

• 研究报告 •

铅锌冶炼厂周边土壤铅源的铅同位素示踪

于凯¹ 李旭祥^{1*} 支泽林² 王海波¹ 郑刘孙¹

(1. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院 陕西 西安 710049;

2. 陕西省锅炉压力容器检验所 陕西 西安 710048)

摘 要: 以某铅锌冶炼厂周边土壤为研究对象, 通过对其原料及周边土壤中铅含量的检测, 结果显示: 该冶炼厂周边土壤铅质量比在 22.73 mg/kg ~ 126.51 mg/kg 之间, 平均值为 42.68 mg/kg, 是当地土壤铅背景值的 1.85 倍。采用铅质量比空间分布分析和同位素混合模型计算分析了冶炼厂周边土壤中铅的可能来源, 分析表明: 土壤铅质量比的空间分布及铅同位素比值与冶炼厂的焦化原料煤相近, 焦化原料煤对周边土壤铅污染贡献最大。

关键词: 铅同位素; 铅源; 铅锌冶炼厂; 土壤

中图分类号: X833; X142

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)02-0017-05

Study of the Lead Source in the Surrounding Soil of the Lead-zinc Smelters by Isotope Tracing

YU Kai¹ , LI Xu-xiang^{1*} , ZHI Ze-lin² , WANG Hai-bo¹ , ZHENG Liu-sun¹

(1. School of Human Settlement and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shanxi 710049, China; 2. Shanxi Boiler and Pressure Vessel Supervisory Institute, Xi'an, Shanxi 710048, China)

Abstract: Taken the soil samples nearby a lead-zinc smelter as the research object, the lead content of the lead-zinc ore, the metallurgical coal and the nearby soil were detected. It was concluded that lead content in the soil surrounding the lead-zinc smelter varied from 22.73 mg/kg to 126.51 mg/kg, and the average content was 42.68 mg/kg which was higher by a factor of 1.85 than the local soil background level. Meanwhile the possible contamination sources were analyzed by means of the spatial variability analysis and the lead isotope mixed model formula. It was concluded that the spatial distribution of soil heavy metal nearby the lead-zinc smelter and the lead isotope rates were close to the metallurgical coal and so that the metallurgical coal was the largest contribution to the soil pollution.

Key words: Lead isotope; Lead source; Lead-zinc smelter; Soils

土壤是自然环境系统中物质和能量交换的枢纽, 是发展农业、工业以及城市现代化建设的物质基础, 当物质与能量不断由周围环境向土壤输入时, 会引起土壤存在状态和自身特征的变化。采矿与冶炼、工业与交通排放、废弃物堆放、农药与化肥使用等人类活动的强烈影响, 使得土壤重金属污染日益严重^[1]。了解污染场地土壤污染物来源是污染场地健康风险评价及风险管理的基础, 是有效地控制土壤污染、保障环境安全和农业^[2]可持续发展的重要前提。因此, 污染场地污染物来源的识别和解析越来越受到研究者的关注^[3-4]。铅同位素

研究方法在地球化学和同位素地质年代学中的应用已经相当成熟, 近年来也逐渐在环境科学中得到应用^[5]。传统的铅浓度测量虽然可以知道铅的潜在变化, 但经常无法准确判断出污染源。铅同位素很好地弥补了这个不足^[6]。

收稿日期: 2013-11-21; 修订日期: 2014-03-07

基金项目: 环保公益性行业科研专项基金资助项目 (201109053)

作者简介: 于凯 (1990—), 女, 山东德州人, 在读研究生, 主要从事土壤铅污染方面的研究。

* 通讯作者: 李旭祥 E-mail: xxli@mail.xjtu.edu.cn

铅有4种稳定同位素: ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 。后3种同位素均具有放射性,分别是 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 的衰变产物。铅同位素因质量数大,相对质量差小,几乎不产生同位素分馏,其比值基本不受形成后所处地球化学环境的影响。在环境污染研究方面,常常利用铅同位素这种特殊的“指纹”特征来示踪铅污染来源。在环境中,铅同位素反映出背景值和人为混合的影响。如果每个铅污染源都有其独特的铅同位素组成,则该混合过程可以量化,例如淡水湖^[7]、沉积物^[8]和土壤^[9]。冶炼过程中的矿石都来自于其他地方,与当地土壤中的铅同位素差别较大。今以某铅锌冶炼厂周边土壤为研究对象,采用铅同位素研究方法分析其可能来源,为土壤铅污染诊断和表征体系建立提供资料。

1 试验方法

1.1 样品采集

以某铅锌冶炼厂周边为研究区域。研究区域见图1,根据其地理位置和地形特征,在铅锌冶炼厂正东(E)、东偏东南(EES)、东南(ES)、南偏东南(SES)、正西(W)、西北(WN)、北偏西北(NWN)、正北(N)、北偏东北(NEN)、东北(EN)和东偏东北(EEN)等11个方向,距离500 m、1 000 m、1 500 m、2 000 m各布设4个采样点,在冶炼厂南偏西南(SWS)方向距离500 m布设1个采样点,西南(WS)方向距离1 000 m、1 500 m、2 000 m布设3个采样点,西偏西南(WWS)方向距离500 m、1 500 m布设2个采样点,西偏西北(WWN)方向距离500 m、1 000 m、2 000 m布设3个采样点,共布设53个采样点。采样点远离耕地和居民区,采样深度0 cm~20 cm。

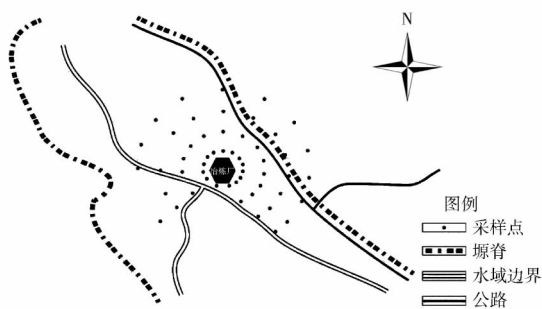


图1 研究区域示意

Fig. 1 Schematic diagram of study area

1.2 样品前处理和铅同位素组成分析

采集的土壤样品在室内自然风干,用木质小锤敲碎后,依次过20目、100目、200目尼龙筛,分别采用“四分法”制备。

铅同位素样品前处理:第1步样品溶解。称取样品100 mg置于Teflon坩埚(溶样弹)中;用一两滴高纯水润湿样品,然后依次加入1.8 mL二次浓硝酸(经过2次蒸馏纯化的硝酸)和1.8 mL二次浓氢氟酸(经过2次蒸馏纯化的氢氟酸);将Teflon坩埚置于钢套中,拧紧后置于烘箱中于 $(190 \pm 5)^\circ\text{C}$ 加热48 h以上;等待溶样弹冷却,开盖后置于电热板上 (115°C) 蒸干,加入约6 mol/L盐酸溶液1 mL~2 mL,蒸干;加入1 mL 1 mol/L氢溴酸溶液,转入离心管,离心15 min左右(3 000 r/min),然后取出离心管静置,上清液待上树脂柱分离。第2步样品分离。分别用约6 mol/L盐酸溶液和超纯水依次清洗阴离子交换柱2次,加入1 mol/L氢溴酸溶液改变离子交换柱里的酸环境;抽取离心管里的上清液加入离子交换柱中,用1 mol/L氢溴酸溶液清洗离子交换柱内壁并洗去溶液中的其他金属离子和杂质;待离子交换柱中不再有溶液滴下,加入6 mol/L盐酸溶液,同时收集淋出液;收集的Pb液在电热板上于 120°C 蒸干(全干),加入二次浓硝酸蒸干,以去除残留的氢溴酸溶液,加入2%硝酸溶液后移入样管,上机检测。

以电感耦合等离子体质谱仪(Inductively coupled plasma mass spectrometry)检测样品的铅同位素组成。仪器标准样品(NBS 981)的分析结果为: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.932$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.485$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.685$ 。利用铅同位素国际标准样品进行数据质量控制,保证数据准确可靠。

2 结果与讨论

2.1 土壤中铅的质量比水平和同位素组成

对土壤、背景和可能的污染源样品进行相同前处理并在同样的ICP-MS工作条件下,测得铅的质量比和铅同位素比值,结果见表1。土壤中铅质量比较高值主要分布在东南和西北方向,平均值为42.68 mg/kg,是当地土壤铅背景值的1.85倍,表明土壤中铅含量已受到人为干扰。土壤样品 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的极差系数分别为2.63%、0.426%、4.58%。

表 1 样品铅同位素组成
Table 1 Lead isotopic composition of the samples

样品		土壤	背景	焦化原料煤	矿石原材料
采样点数 n / 个		53	6	1	1
$w(\text{Pb}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	范围	22.73 ~ 126.51	19.82 ~ 28.55		
	平均值	42.68	23.12		
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	范围	37.859 4 ~ 38.868 8	38.747 7 ~ 38.992 7		
	平均值	38.370 7	38.878 1	37.973 1	38.939 2
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	范围	15.593 6 ~ 15.660 2	15.655 1 ~ 15.672 8		
	平均值	15.623 7	15.664 0	15.587 8	15.750 9
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	范围	17.794 4 ~ 18.629 7	18.595 2 ~ 18.826 5		
	平均值	18.222 9	18.721 8	17.870 1	18.400 6

2.2 土壤中铅的空间分布

运用嵌入地理信息系统软件 ArcGIS 中的 Kriging 插值方法,参与估值的样点数为 53,最大搜索半径为元素相应的变程,通过各拟合参数的比较和 Cross Validation 交叉验证,选择合适的 Kriging 插值模型,得到了研究区域的土壤重金属铅的空间分布(见图 2)。由交叉验证结果可知,标准均方根误差为 0.881 3,均方根误差为 16.157 5,平均标准误差为 19.224 9,均方根误差和平均标准误差比较接近,说明插值可靠。由图 2 可见,土壤重金属铅污染分布从污染源到周围呈辐射状,污染源附近受影响较严重,说明冶炼厂是该区域主要的污染源。

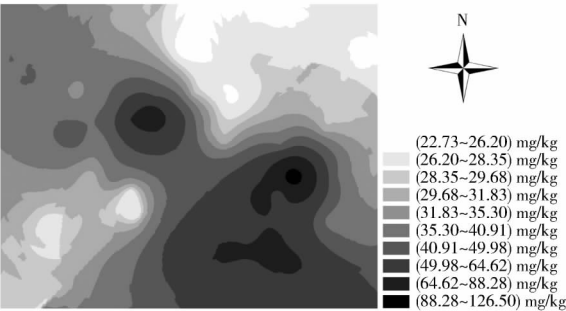


图 2 土壤中铅质量比的空间分布
Fig.2 Spatial distribution of lead content in soil

根据 2012 年 1 月—2013 年 3 月测得该地区的气象数据资料,制作风向频率玫瑰图,表明该区主导风向是东南风。结合图 2 土壤铅的空间分布,说明受风向的影响,冶炼厂东南、西北 2 个方向土壤的铅浓度较高。

2.3 铅同位素示踪

2.3.1 铅同位素组成分布

将土壤样品铅同位素比值归一化处理(3 项之

和为 1),得出 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在总和中的占比范围为 0.530 6 ~ 0.531 9,极差系数为 0.24%; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 占比范围为 0.214 0 ~ 0.218 8,极差系数为 2.20%; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 占比范围为 0.249 7 ~ 0.254 9,极差系数为 2.06%。上述数据显示,土壤铅同位素比值组成十分接近,说明土壤受到比较均一的污染。采用过量铅比值计算,量化说明该点的铅同位素组成。过量铅同位素比值是指可以引起背景值或参考值的同位素组成明显变化的其他铅源的铅同位素比值。通过对过量铅同位素比值的计算,可以从给定区域中寻找铅污染来源的线索。如果知道自然背景铅或参考铅值的同位素比值和元素含量,则能利用同位素混合模型来计算过量铅的同位素比值,以 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为例,计算公式如下:

$$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{excess}} = \frac{\text{Pb}_{\text{sample}} \times (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{sample}} - \text{Pb}_{\text{ref}} \times (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{ref}}}{\text{Pb}_{\text{sample}} - \text{Pb}_{\text{ref}}}$$

由公式计算得: $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{excess}} = 37.740 1$, $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{excess}} = 15.574 1$, $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{excess}} = 17.603 3$ 。将上述过量铅的同位素比值与已知的铅污染源焦化原料煤、矿石原材料、背景值的同位素比值相比较,得出过量铅的铅同位素比值与焦化原料煤最接近。

2.3.2 铅同位素比值与方位的关系

由表 1 可知,土壤背景点的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 均值为 38.878 1, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 均值为 18.721 8, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 均值为 15.664 0。利用统计软件作出铅同位素比值随方位变化的箱式图,见图 3(a) (b) (c),并将各方位铅同位素比值与冶炼厂焦化原料煤、矿石原材料的铅同位素比值及背景值作对比,清晰地反映出铅锌冶炼厂周围土壤的铅同位素比值在不同方位的变化特征。由图 3(a) (b) (c) 可见,各方位土

壤的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值均介于焦化原料煤和背景值之间。

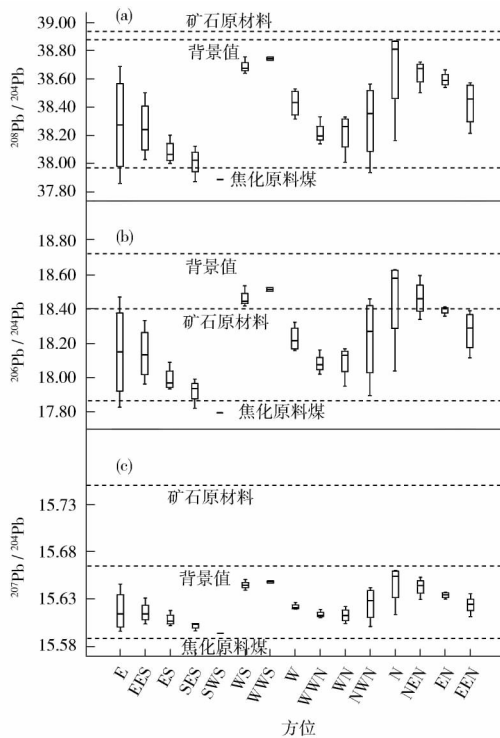


图 3 铅同位素比值在不同方位土壤中的分布

Fig. 3 Distribution of lead isotope rates in different directions soil

2.3.3 铅同位素比值与可能污染源的铅同位素比值和背景值的关系

2.3.3.1 东南方向铅同位素比值的对比分析

图 4 (a) (b) (c) 为东南方向不同距离处 4 个采样点土壤的铅同位素比值与冶炼厂焦化原料煤的铅同位素比值、冶炼厂矿石原材料的铅同位素比值和背景值。由图 4 (a) (b) (c) 可见, 东南方向土壤的铅同位素比值 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 均变化较小, 不同距离处的比值均相应地接近于冶炼厂焦化原料煤的比值。

2.3.3.2 西北方向铅同位素比值的对比分析

图 5 (a) (b) (c) 为西北方向不同距离处 4 个采样点土壤的铅同位素比值与冶炼厂焦化原料煤的铅同位素比值、冶炼厂矿石原材料的铅同位素比值和背景值。由图 5 (a) (b) (c) 可见, 西北方向土壤的铅同位素比值 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 也变化较小, 不同距离处的比值也均相应地接近于冶炼厂焦化原料煤的比值。

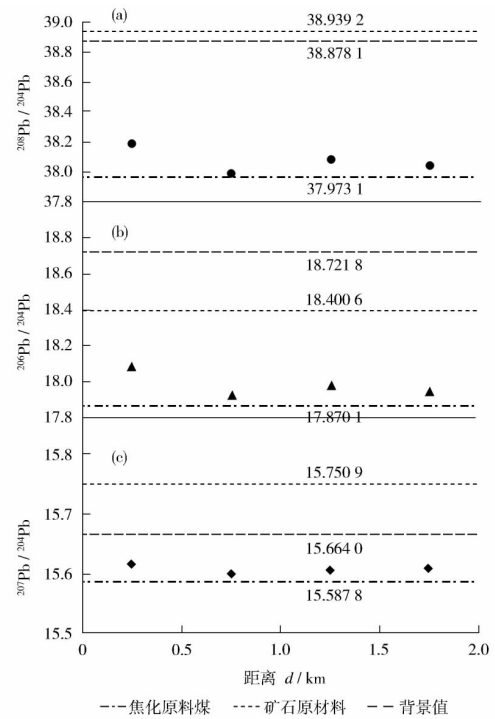


图 4 东南方向土壤中铅同位素比值的对比分析

Fig. 4 Comparison of lead isotope rates in the southeast soil

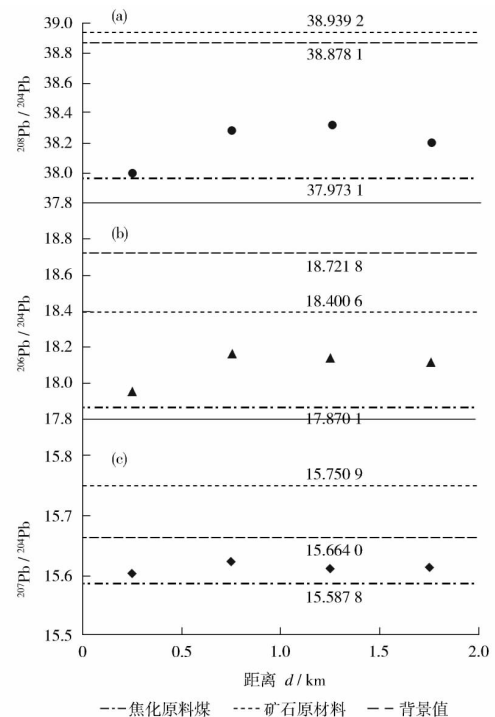


图 5 西北方向土壤中铅同位素比值的对比分析

Fig. 5 Comparison of lead isotope rates in the northwest soil

综上所述,对比过量铅同位素比值与可能污染源铅同位素比值,得出过量铅同位素比值与冶炼厂焦化原料煤最接近;对比不同方位土壤样品的铅同位素比值与可能污染源的铅同位素组成,得出土壤的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值介于冶炼厂焦化原料煤和背景值之间;对比铅含量较高的 2 个方向不同距离处土壤样品的铅同位素比值与可能污染源的铅同位素组成,得出不同距离处 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值均接近冶炼厂焦化原料煤。因此,得出冶炼厂焦化原料煤对该区土壤铅污染贡献最大。

3 结论

(1) 铅锌冶炼厂周边土壤中铅质量比范围为 22.73 mg/kg ~ 126.51 mg/kg,较高值主要分布在东南和西北方向;土壤中铅质量比平均值为 42.68 mg/kg,是当地土壤铅背景值的 1.85 倍,表明土壤中铅含量已受到人为干扰。

(2) 土壤中铅含量的空间分布从冶炼厂到周围呈辐射状,冶炼厂附近受影响较严重;受风向的影响,冶炼厂东南、西北方向土壤铅含量较高,表明冶炼厂是主要污染源。

(3) 通过分析东南和西北方向土壤的铅同位素比值与可能污染源的铅同位素比值和背景值的关系,发现土壤的铅同位素比值 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化较小,基本不受距离影响,表明土壤的铅污染来源稳定;并且东南和西北方向土壤的铅同位素比值的中位数均接近冶炼

厂焦化原料煤的铅同位素比值,表明焦化原料煤对土壤铅污染贡献最大。

[参考文献]

- [1] 范拴喜,甘卓亭,李美娟,等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(17): 310-315.
- [2] 陈丙义,赵安芳. 重金属污染土壤对农业生产的影响及其可持续利用的措施[J]. 平顶山工学院学报, 2003, 12(2): 31-33.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] KOMAREK M, ETTLER V, CHRASTNY V, et al. Lead isotopes in environmental sciences: A review[J]. Environment International, 2008, 34(4): 562-577.
- [6] MONNA F, LANCELOT J, CROUDACE I W, et al. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas[J]. Environ. Sci. Technol, 1997, 31(8): 2277-2286.
- [7] EREL Y, PATTERSON C C. Leakage of industrial lead into the hydrocycle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(15): 3289-3296.
- [8] CROUDACE I W, CUNDY A B. Heavy metal and hydrocarbon pollution in recent sediments from southampton water, southern England: A geochemical and isotopic study[J]. Environ. Sci. Technol, 1995, 29(5): 1288-1296.
- [9] 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.

• 简讯 •

欧盟拟促成 2030 年气候目标协议

据路透社获悉的一份文件草案显示,欧盟准备把 2014 年 10 月作为敲定 2030 年气候与能源目标的最后期限。

欧盟委员会在今年 1 月时曾经给出了具有法律效力的 2030 年目标,计划实现碳排放量较 1990 年水平减少 40%。目前,欧盟已经接近实现减排 20% 的 2020 年目标。然而,围绕欧盟领导人是否应在全球气候变化谈判展开前,针对 2030 年计划达成先期协定,各成员国却存在分歧。包括德国、法国和英国在内的 13 个成员国的环境部长敦促各国达成一致,以便在明年全球气候协议谈判之前,向其他国家施加压力,令其各自敲定计划。不过,波兰等依赖煤炭的东欧国家希望先看到美国等做出示范。根据 3 月 19 日的最新草案,欧洲理事会将呼吁欧盟委员会进一步分析 2030 年目标如何影响每个成员国,并制定可以“带来公平效力”的政策。环保人士敦促欧盟继续保持在应对气候变化问题上的领导位置,以此确保全球气温升高的幅度不超过 2℃。只有如此,才能防止干旱、洪水的大面积扩散和海平面升高。

欧盟各国是少数几个承诺设定强制性 2020 年减排目标的工业化经济体,其他主要经济体仅设定了自愿性目标。然而,做出强制减排承诺的经济体的碳排放量仅占全球总量的不到 15%。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014-03-25