

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

李焕^{1, 2}, 陈玖斌^{1*}, 蔡虹明^{1, 2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:本文首先阐述了锌同位素的研究背景、分析测试方法和示踪环境污染方面的应用, 然后以塞纳河锌同位素示踪研究为例, 对利用重金属同位素示踪河流污染源必须满足的前提条件及应用进行了详细论述, 指出了今后有关流域锌同位素研究的重点应在以下几个方面: 锌同位素组成随河流中颗粒物不同粒径、不同矿物成分的变化关系; 河流生物吸收过程中锌同位素分馏机制; 以及流域土壤保留源自大气沉降及农业肥料锌过程中的锌同位素演化机理。

关键词: 锌同位素; 示踪; 污染源; 河流

中图分类号: P597 文献标志码: A 文章编号: 1007-2802(2014)06-0941-09 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2014.06.024

Using Isotopes to Trace Sources of the Heavy Metal Contaminations of the River: For Example the Zinc Isotopes of the Seine River

LI Huan^{1, 2}, CHEN Jiu-bin^{1*}, CAI Hong-ming^{1, 2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In this paper, we introduce the research background, analytical methods and the applications of zinc (Zn) isotopes as tracer of metal pollution in environment. We will focus on Zn isotopes as a probe of metal contamination in the Seine River, France. The essential prerequisites for using Zn isotopes to trace contamination sources in river systems were discussed and the detailed explanation on how to use Zn isotopes as pollution tracer was given as well. At the same time, we also give the following perspectives on study of Zn isotopes in river system: 1) isotopic variation of Zn isotopes with size and mineral phases of suspended particles; 2) isotopic fractionation of Zn isotopes during incorporation of Zn by riverine organisms; and 3) variation of Zn isotopic composition and the related mechanisms during the retention of Zn derived from the atmospheric deposition and agricultural fertilizer in top soils of the basin.

Key words: zinc isotopes; tracer; contamination source; river

1 锌同位素的研究背景

锌既是生物生命必需的微量元素, 又会在高浓度时成为有毒元素 (Seidl *et al.*, 1998)。锌不但存在于自然水体、大气、土壤、岩石圈和动植物体内, 还被广泛应用于工业、农业生产和生活中 (Gordon *et al.*, 2003), 每年有超过 300 万 t 锌被人为释放到环

境中 (Graedel *et al.*, 2005), 不可避免的会对环境造成污染。已有研究表明, 锌在很多倍受人类活动干扰的大气 (Cloquet *et al.*, 2006; Dolgoplova *et al.*, 2006; Weiss *et al.*, 2007)、水 (Gaillardet *et al.*, 2003b; Malinovsky, 2004; Bermin *et al.*, 2006; Thévenot *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2008)、沉积物 (Pichat *et al.*, 2003; Ip *et al.*, 2007; Chen

收稿日期: 2013-06-27 收到, 2013-11-12 改回

基金项目: 中国科学院百人计划联合基金项目 (U1301231)

第一作者简介: 李焕 (1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环境地球化学。E-mail: li963818@126.com.

* 通讯作者简介: 陈玖斌 (1971—), 男, 研究员, 研究方向: 非传统稳定同位素。E-mail: chenjiubin@vip.gyig.ac.cn.

et al., 2009a)、土壤(Viers *et al.*, 2007; Bigalke *et al.*, 2010;)和植物中(Weiss *et al.*, 2005; Viers *et al.*, 2007; Moynier *et al.*, 2009)相对自然背景地区明显富集。

由于锌具有不可降解性,在环境中可长期存在,易对生态系统和人体健康造成潜在危害。因此,对环境中的锌污染进行深入研究,建立行之有效的方法来示踪锌污染物质来源,为重金属锌污染的控制和治理提供科学依据显得尤为重要。同位素为研究重金属锌污染提供了新的方法和途径。利用同位素进行锌污染源示踪研究,不仅可以明确污染物质的来源,还可能量化各污染源对环境中的重金属污染的贡献比例(Chen *et al.*, 2008, 2009a),为进一步应用同位素示踪环境中的重金属污染打下基础。

由于受传统分析方法限制,示踪环境中锌的来源一直是个难题。近年来,随着新一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,自然样品中锌同位素组成可精确测试(Maréchal *et al.*, 1999, 2002; Chapman *et al.*, 2006; Borrok *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009b)。研究表明,自然样品中锌同位素组成约为 3‰(Pichat *et al.*, 2003; Albarède, 2004; Stenberg *et al.*, 2004; John *et al.*, 2007b, 2008),锌同位素可用来示踪环境中锌的自然源和人为污染源。同时,许多生物地球化学过程(生物吸收、非生物吸附、化学扩散等)都可能引起锌同位素的分馏,因此,锌同位素还可以被用来示踪锌的各种地球化学过程(Maréchal *et al.*, 2000, 2002; Pokrovsky *et al.*, 2005; Gélabert *et al.*, 2006; Viers *et al.*, 2007; Balistrieri *et al.*, 2008)。因此,锌同位素是环境锌的来源和地球化学行为的一个有效示踪剂。

2 锌同位素分析测试方法

2.1 样品锌浓缩提纯方法

2.1.1 低浓度液体样品分离提纯 由于锌在自然水环境中的浓度非常低($<10 \mu\text{g/L}$) (Bermin *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008),不容易满足锌同位素检测的需要,因此需要先对自然水样中的锌进行预浓缩富集和分离提纯,然后再进行同位素分析。Bermin 等(2006)利用预富集和离子交换树脂分离方法对海水微量锌进行分离提纯,但该实验方法中的两种预富集方法 Chelex-100 树脂螯合和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀都存在缺陷,前者会产生较高的锌空白,后者容易产生 $^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}$,会对锌同位素检测结果造成干扰。Marechal 等(1999)建立的固体样品锌

提纯方法若直接应用到水样会需要添加大量的高纯酸,这将产生较高的锌空白,因此这一方法并不适用于低锌浓度淡水溶液的分离提纯。后 Borrok 等(2007)对 Marechal 等(1999)建立的方法进行了改进,并用于液体样品锌的分离提纯,但使用该方法前需要蒸发大量的自然水,时间长且易造成污染。2008年 Balistrieri 等(2008)在 Borrok 等(2007)方法的基础上进行了微小改进,但还没有解决蒸发大量体积水溶液所存在的问题。Chen 等(2009b)建立了新的双树脂柱对低锌浓度水溶液进行分离提纯的方法,该方法提高了锌的浓缩倍数(约 1000 倍),同时,经过两次离子交换树脂分离提纯之后,锌和其他元素已经完全分离开,最后的锌洗脱液中基质很少,不会干扰同位素分析,使分析淡水锌同位素组成成为可能。

2.1.2 固体样品分离提纯 1999年 Marechal 等(1999)首次尝试用阴离子交换树脂(AG MP-1)分离 Cu、Fe 和 Zn,这是首个应用同一树脂柱分离 3 个元素的提纯方法。但在该方法中 Cu 会过早洗脱出来,与前面基质洗脱部分的元素如钛(Ti)不能完全分离开,而使用大量的高浓度酸也增加流程空白。后人对该方法进行了不同改进,主要是避免 Cu 的过早洗脱,并通过减少酸的使用量降低了流程空白(Archer and Vance, 2004; Mason *et al.*, 2004; Pokrovsky *et al.*, 2005; Borrok *et al.*, 2007; John *et al.*, 2007a; 2007b;)。Chen 等(2009)对 Borrok 等(2007)建立的方法进行了改进,用 6 M HCl 取代了 7 M HCl 进样并洗脱 Cu,降低了盐酸的浓度,避免了高浓度(大于 7 M)盐酸的挥发,还大大减少了 Cu 洗脱液中的钴(Co)的比例,减少了其在 Cu 同位素检测过程中的干扰。

2.2 样品锌同位素测试方法

随着新一代质谱仪 MC-ICP-MS 的开发和使用,以及分析方法的改善,当前锌同位素组成的测试精度可达 0.04‰(Maréchal *et al.*, 1999, 2002; Chapman *et al.*, 2006; Borrok *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009b),完全能够满足自然样品中锌同位素示踪的要求。在锌同位素分析过程中,会在仪器内部产生“质量歧视”效应。“质量歧视”效应可能导致测试样品的锌同位素组成发生改变,因此,MC-ICP-MS 测试结果并不能代表样品的真实同位素比值,需要经过“质量歧视”校正。关于锌同位素“质量歧视”校正有 3 种方法,即样品标准交叉法(SSB, sample-standard bracketing)、双稀释剂法(DSA, double-spike addition)和元素外标法(EEN, exter-

nal element normalization)(Albarède, 2004; Mason *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2009b)。样品标准交叉法(SSB)要求测试仪器运行稳定性高,标准和样品的质量偏差相同。而双稀释剂法(DSA)要求待测元素至少有4个以上不同同位素,其校正结果准确度高,但对双稀释剂的纯度要求非常严格,且分析中还要充分考虑人为(溶液配制)和仪器(分析)误差传导(Ghidan and Loss, 2012)。一般锌同位素“质量歧视”校正都采用外标法,即在锌样品和标准溶液中均加入同样的铜标准做内标,对检测结果进行外部校正,消除仪器造成的质量偏差的影响(Maréchal *et al.*, 1999, 2002; Mason *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2009b)。外标法校正锌同位素“质量歧视”不仅可以消除仪器不稳定性带来的影响,减少标准样品的使用量,还能排除一些仪器外因如进样系统、溶液基质等产生的干扰(Chen *et al.*, 2009b),但该方法要求待测元素和内标元素的质量偏差行为一致。由于Cu和Zn在同位素分析过程中的分馏不同,Cu的质量歧视因子不能直接用于Zn的质量歧视校正。大量的研究发现,在不同的测试时间段内铜和锌的分馏系数的比值(f_{Cu}/f_{Zn})可能不同,但同一个测试时间段内是常数,因此可利用这一关系校正锌同位素分析中的“质量歧视”效应(Maréchal *et al.*, 2002; Mason *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2009b)。

3 锌同位素示踪环境污染源的应用

锌同位素的示踪作用已经在很多方面有了应用。Cloquet等(2006)和Weiss等(2007)分别对大气沉降进行锌同位素示踪。Dolgoplova等(2006)利用锌同位素对来自矿石冶炼活动产生的锌的污染源进行了示踪研究。Bermin等(2006)对海水锌同位素组成进行了初步研究。之后分别对不同沉积物进行了来源的同位素示踪研究;Weiss等(2005),Viers等(2007)对土壤及植物系统锌同位素进行了研究;Bentahila等(2008)对海生沉积岩物源区进行锌同位素研究;对矿山热液系统进行锌同位素研究。总体上,锌同位素在示踪大气、土壤、植物、海水、矿区锌的污染源及地球化学行为方面都得到广泛应用。由于河水锌浓度较低,样品在处理过程中易被污染,加上没有有效的分离提纯方法,锌同位素在河流污染源示踪方面一直未得到有效应用。直到2009年Chen等(2009b)建立了新的淡水锌分离提纯方法,预示着河流锌同位素研究工作可以全面展开。

4 锌同位素示踪河流污染源实例分析

工业废水、矿冶废水和生活污水排放以及流域农业肥料的使用等都会对河流造成重金属锌的污染。Nriagu和Pacyna(1988)的研究表明河流受重金属污染形势严峻。已有的河流锌污染的研究主要是建立在浓度检测和形态分析的基础上(Pardo *et al.*, 1990; Irabien and Velasco, 1999; Karadede and Ünlü, 2000; Klavinš *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2001; Santos *et al.*, 2003; Meybeck *et al.*, 2007; Jara *et al.*, 2013),许多科学问题如污染源解析、河流内部锌相态转化等还不完全清楚。锌同位素可为研究河流锌污染及其地球化学行为开辟新的途径。

塞纳河是欧洲人为污染最严重的河流之一,其水溶液和悬浮颗粒物中都含有较世界上其他大河相对高的重金属浓度(如Zn, Cu, Pb, Ni等)(Gaillardet *et al.*, 2003a; Meybeck *et al.*, 2007; Thévenot *et al.*, 2007),是典型的重金属污染河流。Chen等(2008, 2009a)年首次开展了塞纳河锌同位素研究,开辟了河流重金属污染同位素源解析的新领域,该工作对其他河流及环境体系重金属污染的同位素示踪研究具有重要的参考价值。本文以Chen等(2008, 2009a)对法国塞纳河锌同位素示踪研究为例,从河流锌的富集、锌的可保存性、不同源的锌同位素组成、混合端元确定以及不同源的贡献量等方面详细讨论怎样用锌同位素对河流重金属污染进行有效示踪。

4.1 锌在塞纳河中的富集

塞纳河锌的富集是相对于自然背景而言,用富集系数(EF)来表示,这里富集系数定义为塞纳河中锌元素与一个没有人为源干扰的元素的浓度比与它们在地质背景中的浓度比的比值,富集系数越高说明人为污染越严重。Chen等(2008)的研究里选择钍(Th)作为参考元素(也可选铝或稀土元素),主要因为钍是不可溶元素,主要以颗粒物或胶体存在,没有显著的人为源(Gaillardet *et al.*, 2003a)。

溶解态锌富集系数用具有代表性的塞纳河流域基岩——碳酸盐岩中的锌和钍的比值作为自然背景值,计算公式如下:

$$EF(Zn) = \frac{[Zn]_{\text{sample}} / [Th]_{\text{sample}}}{[Zn]_{\text{chalk}} / [Th]_{\text{chalk}}} \quad (1)$$

式中, $[Zn]_{\text{sample}}$ 、 $[Th]_{\text{sample}}$ 、 $[Zn]_{\text{chalk}}$ 、 $[Th]_{\text{chalk}}$ 分别代表河水溶液样品中的锌和钍的浓度,以及流域碳酸盐岩中的锌和钍浓度。Chen等(2009a)的研究中悬浮物颗粒物中锌的富集系数计算方法与溶解态的一

致,不同的是计算悬浮颗粒物中锌的富集系数时用铝(Al)代替钍对悬浮物中的锌浓度进行计算,公式如下:

$$EF(Zn) = (Zn/Al)_{\text{sample}} / (Zn/Al)_{\text{BG}} \quad (2)$$

式中,BG代表自然背景。方程式(2)中 $(Zn/Al)_{\text{BG}}$ 值是Thevenot等(2007)所用的未被污染的小流域沉积物和史前沉积物的平均值,类似于Bouchez等(2007)给出的雨亚马逊河悬浮颗粒物的Zn和Al浓度平均比值。

Chen等(2008,2009a)的研究结果表明,不论是溶解态还是悬浮颗粒态,塞纳河流域锌的富集系数均向下游逐渐增大(图1a,1b),最低值出现在塞纳河源头,最高值出现在河流下游,而且在巴黎大区急剧增加,这说明巴黎大区存在人为锌污染源,并且非常明显(EF值高)。另外,塞纳河溶解态样品和颗粒态样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和EF值均落在自然源和人为污染源之间,可能为两者的混合。接下来探讨能否用锌同位素示踪塞纳河锌的污染源。

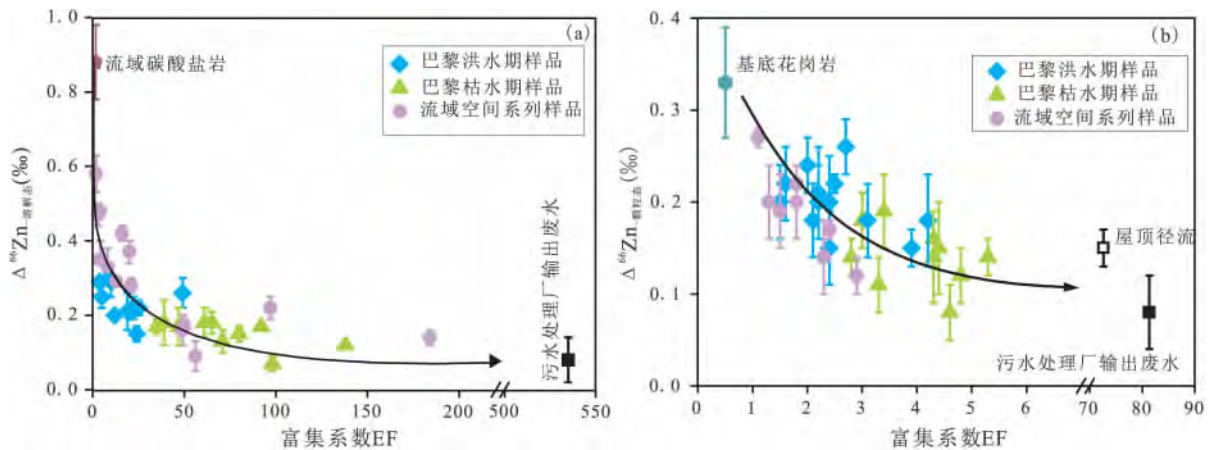


图1 塞纳河流域样品溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与富集系数的关系(a)以及颗粒态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与富集系数的关系(b)

(据 Chen *et al.*, 2008, 2009a)

Fig. 1 $\delta^{66}\text{Zn}$ in dissolved load(A) and in suspended sediments(B) (cite from Chen *et al.*, 2008, 2009a)

Chen等(2008)首次提出锌同位素用于河流污染源示踪必须满足两个前提条件:①锌及其同位素在河流中具有可保存性,即河流中锌相态转化、吸附及生物过程对锌同位素分馏影响较小;②可能的污染源具有不同的锌同位素组成。下面首先探讨锌在塞纳河中是否具有可保存性。

4.2 塞纳河锌的可保存性

4.2.1 塞纳河溶解态钠和锌的正相关性 Chen等(2008)研究表明,塞纳河锌具有可保存性,最直接的证据是溶解态锌浓度和可溶性元素钠浓度之间具有良好的线性相关性($r^2=0.83$)(Chen *et al.*, 2008),说明塞纳河的锌元素与钠元素有相似的地球化学行为,均具有可保存性。吸附和生物吸收等过程对锌同位素组影响很小。

4.2.2 吸附效应对锌同位素组成的影响 塞纳河锌在迁移过程中,可能由于固体颗粒的吸附作用而导致溶解态锌和颗粒态的同位素组成发生变化。Pokrovsky等(2005)研究表明有机物和氧化物对金属元素有很强的吸附能力。为了解吸附作用对溶解态和悬浮颗粒态锌同位素组成变化的影响,Chen等(2008,2009a)计算了吸附过程中锌及其同位素的质

量平衡:

$$[Zn]_0 = [SPM] \times [Zn]_{AD} + [Zn]_D \quad (3)$$

$$[Zn]_0 \times R_0 = [SPM] \times [Zn]_{AD} \times RAD + [Zn]_D \times R_D \quad (4)$$

式中, $[Zn]_0$ 、 $[Zn]_{AD}$ 、 $[Zn]_D$ 和 $[SPM]$ 分别表示最初溶解态锌的浓度、平衡后吸附到沉积物上的锌的浓度、平衡后溶解态锌的浓度和沉积物浓度, R_0 、 R_{AD} 、 R_D 分别表示最初溶液中的锌同位素比值、平衡后吸附到悬浮颗粒物上的锌的同位素比值、平衡后溶解态的锌同位素比值。用 Δ 、 K_d 和 α 分别代表溶液中锌同位素组成值的变化、锌在固相(吸附部分)和液相之间的分配系数以及锌同位素分馏系数:

$$K_d = [Zn]_{AD} / [Zn]_D \quad (5)$$

$$\alpha = R_{AD} / R_D \quad (6)$$

初始溶液中同位素组成值的变化计算如下:

$$\Delta(\%) = \frac{1000(1-\alpha) \times K_d \times [SPM]}{1 + \alpha \times K_d \times [SPM]} \quad (7)$$

已知 K_d 为 10^4 L/kg(Sauve *et al.*, 2000),平均分馏系数为0.9998(Pokrovsky *et al.*, 2005; Gélabert *et al.*, 2006; Balistreri *et al.*, 2008),Chen等(2008)计算出塞纳河锌吸附效应导致的溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化仅为0.10%,远低于塞纳河流域

锌同位素组成的变化量(1‰),并指出实际 K_d 值要远小于根据总悬浮颗粒物浓度计算出的 10^4 ,说明吸附效应对塞纳河锌同位素组成的变化影响不明显。另外,结合塞纳河悬浮颗粒态锌与溶解态锌同位素组成之间的关系,Chen 等(2009a)认为吸附导致的颗粒态锌与溶解态锌两者之间的分馏值应为负值,说明塞纳河悬浮颗粒物会优先吸附轻的锌同位素,与 Balistrieri 等(2008),Juillot 等(2008),Gelabert 等(2006),Pokrovsky 等(2005)的研究结果相矛盾,进一步证明了吸附效应不是塞纳河锌同位素变化的主要控制因素。

4.2.3 支流混合引起的锌同位素值的变化 由于悬浮颗粒对锌的吸附较小,支流混合前后锌同位素组成应满足质量平衡方程。Chen 等(2008)得到 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与测定的结果一致,证明流量混合是锌同位素改变的主要原因,进一步的证实了塞纳河中锌元素具有可保存性。

4.2.4 河流生物活动对锌同位素组成的影响 锌是生物生命必需的微量元素,河流中生物吸收锌也可能引起锌同位素组成发生变化。Chen 等(2009a)研究表明塞纳河悬浮物中的锌同位素组成($\delta^{66}\text{Zn}$)随颗粒有机碳(POC)含量的变化而变化,枯水期悬浮颗粒物的锌同位素组成低于洪水期,说明河流内部生物活动有可能导致悬浮物中锌同位素组成变化。Gelabert (2006)研究表明生物活动主要通过羧基官能团络合锌。反应平衡常数大约是 $10^{4.8}$ 。巴黎地区塞纳河的生物含量大约是 $70 \mu\text{gC/L}$,最大达 $300 \mu\text{gC/L}$ (Seidl *et al.*, 1998),若生物以和硅藻相同的方式络合锌,那么根据每克湿细胞含有 $150 \mu\text{mol}$ 羧基官能团(Gelabert *et al.*, 2006),Chen 等(2009a)计算出巴黎地区塞纳河生物活动吸收锌约为 $6 \times 10^{-4} \mu\text{mol/L}$,这样,相对于塞纳河的锌浓度 $6 \times 10^{-2} \mu\text{mol/L}$,生物吸收影响可以忽略不计。由此可见,枯水期生物活动对溶解态锌浓度影响不大。

另外,Chen 等(2008,2009a)发现,WWTP2 污水处理厂输出的溶解态锌的同位素组成较低(-0.03‰),悬浮颗粒物锌同位素组成相对较高(0.08‰),同一污水处理厂的污泥的锌同位素组成更高(0.31‰),这一现象表明污水处理过程(主要是有机物絮凝和沉降)导致轻的锌同位素在溶液中富集,说明有机物优先吸收重的同位素(Gelabert *et al.*, 2006; John *et al.*, 2007a)。可见,塞纳河中有有机物含量越高,悬浮颗粒物中的锌同位素组成就应该越大,但事实并非如此,Chen 等(2009a)研究表明,悬浮颗粒物的锌同位素组成随颗粒有机碳含量

的增加而减少。因此,河流内部生物活动不是导致塞纳河锌同位素组成变化的主要机制。

综合上述情况,塞纳河锌具有可保存性,其在河流内部迁移过程中发生的非生物吸附和生物吸收过程都不会产生明显的同位素分馏,因此,锌同位素可能是河流重金属污染源的有效示踪剂。下面讨论锌同位素示踪还需满足的另外一个必要条件:可能的污染源具有不同的锌同位素组成。

4.3 塞纳河可能污染源的锌同位素组成

图 2 中展示了塞纳河流域溶解态和颗粒态锌可能污染源的同位素组成。其中,不同时期采集的雨水有相似的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值($0.18\text{‰} \sim 0.20\text{‰}$);人类活动样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化较大,总体表现为轻的锌同位素富集。屋顶径流样均具有略微偏负的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值($-0.02\text{‰} \sim -0.07\text{‰}$,平均 -0.04‰),与锌质屋顶 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值(-0.10‰)一致,路面径流锌同位素组成最低(-0.11‰)。值得提出的是,污水处理厂输出的溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值($-0.03\text{‰} \sim 0.08\text{‰}$)较未经处理的污水以及悬浮颗粒态的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值低(分别为 0.28‰ 和 0.10‰),而污水处理厂回收的被用做堆肥的污泥 $\delta^{66}\text{Zn}$ 更高($0.19\text{‰} \sim 0.42\text{‰}$);塞纳河流域自然样品碳酸盐岩和花岗岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值分别为 0.35‰ 和 0.88‰ 。这清楚说明,塞纳河流域锌的人为污染源和自然源具有不同的锌同位素组成。

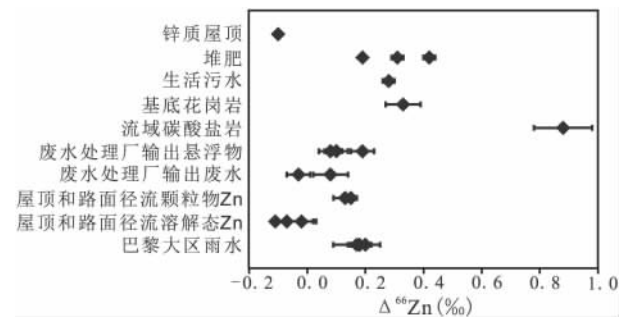


图 2 不同源锌的同位素组成值 (数据源自 Chen *et al.*, 2008, 2009a)

Fig. 2 Zn isotope compositions values in different sources (From Chen *et al.*, 2008, 2009a)

由于塞纳河锌满足可保存性、不同源有不同锌同位素组成这 2 个必要的前提条件,因此塞纳河中锌同位素组成可以用来对污染源进行示踪。接下来探讨如何用锌同位素对塞纳河锌污染源进行有效示踪,主要分为源解析和端元贡献 2 方面。

4.4 锌同位素对污染源的有效示踪

4.4.1 混合端元图解确定污染源 为更好的解释塞纳河的锌同位素组成数据,Chen 等(2008,2009a)引入了端元混合图(图 3)。由图可见,采自巴黎大

区的时间系列样品主要落在巴黎上游河水和污水处理厂排出的废水之间的混合线上,可以解释为其主要受这 2 个端元控制。但整个塞纳河流域的溶解态锌同位素组成分布则需要由 3 个端元混合来解释。结合样品地球化学特征,Chen 等(2009a)认为自然源为来自流域碳酸盐岩溶解($\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.88‰),2 个人为源分别确定为污水处理厂污水($\delta^{66}\text{Zn}$ 为 -0.10‰)和上游偏远地区未经处理的家庭生活污水($\delta^{66}\text{Zn}$ 值在 $0.30\text{‰}\sim 0.40\text{‰}$)。但是,从图 2 中可以看出锌质屋顶 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与污水处理厂的溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 类似,说明污水处理厂的溶解态锌很大一部分可能来自巴黎大区广泛使用的锌质屋顶(Chen *et al.*, 2009a)。需要说明的是,流域其他区域也可能使用具有与巴黎大区锌质屋顶相同 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值的金属锌。

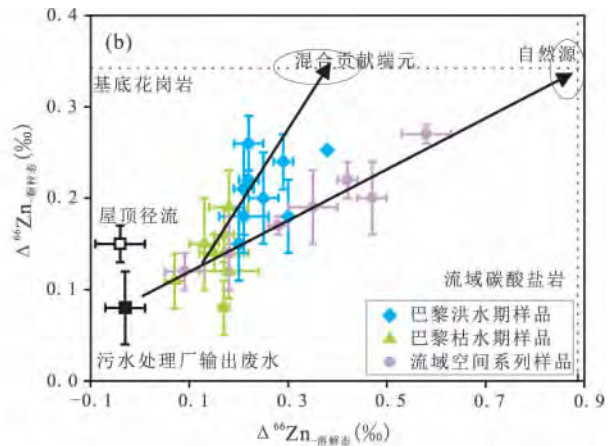
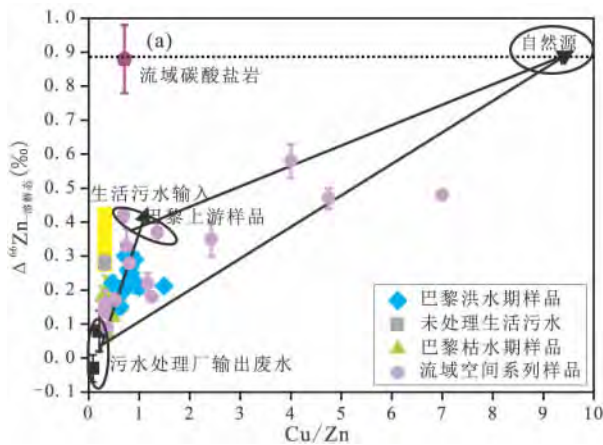


图 3 所有系列样品中溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与 Cu/Zn 值之间关系(a)和塞纳河溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与颗粒态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的图(b)
(据 Chen *et al.*, 2008, 2009a)

Fig. 3 $\delta^{66}\text{Zn}$ of dissolved load versus Cu/Zn molar ratios for the whole set of samples (a) and $\delta^{66}\text{Zn}$ in dissolved load versus $\delta^{66}\text{Zn}$ in suspended sediments (b)(after Chen *et al.*, 2008, 2009a)

图 3b 给出的溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与悬浮颗粒态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值之间的关系,可以看出,塞纳河流域空间系列样品和绝大部分巴黎大区的枯水期样品的溶解态锌和颗粒态锌同位素组成值呈一种线性相关关系,可以用人为污染源和自然源之间的混合来解释。其中,自然源的溶解态锌同位素比值为 0.90‰ ,与塞纳河流域碳酸盐岩的锌同位素比值(0.88‰)类似(Chen *et al.*, 2008),也类似于以前报道过碳酸盐的锌同位素比值(Maréchal *et al.*, 2000);自然源的颗粒态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与流域底部基岩——花岗岩(0.33‰)相似。此外,图 3b 中巴黎时间系列洪水期样品分布完全偏离枯水期样品和流域空间系列样品确定的线性关系,需第三端元来解释。有趣的是,此端元需要的溶解态锌同位素组成($\delta^{66}\text{Zn}=0.30\text{‰}$)在图 3b 中的位置介于自然端元碳酸盐溶解($\delta^{66}\text{Zn}=0.88\text{‰}$)和金属锌($\delta^{66}\text{Zn}=-0.10\text{‰}$)之间,因此,作者认为此端元溶解态锌可能是碳酸盐溶解和金属锌的混合贡献,并不是如 Chen 等(2008)所确定的流域上游未处理的家庭污水,而且,此端元颗粒态锌具有和花岗岩相同的锌同位素组成,说明巴黎大区所使用的

锌质屋顶是塞纳河溶解态锌的一个来源,但对颗粒态锌没有贡献,也说明了悬浮颗粒态锌与溶解态锌具有不同来源。Chen 等(2009a)认为悬浮颗粒态锌的自然源主要是流域表层长期风化的硅酸盐;另外一个来源是城市污水,包括污水处理厂排放的水及直接排到塞纳河的城市地表径流(悬浮颗粒态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.10‰)。

4.4.2 计算各混合端元的贡献比例 确定了塞纳河锌的各贡献端元后,可以用端元混合方程来计算各端元对塞纳河锌的贡献通量。

根据前面的讨论可知,塞纳河溶解态锌和悬浮颗粒态锌具有不同的来源,其中塞纳河溶解态锌同位素是三段元混合的结果,而塞纳河悬浮颗粒物锌同位素则是由两端元混合组成,笔者将塞纳河溶解态锌和悬浮颗粒态锌不同端元的贡献统一用三段元混合方程来表示。

首先,锌同位素组成值($\delta^{66}\text{Zn}$)和 2 元素浓度比(X/Zn)的质量平衡方程:

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{riv}} = \delta^{66}\text{Zn}_A \chi_A + \delta^{66}\text{Zn}_B \chi_B + \delta^{66}\text{Zn}_C \chi_C \quad (8)$$

$$\frac{X}{\text{Zn}_{\text{riv}}} = \frac{X}{\text{Zn}_A} \chi_A + \frac{X}{\text{Zn}_B} \chi_B + \frac{X}{\text{Zn}_C} \chi_C \quad (9)$$

式中, χ_A 、 χ_B 和 χ_C 分别表示 1L 水中来自 A、B、C 三端元的锌各自所占的比例; X 代表 Cu、Na、Cl、Cr、Sr、K 等元素。而上述 2 方程成立的前提条件是 χ_A 、 χ_B 和 χ_C 之间满足如下关系式:

$$1 = \chi_A + \chi_B + \chi_C \quad (10)$$

由于悬浮颗粒态锌是两端元的混合,故计算悬浮颗粒态锌的两个不同端元的贡献通量时方程式(8)、(9)、(10)中可设定 χ_C 值为 0。

Chen 等(2008)计算塞纳河溶解态锌同位素不同端元的贡献通量时,选择自然源 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 0.88‰(流域碳酸盐),Cu/Zn 值为 9;生活污水源的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.35‰,Cu/Zn 值为 0.5。在计算塞纳河悬浮颗粒态锌同位素不同端元的贡献通量时,选择自然源 $\delta^{66}\text{Zn}$ = 0.35‰(未被污染的硅酸盐),Al/Zn = 550;人为污染源假定为 $\delta^{66}\text{Zn}$ = 0.10‰,Al/Zn = 10,接近废水处理厂源和径流的悬浮颗粒态锌的平均值。

根据塞纳河不同端元的锌同位素组成和不同元素浓度比计算,各端元的贡献比例随各系列样品的锌同位素组成和浓度比的不同而发生变化。计算结果表明,污水处理厂排出的溶解态锌的贡献比例从 35%到 95%不等,平均 70%,而自然端元的贡献比例在 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值最高时也不超过 20%(Chen *et al.*, 2008)。上游偏远地区悬浮颗粒态锌自然源的贡献比例在 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值最高时也不超过 70%,而人为源的比例向下游逐渐增加,在河口样品中达 86%,平均 62%;巴黎系列样品中悬浮颗粒态锌态自然源的贡献比例平均只有 28%,而人为贡献随水量的减少而增加从 40%到大约 100%(Chen *et al.*, 2009a)。

4.5 塞纳河中锌的来源

4.5.1 雨水对塞纳河锌同位素的贡献 巴黎大区所有雨水样品均具有类似的锌同位素组成($\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.18‰~0.20‰)(Chen *et al.*, 2008)。塞纳河水流量的增加主要是由降雨引起的,河水补给主要来源于降水,因此,洪水期雨水锌的大量输入,可能导致塞纳河锌同位素组成和雨水的锌同位素组成更加接近。但事实上巴黎地区的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值随水流量的增加而升高,最高时反而超过了雨水 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值(Chen *et al.*, 2008)。这说明河水锌同位素组成并不主要受雨水锌同位素组成的限制,因此可以判定雨水锌的输入不是塞纳河锌的主要贡献端元。

4.5.2 农田肥料对塞纳河锌同位素的贡献 Roy 等(1999)、Chetelat 和 Gaillardet (2005)的研究表明典型农业地区 Cl/Na 值接近 5。Chen 等(2009a)证实塞纳河流域空间系列样品溶解态 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与

Cl/Na 值之间呈良好的线性关系。上游农业活动密集地区(Cl/Na = 5)水体具有自然源锌的同位素特征(低 EF, $\delta^{66}\text{Zn} >> 0.40\text{‰}$),远大于农用肥料(如化肥, 0.19‰~0.42‰;来自污水处理厂的堆肥, 0.40‰)(Chen *et al.*, 2008),而且,整个塞纳河流域的 Cl/Na 值均低于典型的农业土壤(Cl/Na = 5),说明农业输入不是河水溶解态锌的直接来源。

另外,由于表层土壤富含黏土矿物及有机颗粒,对锌有较强吸附作用,在一定体积下土壤颗粒吸附锌与土壤质量、悬浮颗粒物中的锌浓度、溶解态的锌浓度和土壤的含水量有关。其中土壤的含水量与土壤质量的比值(W/M)又称为水岩比率(ω)。对于典型的农业土壤,水岩比率为 0.10~0.05,锌的分配系数为 10^4 (Sauve *et al.*, 2000),Chen 等(2009a)根据这些数据计算出的土壤吸附锌的比例高达 99%。因此,农业肥料中(以及土壤风化产生)的锌绝大部分被表层土壤所吸附,对塞纳河锌的贡献不大。

综上所述,可以认为塞纳河锌同位素没有来自雨水和农业输入的贡献。

5 结 论

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。因此,在污染源具有不同同位素组成的前提下,锌同位素可以对河流锌污染来源进行有效示踪,这证明同位素作为一种有效的示踪剂在研究河流重金属污染方面具有重要意义。利用重金属同位素示踪污染源研究,不仅可以明确污染物质的来源,还可以定量各污染源对环境中重金属污染的贡献比例以及判定重金属在环境中的迁移和转化规律。

本文仅探讨了塞纳河颗粒物、水溶液 2 种形态锌同位素组成变化情况,锌同位素组成随河流中颗粒物不同粒径、不同矿物成分的变化关系,以及河流生物吸收过程中锌同位素分馏机制问题还需要进一步研究。另外,流域土壤保留了源自大气沉降及农业肥料的锌,这一过程中锌同位素演化机理还完全不清楚,也有待深入研究。

参考文献 (References):

- Albarède F. 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 409-427.
- Archer C, Vance D. 2004. Mass discrimination correction in multi-

- ple-collector plasma source mass spectrometry: An example using Cu and Zn isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(5):656—665.
- Balistreri L S, Borrok D M, Wanty R B, Ridley W I. 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2):311—328.
- Bentahila Y, Othman B D, Luck J M. 2008. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen[J]. *Chemical Geology*, 248(1-2): 62—82.
- Bermin J, Vance D, Archer C, Statham P J. 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater[J]. *Chemical Geology*, 226(3):280—297.
- Bigalke M, Weyer S, Kobza J, Wilcke W. 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23):6801—6813.
- Borrok D, Wanty R B, Ridley W I, Wolf R, Lamothe P J, Adams M. 2007. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement[J]. *Chemical geology*, 242(3):400—414.
- Bouchez J, Gaillardet J, Lanord C F, Galy V, Bourgoin L M. 2007. Weathering over a large range of erosion solid products: Insights from Amazon river depth-samplings[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 152, 611—638.
- Chapman J B, Mason T F D, Dominik J W, Coles B J, Wilkinson J J. 2006. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(1):5—16.
- Chen J B, Gaillardet J, Louvat P. 2008. Zinc isotopes in the Seine River waters, France: a probe of anthropogenic contamination [J]. *Environmental science & technology*, 42(17):6494—6501.
- Chen J B, Gaillardet J, Louvat P, Huon S. 2009a. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14):4060—4076.
- Chen J B, Louvat P, Gaillardet J, Birck J L. 2009b. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 259(3):120—130.
- Chetelat B, Gaillardet J. 2005. Boron isotopes in the Seine River, France: A probe of anthropogenic contamination[J]. *Environmental science & technology*, 39(8):2486—2493.
- Cloquet C, Carignan J, Libourel G. 2006. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France[J]. *Environmental science & technology*, 40(21):6594—6600.
- Dolgoplova A, Weiss D J, Selmann R, Kober B, Mason T F D, Coles B, Stanley C J. 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia)[J]. *Applied Geochemistry*, 21(4):563—579.
- Gaillardet J, Viers J, Dupré B. 2003a. Trace elements in river waters[J]. *Treatise on geochemistry*, 5:225—272.
- Gaillardet J, Millot R, Dupré B. 2003b. Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: The Stikine terrane[J]. *Chemical Geology*, 201(3):257—279.
- Gélalbert A, Pokrovsky O S, Viers J, Schott J, Boudou A, Mazel A F. 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4):839—857.
- Ghidan O Y, Loss R D. 2012. Zinc isotope fractionation analyses by thermal ionization mass spectrometry and a double spiking technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 309:79—87.
- Graedel T, Beers D, Bertram M, Fuse K, Gordon R B, Gritsinin A, Harper E M, Kapur A, Klee R J, Lifset R, Memon L, Spataro S. 2005. The multilevel cycle of anthropogenic zinc[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 9(3):67—90.
- Gordon R, Graedel T E, Bertram M, Fuse K, Lifset R, Rechberger H, Spataro S. 2003. The characterization of technological zinc cycles[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(2):107—135.
- Ip C, Li X D, Zhang G, Wai O W H, Li Y S. 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China[J]. *Environmental Pollution*, 147(2):311—323.
- Irabien M, Velasco F. 1999. Heavy metals in Oka river sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain): lithogenic and anthropogenic effects[J]. *Environmental Geology*, 37(1-2):54—63.
- Jara M M, Tapia A J N, Dumer G J A, García R L, García H J, Páez O F. 2013. Distribution and accumulation of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in the surface sediments of El Tobarí Lagoon, central-East Gulf of California: An ecosystem associated with agriculture and aquaculture activities[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(14):1842—1851.
- John S G. , Geis W R, Saito M A, Boyle E A. 2007a. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*[J]. *Limnology and oceanography*, 52(6):2710—2714.
- John S G. , Park J G, Zhang Z, Boyle E A. 2007b. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc[J]. *Chemical Geology*, 245(1):61—69.
- John S G, Rouxel O J, Craddock P R, Engwall A M, Boyle E A. 2008. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(1):17—28.
- Juillot F, Maréchal C, Ponthieu M, Cacaly S, Morin G, Benedetti M, Hazemann J L, Proux O, Guyot F. 2008. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19):4886—4900.
- Karadede H, Ünlü E. 2000. Concentrations of some heavy metals in

- water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey[J]. *Chemosphere*, 41(9):1371–1376.
- Klavinš M, Briede A, Rodinov V, Kokorite I, Parele E, Klavina I. 2000. Heavy metals in rivers of Latvia[J]. *Science of the Total Environment*, 262(1):175–183.
- Li X, Shen Z G., Wai O W H, Li Y S. 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 42(3):215–223.
- Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma—source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 156(1):251–273.
- Maréchal C N, Nicolas E, Douchet C, Albarède F. 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1(5).
- Maréchal C, Albarède F. 2002. Ion—exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9):1499–1509.
- Mason T F D, Dominik J W, Horstwood M, Parrish R R, Russell S S, Mullane E, Coles B J. 2004. High—precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. Correcting for mass discrimination effects[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(2):218–226.
- Malinovsky D. 2004. Fractionation of Fe and Zn isotopes: Methods and some applications in aqueous geochemistry[J]. *Chemical Engineering and Geosciences Applied Geology*, 57:1402–1544.
- Meybeck M, Lestel L, Bonté P, Moilleron P, Colin J L, Rousselot O, Hervé D, Pontevès C, Grosbois C, Thévenot D R. 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005) [J]. *Science of the Total Environment*, 375(1):204–231.
- Moynier F, Pichat S, Pons M L, Fike D, Balter V, Albarède F. 2009. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants[J]. *Chemical Geology*, 267(3):125–130.
- Nriagu J O, Pacyna J M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals [J]. *Nature*, 333(6169):134–139.
- Paniello R C, Day J M, Moynier F. 2012. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon[J]. *Nature*, 490(7420):376–379.
- Pardo R, Barrado E, Lourdes P, Vega M. 1990. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River [J]. *Water Research*, 24(3):373–379.
- Pichat S, Douchet C, Albarède F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1):167–178.
- Pokrovsky O, Viers J, Freyrier R. 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1):192–200.
- Roy S, Gaillardet J, Allegre C. 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9):1277–1292.
- Santos Bermejo S J, Beltrán R, Gómez Ariza J G. 2003. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain) [J]. *Environment International*, 29(1):69–77.
- Sauve S, Hendershot W, Allen H E. 2000. Solid—solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 34(7):1125–1131.
- Seidl M, Huang V, Mouchel J M. 1998. Toxicity of combined sewer overflows on river phytoplankton: the role of heavy metals [J]. *Environmental Pollution*, 101(1):107–116.
- Stenberg A, Andrén H, Malinovsky D, Engström E, Rodushkin I, Baxter D C. 2004. Isotopic variations of Zn in biological materials[J]. *Analytical Chemistry*, 76(14):3971–3978.
- Thévenot D R, Moilleron R, Lestel L, Gromaire M C, Rocher V, Cambier P, Bonté P, Colin J L, Pontevès C, Meybeck M. 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn[J]. *Science of the Total Environment*, 375(1):180–203.
- Viers J, Oliva P, Nonell A, Gélabert A, Sonke J E, Freyrier R, Gainville R, Dupré B. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil—plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. *Chemical Geology*, 239(1):124–137.
- Weiss D J, Mason T F D, Zhao F J, Kirk G J K, Coles B J, Horstwood M S A. 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 165(3):703–710.
- Weiss D J, Rausch N, Mason T F D, Coles B J, Wilkinson J J, Ukonmaanaho L, Arnold T, Nieminen T M. 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14):3498–3517.