放清单,是对各类污染源进行详细分析调查后,根据型污染源排放因子和活动水平估算污染物排放量,建立污染源排放清单数据库。	能够找出重点污染源及其对空气、土壤和水环境质量的相对影响,可为政府及环保部门提供重要调查依据。	排放清单会存在不完整性,排放因子复杂且计算过程复杂,分析结果存在较大的不确定性。

由表 1 可知,传统的源解析方法主要还是对重金属元素全量及各化学形态进行统计学分析和评价,难以对污染贡献做出定量评价,且需要大量的采样数据.由于中国多数河流重金属污染多元化程度加剧,对人体及生物圈的危害也日益加重,单纯研究重金属污染物形态、种类及空间分布已无法满足治污需求,人们迫切需要厘定重金属污染来源及各污染源贡献率,采用稳定同位素示踪技术可有效解决这一难题.本文所描述的 Pb 和 Zn 多元同位素示踪技术不仅可深入解读流域特定污染源中的同位素特定组成,还能在遭遇两个端元的单一同位素比值相似的情况下(即同一河流中有两间工厂都使用来源相同的 Zn 材料)准确判析污染物来源及贡献率,弥补标志元素地球化学研究的不足,为环境污染来源的解析提供了新的途径.

2 沉积物重金属 Pb 同位素示踪概述

2.1 Pb 同位素示踪原理

同位素示踪方法是利用各污染源所释放污染物中同位素比值的差异来对污染物的来源及程度进行定量区分.在众多同位素中,Pb 同位素示踪技术应用最为广泛,技术相对成熟.地质体中有 4 种铅稳定同位素: ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb ,后 3 种为 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 衰变的终产物,称为放射成因稳定同位素,而 ^{204}Pb 的半衰期为 $1.4\times 10^{17}\text{a}$,远大于地球年龄($4.6\times 10^9\text{a}$),且目前仍未发现其放射母体,所以可认为是非放射性成因稳定同位素.铅的来源不同其同位素组成也不同,随着同位素示踪技术的发展,逐步将环境物质的铅同位素组成、铅同位素混合模型、铅同位素构造环境信息和源区参数计算结果进行协作,可强有力地示踪环境物质来源和迁移规律.

2.2 Pb 同位素分析方法

Pb 同位素基本不受物理-化学过程的影响,在地质活动和工业过程中也基本不发生分馏,其组成稳定,常被用作“地球化学良好指示剂”^[19].沉积物样品通过柱状收集器收集后需要进行样品的消解和纯化分离,随后进行质谱测定.前处理过程的细致与否决定着最后测定结果的准确性.目前主要采用美国环境保护机构 EPA3050B 标准对沉积物样品进行前处理,此方法包括样品的消解和分离提纯.Yoo 等^[20]在进行矿区周边沉积物 Pb 同位素测定时将干燥后的样品溶于 5 mL 混合酸,175 °C 高温下消解 3 次直至消解完全,干燥后进行酸溶解.在利用 MC-ICP-MS 测量时为校正同重元素 ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 的干扰沿用了 Weiss^[21]的方法,向样品中注入 NIST997 Tl 溶液进行校正的同时,也使用目前已建立的成熟新型技术手段^[22-23],同时测定 ^{200}Hg 和 ^{202}Hg ,通过假设自然丰度来计算 ^{204}Hg ($^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg} = 0.2298$),然后从总计数 $m/z = 204$ ($^{204}\text{Hg} + ^{204}\text{Pb}$) 中减去 ^{204}Hg ;Legalley 等^[24]为测定 Pb 同位素对街道沉积物样品进行酸消解后剩余 500 ng Pb 利用 AG1-X8 离子交换树脂和高纯度 HBr 和 HNO_3 对 Pb 进行分离和纯化;Grezi 等^[25]对固态土壤样品进行混合酸萃取 ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ - $1.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$),离心蒸发后进行多次浓缩、超纯酸溶解,以确保浓缩实现最大化,最后通过离子交换树脂,使得 Pb 溶液纯化.此外,内标准用于校正分析过程中仪器所发生的偏转,美国国家标准与技术研究院(NIST)的标准品测定则用来更正仪器测定时 Pb 同位素的分馏^[26].

目前沉积物中主要铅源有自然来源铅和人为来源铅,初始利用 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 单一比值研究无法分辨人为来源中汽车尾气和工业排放两种铅源,随着研究的深入,现多采用 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 等 4 种铅同位素比值数据进行综合讨论^[7].由于 ^{204}Pb 的含量低,在测定过程中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的比值容易偏离真实值,很难全面反应各介质中铅的变化趋势^[27].因此,以往学者在分析铅同位素组成变化趋势时多考虑用测试精度高的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 进行研究. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 测量的标准偏差相对较小,且具有不易发生矿物学变化的特性,常被用于识别人为铅源.表 2 为近几年各地沉积物研究中相关铅同位素比值数据对比^[28-38],将数据与背景数据相比对即可找到铅污染的来源.由表 2 可知,Hitoshi 等^[28]在研究指出,中国城市大气中 Pb 污染主要来源于人为活动,包括燃煤、工业排放和含铅汽油燃烧等,其中 Pb 同位素 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值分别为 1.06—1.08, 1.14—1.22 和 1.14—1.18.人为铅源的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 通常较低 (< 1.2),而地球化学背景铅源 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 则相对较高(约 1.2)^[29-31],燃煤中的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值(2.12—2.14,均值为 2.1298)高于其它端元铅,因此,结合 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 便可以很好地区分燃煤和其他来源铅.当然各地区由于汽油、

工厂种类不尽相同,在进行实际铅污染源解析时,需要建立相关污染端元识别库,以便更好的辨析污染源,尽早解决铅污染问题.

2.3 Pb 同位素在沉积物重金属示踪中的应用

沉积物污染源的铅同位素示踪技术在中国起步较晚,近年来国内利用此示踪技术进行沉积物重金属污染研究的人不在少数.He 等^[13]结合多元统计分析方法,以 $^{208}\text{Pb}/(^{206}\text{Pb}+^{207}\text{Pb})$ 对 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 作图,对厦门西港近岸沉积物重金属污染进行源解析,结果显示沉积柱中重金属元素主要有3大来源:交通和工业活动、自然源、工业和生活污水排放,贡献率分别是72.8%、12.2%和10.9%,厦门西港近岸海域中铅污染主要受交通和工业活动、工业和生活污水排放的影响.Jiang 等^[39]运用顺序提取法和Pb同位素分析对湘江沉积物重金属进行污染评估.发现人为源中主要的4种输入单元可交换铅、碳酸盐、Fe-Mn氧化物和有机组分所占比例分别为91.5%、61.1%、57.4%和55.5%. Han 等^[14]利用 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 对三峡水库1条干流和3条支流沉积物中Pb的来源和分布规律进行分析,结果表明干流中Fe-Mn氧化物为主要铅源,随后用 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 值对 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 值, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 值对Pb量绘制曲线,发现煤燃烧为最主要人为铅源,平均贡献率为61.1%.

综上可知,Pb同位素示踪技术为探析污染源头的重要手段,同位素源解析技术近年来更以其判断精准、辨别能力高与计算便捷等优势成为重金属污染源示踪的热门新途径.然而,仅靠单一同位素进行源解析早已无法解决目前多数河流沉积物中重金属污染物复杂多样,污染源中排出物质元素组成相似的难题.为防止重金属迁移对人体的进一步伤害以及源头控制的混乱,采用双金属同位素源解析的方法便成为当前的最佳选择.Zn同位素作为新的地球化学示踪剂,是Pb同位素的重要补充,具有较好的研究价值和应用前景.

表2 近年来沉积物重金属Pb同位素示踪研究中相关比值对比

Table 2 Comparison of relative ratio of Pb isotopic tracers in sediment in recent studies

研究对象 Research objects	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	参考文献 References
燃煤	—	1.06—1.08	2.12—2.14	[28]
工业排放	—	1.14—1.22	—	[28]
含铅汽油燃烧	—	1.14—1.18	—	[28]
地球化学背景	—	约 1.2	—	[29-31]
上海地区				
长江河口潮间带样品	0.842—0.846	—	2.092—2.100	[32]
汽车尾气(含铅)	0.896—0.906	—	2.187—2.201	[33]
汽车尾气(无铅)	0.868—0.878	—	2.118—2.130	[33]
粉煤灰	0.858—0.862	—	2.110—2.112	[33]
煤	0.850—0.870	—	2.103—2.139	[34]
上海PM _{2.5}	0.833—0.893	—	2.104—2.122	[35]
长江下游悬浮物	—	1.168—1.184	2.087—2.113	[36]
长江沉积物	0.842—0.846	—	2.085—2.093	[37]
黄河入海口湿地表层沉积物	0.9143—0.9148	1.173—1.181	2.161—2.168	[38]

3 沉积物重金属 Zn 同位素示踪概述

3.1 Zn 同位素示踪原理及表示方法

沉积物中Zn除自然含锌岩石风化作用输入^[40]外,人为活动的输入如汽车废气和轮胎磨损^[41-42]、污水污泥^[43]、猪粪便倾倒^[44]、雨水径流^[43]以及工业排放^[45-46]等也可造成沉积物Zn浓度偏高.20世纪90年代,多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的开发和使用,使得自然样品中的Zn同位素组成可精准测量^[47],也使得Zn同位素作为非传统稳定同位素在组成测定和环境锌示踪中得到快速发展.Zn有5种稳定同位素: ^{64}Zn (48.6%)、 ^{66}Zn (27.9%)、 ^{67}Zn (4.1%)、 ^{68}Zn (18.8%)以及 ^{70}Zn (0.6%),自然界中 ^{64}Zn 最为丰富(48.6%),在进行Zn稳定同位素组分分析中通常采用 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$,锌同位素组成一般使用相对值测量法,用 δ 值表示,即样品同位素比值相对于标准物质同位

素比值的千分差, 目前常用的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 计算方法为^[47]:

$$\delta^{66}\text{Zn} = [({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{样品}} / ({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{标准}} - 1] \times 1000\text{‰}$$

不同类型样品中 Zn 同位素的分馏数据受地区环境等因素的影响会有很大差异, 具体汇总如表 3 所示^[41-45, 48-56]. 如表 3 所示, 前人总结的这些常见的人为锌的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值, 使得锌可以更好的运用于示踪不同人为锌源, 为以后的研究奠定了基础. 不同类型检测样品中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 存在明显差异, 这与其周边环境的关系是密不可分的. 在进行特定河流沉积物源解析中, 需要密切注意污染端元分布, 工厂、码头的排污和船只运输带来的锌污染不容小觑, 通过对沉积物采样分析及数据处理, 可得到相应 $\delta^{66}\text{Zn}$, 与此同时, 整合污染端元数据建立相应数据库, 在 Pb 同位素源解析背景下可更加准确判定污染源出处.

表 3 不同类型检测样品中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值
Table 3 $\delta^{66}\text{Zn}$ values in various samples

样品类型 Sample types	$\delta^{66}\text{Zn}/\text{‰}$	样品类型 Sample types	$\delta^{66}\text{Zn}/\text{‰}$
实验室标准品 ^[48]	-9.15 — 0.17	城市气溶胶 ^[49]	0 — 0.3
锌金属粉末(热蒸馏纯化) ^[48]	0.09 — 0.19	污水处理厂排出污水 ^[43]	-0.03 — 0.08
锌金属炮弹(经电化学纯化) ^[48]	0.22	瑞士河沉积物 ^[52]	0.15 — 0.75
镀锌钢材 ^[48]	0.12 — 0.58	欧洲黄土 ^[51]	0.30 — 0.38
自然背景值 ^[56]	0.31 — 0.47	巴黎市区雨水 ^[43]	0.18 — 0.20
屋顶径流 ^[43]	-0.02 — -0.07	中国台湾二仁溪河水 ^[45]	-0.73 — 1.77
地表径流 ^[54]	0.10	Pb-Zn 精炼厂 ^[50]	-0.63 — + 0.58
猪粪便 ^[44]	0.21 — 0.24	冶炼厂废气 ^[55]	-0.67 — 0.21
汽车尾气排放 ^[42]	-0.09 — 0.33	冶炼厂污泥 ^[55]	-0.44 — +0.43
橡胶轮胎 ^[41]	-0.10 — +0.14	冶炼厂矿渣 ^[55]	-0.09 — 1.49
镀锌铁皮 ^[53]	0.12 — 0.31	垃圾焚烧废气 ^[52]	0.01 — 0.25

3.2 Zn 同位素分析方法

Zn 同位素属于重金属稳定同位素, 其测定方法有别于其他同位素. 目前对于沉积物 Zn 同位素的分析测定主要使用 MC-ICP-MS. 主要测定的步骤包括样品的消解、纯化分离和质谱测定. 由于 Zn 同位素分馏小, 对于样品预处理具有较高的要求, 尤其是分离纯化过程, 必须确保在处理中 Zn 同位素不被污染. 目前沉积物样品主要利用 HNO_3 进行消解, 早期 Maréchal 等^[57] 尝试使用阴离子交换树脂(AG MP-1) 同时分离 Cu、Fe 和 Zn, 但是 Cu 会过早的洗脱出来, 使用酸量过大. 后人对此技术进行了改进, 避免了 Cu 过早洗脱且减少了酸的使用量以降低流程空白^[11, 58]. 祁昌实等^[59] 为改善海洋沉积物中 Fe 和 Zn 同位素分离纯化过程中所产生的二次分馏、络合等现象, 采用 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 常压消解, 经脱盐后, 转化为氯化物形式并经离子交换柱分离纯化后再进行 Fe 和 Zn 同位素比值测定. 该前处理方法可以快捷地实现海洋沉积物的消解、有机质的去除和海盐脱离, 结合相关测试流程, 可获得较高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分析精度; 由于洗脱体积与树脂体积和柱直径有关^[60], Mathur 等^[61-62] 研究表明随着基体中 Fe/Cu 比值增加, Cu 会更早的洗脱出来, 这可能是由于树脂负荷过高或者反应不完全所导致, 由此 Zhu 等^[63] 采用聚丙烯层析柱, 按照不同比例设计为五层树脂和试剂, 调整酸浓度、柱尺寸、树脂体积以及基体以完善 Cu-Zn 同位素分析技术. 结果表明使用含 1.6 mL AG MP-1 树脂, 柱内直径为 0.8 cm, 在 1 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中进行消解且不使用 H_2O_2 这一流程可以大大降低操作时间和化学品使用量.

3.3 Zn 同位素在沉积物重金属示踪中的应用

由于 Zn 在低温无机化学反应和生物反应中反应快速, Zn 同位素多被用作生物地球化学和生物反应的示踪剂^[64-65]. 同时也有许多实验致力于研究 Zn 同位素对人为污染源的示踪^[66-67]. 近 5 年来, 有关 Zn 同位素源解析方面的研究略显不足, 但这一技术手段仍然具有较优良的研究和发展前景, 是双金属同位素源解析中的重要补充. Thapalia 等^[41-42] 在之前研究的基础上测定并计算穿越美国的 8 条河流或水库的 Zn 浓度以及 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值, 以 Zn 浓度和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值在自然和城市二者间建立混合模型, 结果表明由于土地利用历史不同, 城市内河流中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值表明其主要 Zn 污染来源于车辆交通方面(轮胎磨损和尾气排放).

Tu 等^[45]将 Zn 同位素分馏用于台湾二仁溪的源解析鉴定,结果显示上游 $\delta^{66}\text{Zn}(\text{‰})$ 的值几乎维持在 0 上下,显示二仁溪上游没有受到人为活动的污染;下游部分则明显有 Zn 同位素分馏的现象,源解析结果表明除了风化作用外,电镀业与金属表面处理业为最主要的贡献源.李焕等^[15]对塞纳河锌同位素研究表明,锌在颗粒物含量低的河流中具有可保存性,河流内部的生物吸收、颗粒物吸附等生物地球化学过程导致的同位素分馏并未对整个塞纳河流域锌同位素组成变化产生重要影响.

通过对上述文献的整理可以清楚的发现,Zn 同位素在地球化学、生物、海洋、大气、沉积物等领域均具有较好的发展前景和应用价值.目前 Zn 同位素可初步鉴别不同行业、不同程序,甚至生物作用所产生的异常同位素分馏情形,随着对其应用能力的深入研究,将会成为追踪环境中污染来源的又一大利器.因此,以 Pb 和 Zn 同位素为主的多元同位素应用于河流沉积物重金属污染源解析中不仅迎合当前研究的热点,更对河流污染防治具有重大意义.

4 多元同位素源解析技术优缺点

同位素源解析技术是目前污染物溯源中的研究热点之一.传统源解析方法如多元统计分析中的一些主成分分析、因子分析等手段虽然可以通过相应分析结果进行排放源的判定,但较大数量的数据分析才能保证结果的准确,耗时耗力,且多数只能定性判定污染元素来源;化学质量平衡法虽然仅对一个受体样品的分析就可以得到结果,避免大量的样品采集,但模型过于理想化,也无法计算出每个污染源的贡献率;计算机成图法虽然与 GIS 技术相结合,进行空间分析,但也仅仅是对沉积物中重金属元素全量及各化学形态进行统计学分析和质量评价,不能对沉积物重金属多源体系进行有效辨析.与这些方法相对比,同位素源解析技术的优势便可显而易见,其示踪技术相对成熟,机理明确,精确度较高,所需采样数量较少,节省了大量人力物力,数据分析简单,对污染源具有较高的辨别能力,能更有效的表示重金属的迁移行为和污染贡献度,除此之外,目前应用的多元同位素源解析技术更是对采用单一同位素示踪的良好补充,解决在不同污染端元同位素组成相似情况下难以区别污染源的难题,使得结果更加精确,辨识能力更强.

多元同位素示踪技术逐渐成为一项研究的热点,其示踪结果准确全面,越来越多的中外学者将这一技术视为源解析的有效手段之一.Fekiacova 等^[44]用 Cu 和 Zn 同位素比率对污染土壤进行源解析,结果显示表层土壤中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 为 -0.15‰ — 0.44‰ , $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 -0.03‰ — 0.43‰ ,用此实验结果与所选定的精炼厂不同种类废弃物(污泥、尾矿、废弃、粉尘等)与两种猪粪便的同位素比值进行比对,以此找出确切的污染源;Shiel 等^[68]综合利用 Zn、Cd 和 Pb 同位素对加拿大地区 Zn-Pb 冶炼厂附近土壤和冶炼厂各种废弃物进行分析,利用 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 和 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 数值比对发现样品中的 Zn 与初始材料分馏没有明显关系,而 Cd 则与工厂排放的浓烟和废水的分馏有关,Pb 同位素指示出样品中的 Pb 可能来源于矿石;Thapalia 等^[41]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锌和铜的主要污染源,轮胎磨损是锌的一个潜在来源.所以,多种同位素示踪技术的联用已经成为当代土壤、沉积物以及其他自然样本中重金属污染溯源研究的重要趋势.

当然,目前同位素源解析技术仍有很多局限性,亟待解决和优化.常用的 Pb 同位素技术相对成熟,对其研究较多,但对作为补充的其他非传统同位素如 Zn、Cu 和 Cd 等同位素的研究却稍显不足,样品的预处理、分馏等技术还需进一步优化.再者,其实验仪器和条件要求高,检测费用相对较高,一次性设备费用投入大,且对实验室清洁程度要求较高,样品预处理花费大.要想达到较快较准的源解析结果,需要收集各个排放源样品的相关同位素特征值,建立排放源样本相关同位素数据库,以用于日后示踪结果的比对.笔者认为,重金属污染端元数据库的建立固然艰巨,但却具有重大实际意义.随着国家对污染企业督查力度的加剧,这项研究无疑将为政府及环保部门提供了重要科学依据,更为环境污染事件的仲裁提供极为关键的证据.

5 展望

沉积物重金属污染往往受到多重污染源的影响,快速有效的识别污染源是当今污染防治的研究热

点.同位素示踪技术在识别重金属污染源中发挥着不可替代的作用,应用越来越广泛.Pb 同位素示踪相对成熟,在生物地球化学、生物、环境污染物示踪中均取得较好研究成果.Zn 同位素作为重要补充,弥补了单一同位素源解析的不足,使示踪结果更加准确可靠.科学技术的高速发展,越来越多精密的分析仪器应运而生,大大推动了同位素源解析技术的发展应用,因此,此技术手段具有较好的发展前景和研究价值.运用多元同位素源解析技术鉴定城市河流沉积物重金属的污染来源,不仅解决传统仅从重金属污染种类及浓度特征判定污染来源的不确定性,更为城市河流沉积物重金属的污染时空分布情形和来源解析提供有力的技术支撑.尽管研究的内容属于重金属污染控制的前沿领域,但采取的研究方法和技术路线具有广泛的实践和理论基础.近 10 年来在相关领域的实践应用中均取得了很好的效果,充分体现了该技术应用于河流沉积物重金属污染源解析中的先进性和可行性.

虽然在沉积物重金属污染同位素源解析技术的研究上取得了较多成果,但仍然存在不足之处.通过以下几点,对今后研究工作提出展望:

(1)单一同位素示踪技术存在分析结果多解性和模糊性的缺点,应积极开拓其他非传统稳定同位素,将多元同位素源解析技术应用于重金属污染源示踪中,使得分析结果更加严谨、准确;同时,寻找更加适宜的前处理技术,减少误差和人为环境的干扰.

(2)沉积物重金属种类复杂多样,应采用多手段、多方法综合研究,例如将多元统计分析方法的定性分析与同位素示踪技术的定量分析相结合,同位素示踪技术与 GIS 技术相结合等,取长补短,提高污染源解析的准确度.

(3)需要建立适合我国国情的污染端元数据库以及企业污染排放清单.由于污染源具有区域性的特征,不同地区相同污染源其同位素组成也可能不同,因此各地区应积极开展相关研究,以汇总整合出完整的污染端元数据库,政府应监督各企业单位完善排放清单,为日后污染治理奠定基础.

参考文献 (References)

- [1] WEI Y M, LI Y, GUO B L. Study on the trace of contamination for vegetal food [M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [2] 张长波,骆永明,吴龙华. 土壤污染源解析方法及其应用研究进展[J]. 土壤,2007,39(2):190-195.
ZHANG C B, LUO Y M, WU L H. Methods for source apportionment of soil pollutants and their advances in application to soil environmental research [J]. Soil, 2007, 39(2):190-195 (in Chinese).
- [3] SIMEONOV V, EINAX J, TSAKOVSKI S, et al. Multivariate statistical assessment of polluted soils [J]. Central European Science Journals, 2005, 3(1):1-9.
- [4] ZHOU J, MA D S, PAN J Y, et al. Application of multivariate statistical approach to identify heavy metal sources in sediment and waters: A case study in Yangzhong, China [J]. Environmental Geology, 2008, 54(2):373-380.
- [5] YALCIN M G, ILHAN S. Multivariate analyses to determine the origin of potentially harmful heavy metals from Kizkalesi coast (Mersin), Turkey Bull [J]. Environment Contamination and Toxicology, 2008, 81(1):57-68.
- [6] ALKARKHI A, AHMAD A, ISMAIL N. Multivariate analysis of heavy metals concentrations in river estuary [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 143(1-3):179-186.
- [7] 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.
YU R L, HU G R. Research progress in sources identification of soil heavy metal pollution [J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(4):158-165 (in Chinese).
- [8] IMPERATOM, ADAMO P, NAIMO D, et al. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy) [J]. Environmental Pollution, 2003, 124(2):247-256.
- [9] LEE C S L, LI X D, SHI W Z. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics [J]. Science of the Total Environment, 2006, 356(1-3):45-61.
- [10] 李培中,段小丽,程红光,等. 铅稳定同位素在环境源解析中的应用 [J]. 环境科学与技术,2013,36(5):63-67.
LI P Z, DUAN X L, CHENG H G, et al. Application of lead isotope to identification of environmental source [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(5):63-67 (in Chinese).
- [11] CHEN J B, GAILLARDET J, LOUVAT P, et al. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(14):4060-4076.
- [12] SONKE J E, SCHAFFER J, CHMELEFF J, et al. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two

- major European heavy metal refineries[J]. *Chemical Geology*, 2010, 279(3):90-100.
- [13] 何海星, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 厦门西港近岸沉积物重金属污染历史及源解析[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 1045-1051.
HE H X, YU R L, HU G R, et al. Pollution history and source of heavy metals in coastal sediments from Xiamen Western Bay[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(4):1045-1051 (in Chinese).
- [14] HAN L F, GAO B, WEI X, et al. The characteristic of Pb isotopic compositions in different chemical fractions in sediments from Three Gorges Reservoir, China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206:627-635.
- [15] 李焕, 陈玖斌, 蔡虹明. 河流重金属污染源同位素示踪研究进展: 以法国塞纳河锌同位素研究为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(6):941-949.
LI H, CHEN J B, CAI H M. Using isotope to trace sources of the heavy metal contaminations of the river: For example the zinc isotope of the Seine River[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 33(6): 941-947 (in Chinese).
- [16] OGURA I, GAMO M, MASUNAGA S, et al. Quantitative identification of sources of dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments by a factor analysis model and a chemical mass balance model combined with Monte Carlo techniques[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(2):277-285.
- [17] 白兵. 基于 GIS 和多元变量模型的洞庭湖沉积物中重金属的空间风险评价和来源解[D]. 长沙, 湖南大学, 2013.
BAI B. Spatial risk assessment and integrated source apportionment of heavy metal in sediment from Dongting Lake based on GIS and multivariate models[D]. Changsha: Hunan University, 2013 (in Chinese).
- [18] 王菲, 方凤满. 源解析模型在中国大气颗粒物重金属来源分析中的应用研究[J]. *石家庄学院学报*, 2015, 17(3):95-99.
WANG F, FANG F M. A study on application of source apportionment model in China's atmospheric particles heavy metals[J]. *Journal of Shijiazhuang University*, 2015, 17(3):95-99 (in Chinese).
- [19] BOLLHOFFER A, ROSMAN K J R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(11):1727-1740.
- [20] YOO E J, LEE J A, PARK J S, et al. Tracing lead pollution sources in abandoned mine areas using stable Pb isotope ratios[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2014, 186(2):781-789.
- [21] WEISS D J, KOBER B, DOLGOPOLOVA A, et al. Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 232(3):205-215.
- [22] ZURBRICK C M, GALLON C, FLEGAL A R. A new method for stable lead isotope extraction from seawater[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 800 (800C):29-35.
- [23] ODIGIE K O, COHEN A S, SWARZENSKI P W, et al. Using lead isotopes and trace element records from two contrasting Lake Tanganyika sediment cores to assess watershed-Lake exchange[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51:184-190.
- [24] LEGALLEY E, WIDOM E, KREKELER M P S, et al. Chemical and lead isotope constraints on sources of metal pollution in street sediment and lichens in southwest Ohio[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 32(32):195-203.
- [25] GREZZI G, AYUSO R A, VIVO B D, et al. Lead isotopes in soils and groundwaters as tracers of the impact of human activities on the surface environment: The Domizio-Flegreo Littoral (Italy) case study[J]. *Fuel & Energy Abstracts*, 2011, 109 (1): 51-58.
- [26] KRISTENSEN L J, TAAAYLOR M P, ODIGIE K O, et al. Lead isotopic compositions of ash sourced from Australian bushfires[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 190(7):159-165.
- [27] STURGES W T, BARRIE L A. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions [J]. *Nature*, 1987, 329(6135):144-146.
- [28] HITOSHI M, ATSUSHI T, TOSHIHLRO F. Regional characteristic of sulfur and lead at several Chinese urban sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 1064-1071.
- [29] MONNA F, OTHMAN D B, LUCK J M. Lead isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): Constraints on the origin(s) and flux(es) of metals[J]. *Science of the Total Environment*, 1995, 166(166):19-34.
- [30] MONNA F, HAMER K, LEVEQUE J, et al. Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harzpr ovince (Lower Saxony, Germany)[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, 68(3):201-210.
- [31] KOMAREK M, ETTLER V, CHRASTNY V, et al. Lead isotopes in environmental sciences: A review[J]. *Environment International*, 2008, 34(4):562-577.
- [32] ZHANG W G, FENG H, CHANG J N, et al. Lead (Pb) isotopes as a tracer of Pb origin in Yangtze River intertidal zone[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(3-4):257-263.
- [33] TAN M G, ZHANG G L, LI X L, et al. Comprehensive study of lead pollution in Shanghai by multiple techniques[J]. *Analytical*

- Chemistry, 2006, 78(23):8044-8050.
- [34] CHEN J M, TAN M G, LI Y L, et al. A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(7):1245-1253.
- [35] CHEN J M, TAN M G, LI Y L, et al. Characteristics of trace elements and lead isotope ratios in PM_{2.5} from four sites in Shanghai[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1-3):36-43.
- [36] 王成, 夏学齐, 张义, 等. 利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(11):4251-4256.
- WANG C, XIA X C, ZHANG Y, et al. Quantifying the influence of different matrices on Pb accumulation in the soil from Nanjing and suspended matter from the lower of the Yangtze River with Pb isotope technique[J]. Environmental Science, 2014, 35(11):4251-4256 (in Chinese).
- [37] CHOI M S, YI H I, YANG S Y, et al. Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios[J]. Marine Chemistry, 2007, 107(2):255-274.
- [38] 张俊, 刘季花, 张辉, 等. 黄河入海口湿地底质重金属污染的 Pb 同位素示踪[J]. 海洋科学进展, 2014, 32(4):491-499.
- ZHANG J, LIU J H, ZHANG H, et al. Pollutions from heavy metal in the surface sediments in the Wetland region of the Yellow River estuary: Lead isotopic tracer[J]. Advances in Marine Science, 2014, 32(4):491-499 (in Chinese).
- [39] JIANG B F, SUN W L. Assessment of heavy metal pollution in sediments from Xiangjiang River (China) using sequential extraction and lead isotope analysis[J]. Journal of Central South University, 2014, 21(6):2349-2358.
- [40] PRIBIL M J, GRAY J E, METRE P C V, et al. Tracing anthropogenic contamination in a lake sediment core using Hg, Pb, and Zn isotopic compositions[C]. Geological Society of America, 2010.
- [41] THAPALIA A, BORROK D M, VAN METRE 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.
- [42] THAPALIA A, BORROK D M, VAN METRE P C, et al. Zinc isotopic signatures in eight lake sediment cores from across the United States [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(1):132-140.
- [43] CHEN J B, GAILLARDET J, LOUVAT P. Zinc isotope in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination[J]. Environment Science & Technology, 2008, 42(17):6494-6501.
- [44] FEKIACOVA Z, CORNU S, PICHAT S. Tracing contamination sources in soils with Cu and Zn isotopic ratios[J]. Science of the Total Environment, 2015, 517C:96-105.
- [45] TU Y J, YOU C F, KUO T Y, et al. Zinc isotopic composition in industrial wastewaters and its application as a pollution indicator in Erjen River[C]. Isotope Research in Ecogeochemistry International Symposium. Vienna, Austria, 2012.
- [46] RESONGLES E, CASIOT C, FREYDIER R, et al. Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France[J]. Science of the Total Environment, 2014, 481(1):509-521.
- [47] ALBAREDE F, TELOUK P, Blichert-Toft J. et al. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(12):2725-2744.
- [48] ROSMAN K J R. A survey of the isotopic and elemental abundances of zinc[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1972, 36(7):801-819.
- [49] LUCK J M, BEN O D, ALBAREDE F, et al. Pb, Zn and Cu isotopic variations and trace elements in rain.[C]. In Armannsson H (ed) Geochemistry of the Earth's surface. Balkema, Rotterdam 1999:199-202.
- [50] MATTIELLI N, YAO M, GUESSAN N, et al. Isotopic study of two biolimiting metals (Zn and Cu) in industrial aerosols[J]. Geophysical Research Abstracts, 2005, 7:10030.
- [51] CHAPMAN J B, MASON T F D, WEISS D J, et al. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials[J]. Geostandards Geoanalytical Research, 2010, 30(1):5-16.
- [52] CLOQUET C, CARIGNAN J, LEHMANN M F, et al. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences; A review[J]. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2008, 390(2):451-463.
- [53] JOHN S G, PARK J G, ZHANG Z, et al. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc[J]. Chemical Geology, 2007, 245(1-2):61-69.
- [54] VIERS J, OLIVA P, NONELL A, et al. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil - plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. Chemical Geology, 2007, 239(1-2):124-137.

- [55] BIGALKE M, WEYER S, KOBZA J, et al. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23):6801-6813.
- [56] YIN N H, SIVRY Y, BENEDETTI M F, et al. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn - Pb metallurgical industries: A mini review[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 64(4):128-135.
- [57] MARÉCHAL 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.
- [58] SOSSI P A, HALVERSON G P, NEBEL O, et al. Combined separation of Cu, Fe and Zn from rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope determination[J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2014, 39(2):129-149.
- [59] 祁昌实, 朱祥坤, 戴民汉, 等. 海洋沉积物的铁和锌同位素测定[J]. *地球化学*, 2012, 41(3):197-206.
QI C S, ZHU X K, DAI M H, et al. High-precision measurements of Fe and Zn isotopic ratios in marine sediments[J]. *Geochimica*, 2012, 41(3):197-206 (in Chinese).
- [60] 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(3-4):400-414.
- [61] MATHUR R, RUIZ J, TITTLE S, et al. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22):5233-5246.
- [62] MATHUR R, TITTLE S, BARRA F, et al. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 102(1):1-6.
- [63] ZHU Z Y, JIANG S Y, YANG T, et al. Improvements in Cu - Zn isotope analysis with MC-ICP-MS: A revisit of chemical purification, mass spectrometry measurement and mechanism of Cu/Zn mass bias decoupling effect[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 393:34-40.
- [64] WEISS D J, MASON T F D, ZHAN F J, et al. Isotopic discrimination of Zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 2005, 165(3):703-710.
- [65] PICHAT S, DOUCHET C, ALBAREDE F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210(1-2):167-178.
- [66] MATTHIES R, SINCLAIR S A, BLOWES D W. The Zinc stable isotope signature of waste rock drainage in the Canadian perma-frost region [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 48:53-57.
- [67] ZHAO Y, VANCE D, ABOUCHAMI W, et al. Biogeochemical cycling of zinc and its isotopes in the Southern Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125(2):653-672.
- [68] SHIEL A E, WEIS D, ORIANI K J. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(11):2357-2368.