

夏亚飞, 刘宇晖, 高庭, 等. 基于金属稳定同位素的矿冶影响区土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 地球科学进展, 2023, 38(4): 331-348. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2022.088. [XIA Yafei, LIU Yuhui, GAO Ting, et al. Advances in the application of metal stable isotopes for the identification of heavy metal sources in soil in mining- and smelting-affected areas[J]. Advances in Earth Science, 2023, 38(4): 331-348. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2022.088.]

基于金属稳定同位素的矿冶影响区土壤 重金属污染源解析研究进展*

夏亚飞^{1,2}, 刘宇晖^{1,2}, 高庭¹, 刘承帅^{1*}

(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, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 矿冶影响区重金属的迁移和富集造成了严重的土壤重金属污染问题。深入了解矿冶影响区土壤中重金属的来源和迁移途径是开展土壤重金属污染高效治理的科学基础。近年来飞速发展的金属稳定同位素在识别土壤重金属污染来源和明确重金属迁移过程等方面有较大的应用优势。对金属稳定同位素分析技术、示踪原理及溯源模型进行系统分析, 综述了矿产开采及冶炼过程(高温冶炼、电化工艺和尾矿风化)导致的金属稳定同位素分馏研究进展, 并总结了金属稳定同位素在矿冶影响区土壤重金属污染源解析的代表性应用成果。V同位素体系处于初期研究阶段, 土壤重金属源解析应用研究相对缺乏; Zn、Cd和Hg同位素在识别高温冶炼过程相关的重金属污染源时有较大优势; Cu、Tl和Ni同位素可直接指示土壤中矿石的输入。但是, 目前还存在部分金属稳定同位素分析难度大、溯源模型应用限制多、金属同位素易发生分馏导致源不确定等问题。在未来的工作中, 需进一步探索和优化金属同位素分析方法, 建立更多金属稳定同位素指纹图谱, 开发适用性更强、结果更精确的溯源模型, 明确复杂界面过程和反应中的金属稳定同位素分馏特征及机理, 加强金属稳定同位素在追溯土壤重金属污染形成的时间尺度等方面的实际应用。

关键词: 金属稳定同位素; 矿冶活动; 源解析; 土壤重金属污染

中图分类号: P934; X53

文献标志码: A

文章编号: 1001-8166(2023)04-0331-18

1 引言

金属矿产的开发和冶炼在带来经济效益并促进区域社会发展的同时也导致了严重的环境污染和生态破坏等问题^[1]。大规模和长期的采矿及金属冶炼活动不可避免地产生了大量废弃物或衍生物(比如矿渣、尾矿和酸性矿山废水等)^[2-4], 这些废弃

物或衍生物通常直接暴露在地表环境中, 在物理(如风散)、化学(如淋滤、风化)以及生物等作用下^[5-6], 释放大量有毒有害重金属并扩散至周边土壤中, 造成土壤重金属污染问题, 对农产品安全和人体健康产生较大威胁^[7-12]。

矿冶活动影响区土壤重金属污染治理与风险控制受到高度关注, 也是当前土壤学和环境地球化

收稿日期: 2022-04-19; 修回日期: 2022-12-04.

* 基金项目: 国家自然科学基金杰出青年科学基金项目“元素环境地球化学”(编号: 42025705); 中国科学院前沿科学重点研究项目“基于结构分异的喀斯特矿区土壤重金属污染行为机制”(编号: QYZDB-SSW-DQC046)资助。

作者简介: 夏亚飞(1994-), 女, 贵州遵义人, 博士研究生, 主要从事环境同位素地球化学研究. E-mail: xiayafei@mail.gyig.ac.cn

* 通信作者: 刘承帅(1978-), 男, 湖南郴州人, 研究员, 主要从事表层地球系统金属元素环境行为及调控、土壤污染控制与修复研究。

E-mail: liuchengshuai@vip.gyig.ac.cn

学领域的热点和难点^[13-17]。深入剖析土壤中重金属的来源及迁移过程是制定针对性源头消减与阻控措施的依据^[18-19]。近年来,随着质谱技术的发展,尤其是多接收电感耦合等离子体质谱仪(Multiple Collectors Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS)的应用,很多过去难以测定的金属稳定同位素组成能够被精确测定^[20-25],使金属稳定同位素成为环境科学和地球化学领域的新兴研究手段,一些重要金属同位素体系的馏机理及示踪应用均取得较大的进展,土壤重金属污染源解析应用研究也呈明显的增长趋势^[26-28]。金属同位素在矿冶影响区土壤重金属污染源解析中展示出了巨大的应用潜力,但是,由于矿冶影响区环境条件复杂,土壤本身具有很强的空间异质性^[29],且污染土壤中重金属元素种类多、形态复杂^[30-35],目前应用金属稳定同位素解析矿冶影响区的土壤重金属污染仍面临诸多挑战。

为了明确金属稳定同位素在分析方法、源解析理论及矿冶影响区土壤重金属源解析实际应用等方面的进展,并进一步促进金属稳定同位素在环境科学和地球化学领域的应用,本文综述了金属稳定同位素分析方法、示踪理论及源解析模型,并系统探讨了矿冶活动导致的同位素馏机理及不同金属同位素体系在矿冶影响区土壤重金属污染源解析中的应用,最后提出了该领域当前面临的挑战和未来可能的发展方向。

2 金属稳定同位素分析方法和示踪原理

2.1 金属稳定同位素分析方法

金属稳定同位素分析主要包括化学分离纯化和仪器测试2个步骤。为尽量减少基质元素对质谱分析的影响,同位素分析前需通过离子交换树脂等将目标元素与其他元素分离,进行目标元素的纯化和富集^[36]。一般情况下,元素分离纯化对实验环境的洁净度要求非常高,通常需要在超净室完成。由于同一种金属元素的不同同位素与树脂的反应速率不同,前处理流程的回收率过低可能导致反应产物的同位素组成与原始样品的同位素组成不同^[37]。此外,金属稳定同位素的准确测试还取决于样品分离后目标元素的纯度、背景和记忆效应等^[38]。正确、高效的化学前处理过程是进行高质量金属稳定同位素测试的重要前提。

质谱分析是稳定同位素分析中最通用、最精确

的方法。质谱仪主要由进样系统、离子源、质量分析器和离子检测系统4部分组成,通过电离样品中的分子或原子形成各同位素的相似离子,并在电场和磁场作用下,使具有不同质荷比的离子流分离从而进行检测。在众多质谱仪中,热电离质谱(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)^[39]和20世纪90年代以来快速发展的MC-ICP-MS是金属稳定同位素分析广泛采用的仪器^[40-41]。质谱技术是一种灵敏度高、响应速度快的同位素分析测试技术,可用于超低含量、超低丰度同位素比值的测定,但是在测试过程中容易出现仪器本身导致的质量馏,即质量歧视效应,影响测试结果的准确度^[42]。目前主要有3种方法来校正质量歧视效应^[43]:①标准一样品间插法。基于待测样品的目标金属同位素和标准的同种金属同位素具有一致的馏,待测样品和标准样品按顺序依次测试,测试时待测样品与标准样品的浓度、介质等高度匹配。这种校正方法受仪器的波动影响较大,对仪器的稳定性要求较高。②外标法。向溶液中添加质量数相近的元素进行校正,加入外标元素后,外标元素和目标元素的同位素比值同步进行测试,并将外标元素同位素比值作为目标元素同位素比值的内部标准进行校正,以消除仪器波动带来的影响。但是,外标元素和目标元素在测试过程中可能具有不同的馏效应,从而影响目标金属同位素比值的准确性。③双稀释剂法。向待测样品中加入已知同位素比值的稀释剂,通过数学模型对测试值进行迭代计算,获得样品的真实同位素组成。双稀释剂法通常用于具有4种或更多稳定同位素的金属体系,相较前2种方法其具有更高的准确度和精密性。该方法难点在于把握2种单稀释剂间以及双稀释剂与样品间的最优配比值。近年来,已经有研究者将标准一样品间插法和外标法结合起来进行质量歧视校正^[44-45],即在待测样品和标准样品中均加入合适的外标元素,然后使用标准一样品间插法进行测试。这一方法可以有效保证金属稳定同位素测试结果的精确度和准确度,有望成为将来重要的测试方法。

2.2 金属稳定同位素示踪重金属来源的基本原理

混合物质的同位素组成可以视为不同端元同位素组成的物理混合,当自然界中不同端元的金属同位素组成存在显著差异时,可将不同端元的同位素组成作为“标签”来识别混合物质的来源(图1)。图1(a)~图1(c)为金属稳定同位素混合的原理示意

图,指示了具有不同同位素特征的源在不同百分比下混合的结果。在矿冶影响区,矿冶活动会造成显著的金属同位素分馏,导致不同矿冶废弃物或衍生物的同位素组成不同。例如,在高温过程中,较轻的镉(Cd)同位素会优先进入气相中,残余固相中的Cd同位素组成较重^[46],即在经过高温冶炼后,飞灰和炉渣的Cd同位素组成存在显著差异[图1(d)]。由此可见,即使来源于相同矿体、不同物质或同一物质不同相之间同位素比值也可能存在差异。基于此,可利用矿石、矿冶废弃物或衍生物等潜在端元的金属同位素组成作为“标签”,识别矿冶影响区土壤中重金属的来源[图1(e)]。

在不同污染端元金属稳定同位素组成存在显著差异的前提下,利用金属同位素组成判定污染端元后,可进一步通过同位素质量守恒原理实现土壤中重金属污染端元的相对贡献量计算^[13,47](图2)。目前,国内外应用金属稳定同位素示踪土壤重金属污染来源的定性甚至定量研究逐渐增多。一般来说,较多学者采用二元混合模型和三元混合模型进

行定量研究,也有少数学者应用 IsoSource 模型和 SIAR 模型等对多污染端元的贡献进行定量研究。

(1)二元混合模型。通过源识别确定土壤中目标重金属仅来源于2个端元时,可采用最简单的二元混合模型计算每个来源对土壤重金属污染的贡献[图2(a)]:

$$\delta_{\text{soil}} = \delta_A f_A + \delta_B f_B \quad (1)$$

$$1 = f_A + f_B \quad (2)$$

式中: δ_A 和 δ_B 分别代表A和B 2个污染端元的同位素组成, f_A 和 f_B 分别代表A和B 2个污染端元的贡献率, δ_{soil} 代表目标土壤的金属同位素比值。但是,这种简单的二元模型无法得到多种污染源的准确贡献率,比如当同时存在农业活动灌溉、施肥^[48],交通活动尾气排放^[49],工业活动采矿和冶炼废渣^[50]、废气^[51-52]等多个污染源时,二元模型难以适用。实际矿冶影响区土壤通常存在多个污染来源,因此二元混合模型的适用性非常有限。

(2)三元混合模型。线性混合模型中除了上述二端元混合模型,目前应用较多的为三端元混合模

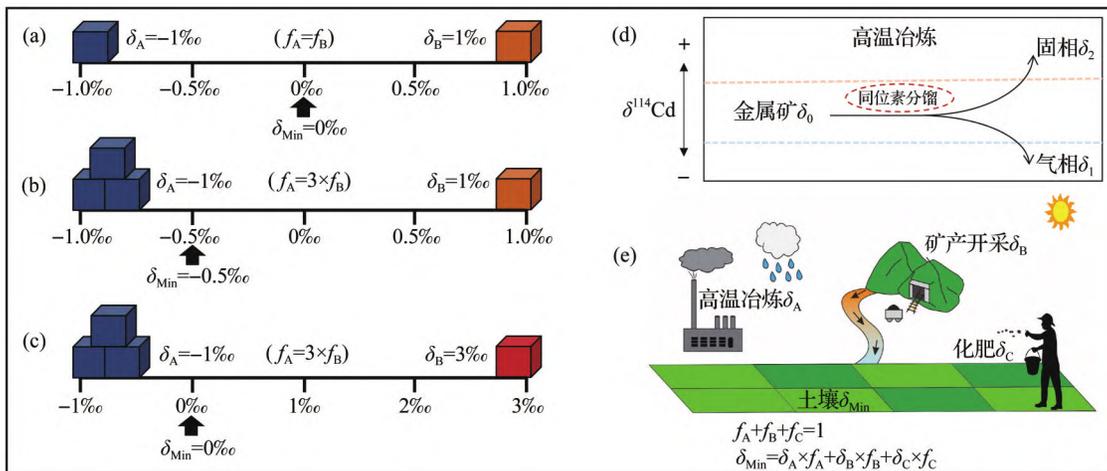


图1 金属稳定同位素土壤重金属污染源解析的基本原理

Fig.1 Principles of source apportionment of soil metals with metal stable isotopes

(a) 2个同位素特征相反、贡献相同的端元的混合(δ 为同位素组成, f 为贡献比例,蓝色方体代表端元A,橙色方体代表端元B);(b)不同贡献($f_A = 3 \times f_B$)、同位素特征相反的端元的混合(蓝色方体代表端元A,橙色方体代表端元B);(c)不同贡献($f_A = 3 \times f_B$)、不同同位素特征的端元的混合(蓝色方体代表端元A,橙色方体代表端元B);(d)金属冶炼厂高温冶炼过程中金属稳定同位素分馏示意图,在该例子中,Cd同位素分馏表现为重Cd同位素(δ_1)优先进入矿渣中,轻Cd同位素(δ_2)在气相中富集;(e)矿冶影响区周边农田土壤系统金属同位素示踪污染的示意图,该系统可以通过金属同位素特征来定量高温冶炼(A)、矿产开采(B)、化肥(C)3个端元对农田土壤的相对贡献率

(a) Depicts the mass balance between two metal pools of opposite isotope signatures and equal size (δ is the isotope composition, f is the contribution ratio, blue and orange cubes represent endmember A and B, respectively); (b) The mixing of different pool sizes ($f_A = 3 \times f_B$) and opposite isotope signatures (blue and orange cubes represent endmember A and B, respectively); (c) The mixing of pools with different sizes ($f_A = 3 \times f_B$) and different isotope characteristics (blue and red cubes represent endmember A and B, respectively); (d) A schematic diagram of metal stable isotope fractionation during high-temperature smelting in a metal smelter. In this example, Cd isotope fractionation appears as heavy Cd isotopes (δ_1) preferentially enter the slag and light Cd isotopes (δ_2) are enriched in the gas phase; (e) Illustrates a schematic example of a farmland soil system for which the relative fractions of endmember A, B, and C metal sources can be quantified by metal isotope signatures

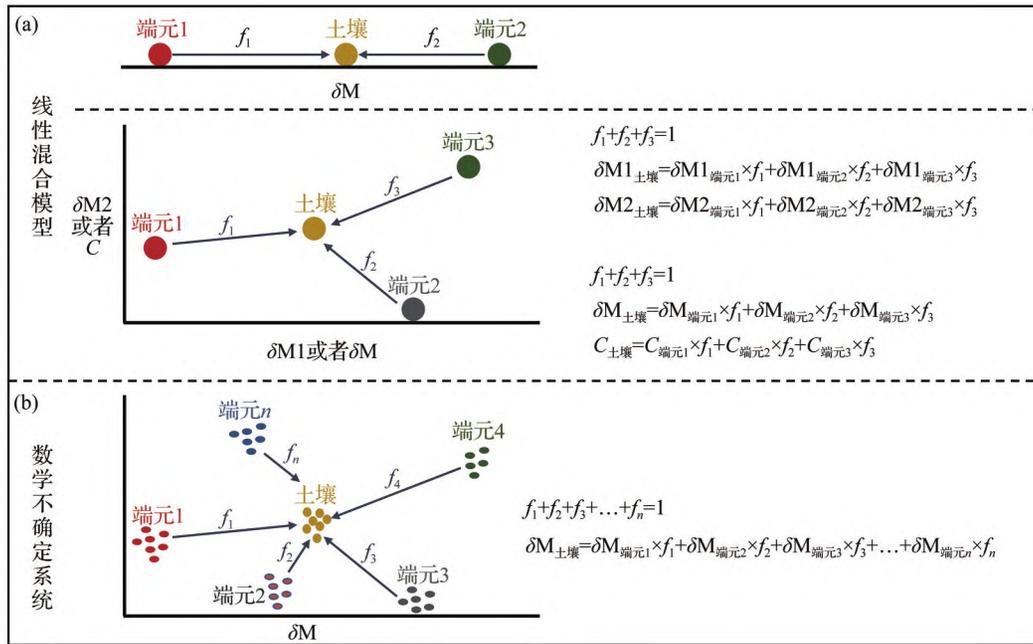


图 2 金属稳定同位素特征示踪土壤污染的端元混合模型原理示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the principles of mixing models used for source tracing with metal stable isotope signatures

混合模型基本原理为稳定同位素质量守恒。(a)线性混合模型中的二元、三元混合模型,该系统可以得到贡献率的唯一组合;

(b)多源情况下的数学不确定系统,IsoSource模型和SIAR模型等适用($f_1, f_2, f_3, f_4, \dots, f_n$ 为各污染端元的贡献率,

δM 表示金属稳定同位素组成, $\delta M1$ 和 $\delta M2$ 分别表示2种不同的金属稳定同位素, C 表示浓度)

The rationale is the conservation of stable isotope mass. (a) The binary and ternary mixing in the linear mixed model, the system can obtain the only combination of contribution rates; (b) The mathematical uncertainty system in the case of multiple sources, and the IsoSource model and the SIAR model are applicable ($f_1, f_2, f_3, f_4, \dots, f_n$ are the contribution of each endmember; δM represents the metal stable isotopes, $\delta M1$ and $\delta M2$ represent two different metal stable isotopes, respectively, and C represents the concentration)

型[图2(a)]。假设土壤重金属浓度为 C_{soil} 由重金属浓度为 C_A 的污染端元A、重金属浓度为 C_B 的污染端元B、重金属浓度为 C_C 的污染端元C混合而成,则可以通过金属质量平衡和同位素比值混合规律计算出3个污染端元分别的贡献率:

$$\begin{cases} C_{soil} = C_A f_A + C_B f_B + C_C f_C \\ \delta_{soil} = \delta_A f_A + \delta_B f_B + \delta_C f_C \\ 1 = f_A + f_B + f_C \end{cases} \quad (3)$$

此外,如果土壤中有2种重金属具有相同的污染来源,通过双同位素体系也可定量三端元的污染贡献。

$$\begin{cases} \delta_1 = \delta_{1A} f_A + \delta_{1B} f_B + \delta_{1C} f_C \\ \delta_2 = \delta_{2A} f_A + \delta_{2B} f_B + \delta_{2C} f_C \\ 1 = f_A + f_B + f_C \end{cases} \quad (4)$$

式中: δ_1 和 δ_2 分别代表污染土壤的2种金属同位素比值, δ_{1A} 和 δ_{2A} 分别代表污染端元A的2种金属同位素比值, δ_{1B} 和 δ_{2B} 分别代表污染端元B的2种金属同位素比值, δ_{1C} 和 δ_{2C} 分别代表污染端元C的2种金属同位素比值。在多个重金属具有相同污染来源的

前提下,增加同源的金属稳定同位素个数,可实现3个以上端元的贡献定量。但是由于同位素测试方法要求和成本均相对较高,同位素体系在3个以上的模型应用较少。

(3)IsoSource模型。二元混合模型和三元混合模型为线性混合模型,均可获得确定的定量结果。但是,当污染端元数量较多,而可列出的公式个数比未知数少时,线性混合模型不再适用于这种数学不确定系统。美国环保署推荐的开放获取源解析软件IsoSource模型可用于计算数学不确定系统中每个污染源的贡献^[53][图2(b)]。IsoSource利用同位素质量守恒原理,以二元模型和三元模型为基础,经过反复的运算,产生多种来源比例的组合^[54],其基本方程为:

$$\delta_{soil} = \delta_1 f_1 + \delta_2 f_2 + \dots + \delta_n f_n \quad (5)$$

$$1 = f_1 + f_2 + \dots + f_n \quad (6)$$

IsoSource模型可解决少同位素体系多污染源的情况,同时考虑到了同位素分馏效应对贡献率的影响。在实际使用运行时,用户需要在IsoSource模

型中输入污染端元和受体土壤样品的同位素比值以及所需的源增量和质量平衡公差,输出每个源的分布直方图和描述性统计信息,分析得到在误差允许范围内的每个源贡献率范围。

(4) 贝叶斯混合模型。在不确定数学系统中,随着混合模型中包含的潜在源数量的增加,每个源的贡献不确定性也随之增加。IsoSource模型可根据任意用户定义的阈值产生一系列可行的解,但是该模型无法包含不确定性和变化性,且输出的结果只能给出范围,未充分考虑数据的不确定性。贝叶斯计算可规避上述限制,在估算源对混合物的贡献时明确地考虑同位素值的不确定性(标准差和分馏系数等),从而提高结果的准确性。2008年和2010年,Moore等^[55]和Parnell等^[56]在IsoSource模型的基础上,采用贝叶斯计算方法分别开发了MixSIR(Mixing using Sampling-Importance-Resampling)模型和SIAR(Stable Isotope Analysis in R)模型。相比IsoSource模型,SIAR模型进一步考虑了源头和受体同位素的变异性,包含了多个可变性来源,可将源解析过程中的不确定性纳入其中,从而提高解析结果的确定性。2个模型的本质差异是,SIAR包含了MixSIR所缺少的整体残差项,并考虑了测试数据上的未知误差来源。实际操作中,MixSIR是一个建立在MATLAB平台上的图形用户界面(Graphical User Interface, GUI)程序,而SIAR需借助R软件进行分析。

2.3 金属稳定同位素分析技术以及混合模型的优势和不足

金属稳定同位素分析技术具有如下优点:①样本数量少;②分析精度高,对污染物源的辨别能力较高;③金属稳定同位素不受稀释效应的影响,准确性高。但是,金属稳定同位素分析的前处理过程非常耗时,对实验室的洁净度及整个实验流程的空白控制要求非常高,致使其应用受到限制。在测试方面,除了对样品前处理要求较高外,对仪器的稳定性要求也较高,一些无法避免的波动(如空调控制引起的温度、湿度短期波动)都会对测试产生较大的影响。目前的金属稳定同位素分析体系,在测试精度、分析效率及适用的样品类型等方面还需进一步提升。

结合模型计算,金属稳定同位素不仅可实现重金属污染源的定性解析,其在定量研究中的应用也日趋成熟。金属稳定同位素很难区分具有相似同位素组成的污染源。因此,当土壤中的多种重金属来源不同或不同来源的金属同位素组成相近时,金

属同位素对土壤重金属污染源解析的效果较差。此外,全面选择潜在污染源是利用金属同位素进行土壤重金属源解析的重要步骤,这要求研究者在前期进行大量调查时,确保把所有可能的潜在污染源都纳入模型中。虽然IsoSource模型和SIAR模型能够实现多源定量分析,但最终得到的结果只是不同源对受体土壤可能的贡献率范围和平均值。目前仍较难实现多种源头的准确解析,因此模型的进一步完善是未来需要突破的方向。

3 矿冶影响区土壤重金属污染来源与过程的稳定同位素示踪

3.1 矿冶活动作用下金属同位素分馏机制

相对原子质量不同会导致同一元素的不同同位素间的物理化学性质不同,因此物理、化学和生物反应可使反应物与产物之间的同位素组成发生变化,即发生同位素分馏^[13]。矿冶区矿石的开采搬运、选矿和冶炼提取均涉及复杂的工艺过程^[57],这些过程包括较多复杂的物理化学反应^[50],引起同位素分馏从而使原始矿石和最终物料间的金属稳定同位素组成存在差异。此外,矿山区通常堆积大量的尾矿和废渣,这些尾矿库堆在长时间的曝晒或沉积后可能发生强烈的风化作用,进而导致矿冶废弃物的金属稳定同位素组成发生改变。

3.1.1 高温焙烧(冶炼)

高温过程通常是冶金中的第一个处理阶段,为熔炼或湿法冶金做准备。矿石高温冶炼过程中温度最高可达1 200 °C,导致Cd和Zn等熔点较低的元素蒸发。目前普遍认为高温蒸发过程具有动力学分馏(Langmuir)和平衡分馏(Knudsen)2种机制,具体取决于蒸汽物质产生速率相对于它们从蒸发表面的逸出速率^[58]。当蒸发气体能够瞬间从蒸发表面除去时,蒸发速率达到最大值,通常发生Langmuir分馏^[59]。当表面上蒸发物质的蒸汽压等于其平衡分压时,系统达到平衡状态即发生Knudsen蒸发^[60]。平衡时的同位素分馏仅受2种同位素平衡分压比值的控制,在高温下会非常接近,因此Langmuir蒸发引起的同位素分馏明显大于Knudsen蒸发引起的同位素分馏^[61-63]。Sossi等^[64]研究了铁玄武岩熔体蒸发过程中铜(Cu)同位素和Zn同位素分馏的结果,采用HKL(Hertz-Knudsen-Langmuir)方程定量评价高温蒸发过程中同位素分馏机制。发现Cu和Zn的分馏系数($\Delta_{\text{vap-liq}}$)随着氧压降低而增加,这主要是元素在硅酸盐熔体中的扩散

速度相对于蒸发损失的速度更缓慢造成的。Wombacher 等^[65]采用 GPL 定律 (Generalized Power Law)^[66]评估了 Cd 同位素在蒸发过程中的动力学分馏和平衡分馏,发现该过程存在明显的质量依赖分馏,并认为该分馏过程不是由 Cd 分子的蒸发或混合过程、或者 Cd 在熔体中缓慢的自扩散引起的,而是 Cd 蒸气部分再冷凝(逆反应)进入熔体相导致的,表明蒸气和熔体之间可发生明显的平衡同位素分馏,分馏因子高达 1.007。

除上述实验和理论计算结果外,高温过程中金属同位素分馏在诸多金属冶炼厂也得到证实。Mattielli 等^[67]发现 Pb-Zn 矿冶炼厂的挥发性污染物(飞灰、熔炼炉飞尘、废气)富集轻 Zn 同位素,固体废弃物(矿渣、尾矿、煤灰)富集重 Zn 同位素,这使得部分矿冶废弃物表现出 Zn 同位素组成的极端值^[68-71]。Shiel 等^[72]对加拿大的某 Pb-Zn 冶炼和精炼样品进行了高精度 Zn 和 Cd 同位素比值分析,发现 Zn 和 Cd 同位素在 ZnS 和 PbS 精矿加工过程中存在明显的同位素分馏现象,不同冶炼厂样品的 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 和 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 的最大差值分别为 0.42‰ 和 1.04‰。与该研究中发现的分馏水平相比,Chrastný 等^[73]发现 Pb-Zn 冶炼厂过滤器和炉渣样品中的固体颗粒与原始矿石没有明显的 Cd 同位素差异,而红浮选废物、粒状废物和最终精炼废物的同位素组成显著不同。Zhou 等^[74]对华南某大型 Pb-Zn 冶炼厂的原料和不同冶炼阶段产生的工业废料进行了 Tl 同位素分析,发现在熔炼过程发生明显的 Tl 同位素分馏,较轻的 Tl 同位素富集于气相,重同位素富集于残渣中。

3.1.2 (电)化学工艺

(电)化学选矿是基于矿物组分的化学性质差异,利用化学方法使目标组分或杂质组分选择性溶于浸出溶剂中,从而达到分离的目的^[75]。最早在 2004 年, Rodushkin 等^[76]证实了电镀 Zn 会发生显著的同位素分馏。Kavner 等^[77]研究了与氧化还原有关的铁(Fe)同位素分馏并发现 Fe 还原过程中的同位素分馏具有电压依赖性。在此基础上, Kavner 等^[78]进一步研究了冶炼厂氧化还原驱动的 Zn 稳定同位素分馏机制,发现 Zn 具有与 Fe 相似的结果,电化学还原后,镀 Zn 金属成分相对于溶液中剩余的 Zn^{2+} 富集轻 Zn 同位素,且分馏系数与电压有关,认为电化学过程比焙烧过程诱发了更大的 Zn 同位素分馏,并用修正的 Marcus 理论解释了该电化学同位素分馏的物质向电极表面的扩散运输和电子转移反应动力学 2 种机理^[78]。Black 等^[79]则将该分馏现

象解释为不同有效活化能的动力学过程之间的竞争,即具有大活化能的传质受限(扩散受限)动力学产生了较小的分馏;电化学沉积动力学具有较小的有效活化能,在较低的沉积速率和较高的溶质流体动力学通量下产生较大的分馏。除了上述电化学实验发现和理论计算的同位素分馏, Tonhá 等^[80]采集巴西东南部某 Zn 冶炼厂尾矿等物质并分析了 Zn 同位素组成,发现湿法冶炼 Zn 过程导致明显的 Zn 同位素分馏,冶金废料相对矿石富集轻 Zn 同位素。

3.1.3 尾矿风化

尾矿中硫化物与氧气或细菌发生反应生成酸性水,酸性水一旦生成,将促进金属硫化物的溶解,加剧尾矿淋溶和内部化学反应,包括氧化还原、沉淀、溶解、吸附解吸附和有机络合等,这些反应均能导致矿冶废弃物的金属稳定同位素组成分异:①氧化还原是多价态过渡金属元素同位素分馏的重要控制因素,通常氧化反应发生正分馏,还原反应发生负分馏^[81]。②金属硫化物发生沉淀反应时,沉淀矿物的同位素组成通常相对液相更轻,即残余流体更易富集轻同位素^[82-83]。但也有学者认为重金属单向沉淀介导动力学分馏,固相沉淀富集轻同位素;固液两相发生平衡分馏,固相富集重同位素^[84]。③矿物溶解过程中,目前的研究认为,不完全溶解一再沉淀反应中平衡同位素分馏和开放体系瑞利蒸馏相结合可解释次生矿物相对原始硫化物富集重同位素的现象^[85]。④重金属在矿物颗粒(氧化物、氧化氢氧化物、黏土、碳酸盐和硅酸盐)上的吸附取决于矿物的性质(如吸附能力)和溶液条件(如 pH 值和离子强度等)^[86-89],吸附剂种类不同[金属(氢)氧化物、黏土矿物、有机物和生物表面等],吸附能力参差不齐,引起的同位素分馏程度也存在显著差异,如金属氧化物表面吸附 Cu(II)形成键能较强的双齿配位键与四面体内环结构,从而富集重同位素^[90];高岭土则优先吸附同位素组成较轻的 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 络合物^[91]。总的来说,在发生平衡分馏时,溶液相重金属和吸附相重金属配合物的配位数和键长通常是分馏的驱动因素^[92-93]。⑤重金属与官能团络合介导的同位素分馏主要由键合热力学差异引起,包括振动频率和零点能的差异^[46,94],比如在 Fujii 等^[95]的研究中,通过密度泛函理论和热化学手段发现, ZnCl_2 /冠醚体系的分馏由同位素之间吉布斯自由能差异所决定。

在尾矿的风化过程中,实际发生的界面反应和地球化学过程更为复杂,金属同位素的分馏机制也

更加复杂。Matthies等^[96]在反应池中对尾矿进行了加速氧化风化过程研究并分析了Zn同位素组成,发现尾矿风化过程中Zn的迁移受矿石溶解、吸附和解吸的影响,矿石溶解导致次生矿物富重Zn同位素,矿石吸附过程固定了重Zn同位素,因此解吸导致渗滤液富重Zn同位素。Zhang等^[97]模拟矿石风化释放Cd过程中Cd同位素的分馏,发现风化浸出的Cd相对矿石富集重Cd同位素,而这一Cd同位素分馏过程也在尾矿自然风化样品中得以印证。Roebbert等^[98]对某斑岩铜矿尾矿库中的尾矿进行了连续提取并测试了不同形态Cu同位素,发现水溶性Cu的浓度从尾矿库底部到顶部呈上升趋势,与Cu同位素比值呈负相关关系。这一结果发生的主要原因是,在硫化物风化过程中氧化和微生物溶蚀作用优先损失轻Cu同位素,而重Cu同位素被底部Fe氧化物吸附。

3.2 典型金属稳定同位素在矿冶影响区土壤重金属污染源解析中的应用

目前,利用金属稳定同位素在矿冶影响区域进行土壤重金属污染溯源的研究日渐丰富,涉及的主要元素包括Zn、Cd、Cu、汞(Hg)、铊(Tl)、镍(Ni)、钒(V)等与矿产活动密切相关的重金属^[13,99](图3)。不同金属元素的稳定同位素分馏机理及示踪应用侧重点存在较大的差异,本文对以上典型重金属的土壤污染源解析应用分别进行归纳与总结。

3.2.1 Zn同位素

Zn有5个稳定同位素⁶⁴Zn(48.63%)、⁶⁶Zn(27.90%)、⁶⁷Zn(4.10%)、⁶⁸Zn(18.75%)和⁷⁰Zn(0.62%),常用的

表示方式为 $\delta^{66/64}\text{Zn}$,常用的参考标准为JMC 3-0749和IRMM 3702(为了便于比较,本文中Zn同位素数据均以IRMM3702为标准报道)。

地表天然物质的Zn同位素变化通常较小[硅酸盐地球(Bulk Silicate Earth, BSE): $0.28‰\pm 0.05‰$; Zn硫化物矿床: $0.05‰\sim 0.26‰$],但由于Zn的沸点较低,在高温过程中Zn同位素会发生较大分馏。如煤中的重Zn同位素和有机质结合,在燃烧过程中优先释放到大气颗粒中^[100];而在金属冶炼的高温过程中,较轻的Zn同位素释放到大气,重Zn同位素则进入残渣中,因此Zn同位素可用来识别大气来源的Zn^[16]。Bigalke等^[68]发现冶炼厂附近高度污染的土壤具有较轻的Zn同位素组成,指示冶炼活动产生的轻Zn同位素的沉降输入。同样,Juillot等^[101]对欧洲某Pb-Zn矿冶炼厂周边土壤剖面的Zn同位素进行了研究,发现剖面底层的Zn同位素接近地质背景,而土壤剖面表层的Zn同位素与冶炼厂废弃物的Zn同位素相近,揭示了矿冶活动对土壤中Zn的输入。Wang等^[102]利用Zn同位素建立了长期受采煤活动影响的矿区土壤中Zn积累机制与开采活动之间的关系,Zn同位素指示了土壤中的Zn主要来源于脉石和粉煤灰中细颗粒,其平均贡献为67%。

另外,Zn属于过渡族金属元素,普遍存在于各类矿物、岩石和生物体中,矿石的采选、加工及生物利用等过程均易导致Zn同位素发生分馏。如金属硫化物沉淀过程中,沉淀相对溶液更加富集轻Zn同位素^[85];由于较重的Zn优先以四配位四面体的配合

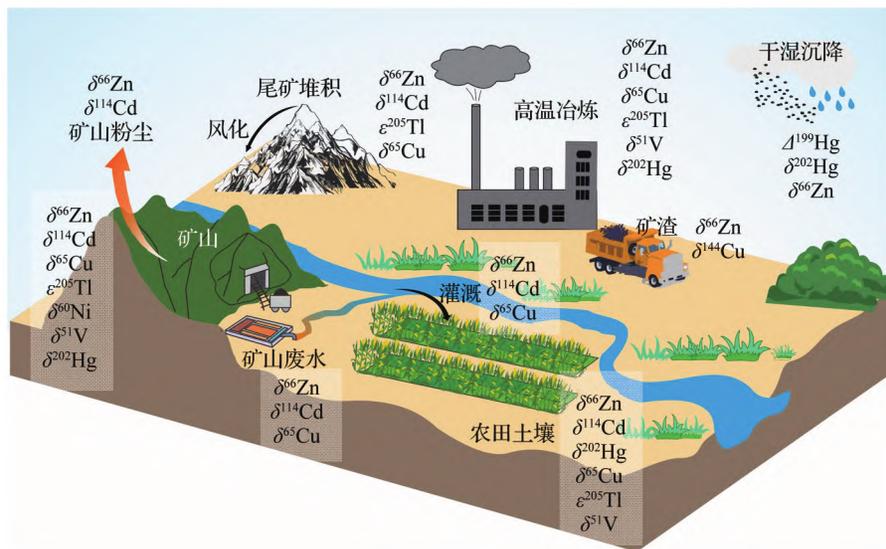


图3 矿冶影响区土壤重金属源及迁移过程解析的金属稳定同位素体系总结

Fig. 3 Overview of the reviewed stable isotope systems that be used for the source apportionment of soil metals in mining- and smelting-affected areas

物方式络合, Fe 的氢氧化物优先吸附重 Zn 同位素^[103]。Liu 等^[104]发现酸性矿山废水 (Acid Mine Drainage, AMD) 在形成沉淀的过程中会产生显著的 Zn 同位素分馏, 使 AMD 与 AMD 沉淀之间的 Zn 同位素组成存在差异, 并采用二端元混合模型解析矿山周边农田土壤中的 Zn 来源, 结果表明土壤中 Zn 主要来源于 AMD 沉淀, 并通过地表径流迁移。贵州某典型 Pb-Zn 矿场周边的表层土壤的 Zn 同位素组成落在了尾矿、矿山粉尘及背景土壤的 Zn 同位素组成范围内, 可用三端元模型定量评估采矿活动的污染贡献^[105]。

从目前的研究来看, 当高温工业来源 (例如, 煤炭燃烧、冶炼、焚烧) 在土壤污染中起主导作用时, Zn 同位素能有效地识别土壤金属来源。然而, 与具有独特 Zn 同位素比值的矿冶活动来源相比, 其他来源如交通活动和化肥来源的 Zn 同位素组成相似, 均约为 0.2‰^[16], 因此很难对这些来源进行识别与区分。此外, 某些原位生物地球化学过程 (沉淀、吸附等) 会导致 Zn 同位素发生分馏, 这会导致污染源的 Zn 同位素信号被掩盖, 从而给源识别带来挑战。

3.2.2 Cd 同位素

Cd 有 8 个稳定同位素, 分别为 ¹⁰⁶Cd (1.2%)、¹⁰⁸Cd (0.9%)、¹¹⁰Cd (12.5%)、¹¹¹Cd (12.8%)、¹¹²Cd (24.1%)、¹¹³Cd (12.2%)、¹¹⁴Cd (28.7%) 和 ¹¹⁶Cd (7.5%), 通常采用 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 表示 Cd 同位素组成, 参考标准为 NIST SRM 3108。自然界中的 Cd 主要以 +2 价形式存在, 不易氧化或还原, 加之质量数较大, 因此 Cd 同位素在多数自然过程中分馏相对有限 (约 0.2‰)^[46]。但研究发现, 高温蒸发 (冷凝) 过程会产生显著的 Cd 同位素分馏 (可达 1‰)^[65], 致使其在定量解析受高温冶炼影响的土壤重金属污染方面具有明显优势。Cloquet 等^[106]首次采用 Cd 同位素结合放射性成因 Pb 同位素, 定量解析了法国北部某 Pb-Zn 冶炼厂周边表层土壤中重金属的来源。研究结果显示, 冶炼厂周边表层土壤与母质相比富集轻 Cd 同位素, 这与来自冶炼厂的粉尘具有高 Cd 含量和轻 Cd 同位素组成特征一致, 表明 Cd 主要通过粉尘沉降的途径进入土壤。不同成因的矿床 Cd 同位素组成差异显著, 比如 Pb-Zn 矿床 (包括闪锌矿、方铅矿) 的 Cd 同位素组成在 -1.53‰~0.34‰ 变化^[107], 比大部分地质样品的 Cd 同位素组成变化范围大。Wen 等^[108]研究发现云南某 Pb-Zn 矿场的矿石和矿渣的 Cd 同位素组成与背景土壤明显不同, 可采用二元混合模型解析表层土壤中重金属的来源。

近年来, 随着对 Cd 同位素分馏机制的进一步研究以及更多 Cd 污染源同位素数据的报道^[109-110], 使用 Cd 同位素进行土壤污染示踪同时暴露出很多问题。首先, 土壤中 Cd 的迁移转化及生物利用等过程会发生同位素分馏。比如土壤矿物和有机质对 Cd 的吸附过程和 Cd 的生物吸收等均会使土壤的 Cd 同位素发生分馏^[73], 会在一定程度上掩盖矿冶活动来源的 Cd 同位素信号, 增加了源识别难度^[111-113]。例如 Imseng 等^[111]研究发现母质风化作用会使土壤的同位素组成变较轻; Chrastný 等^[73]分析了波兰南部 Pb-Zn 冶炼厂周边的剖面土壤 Cd 同位素, 发现土壤 Cd 同位素异质性, 并认为这主要是土壤剖面中溶解的 Cd 物种与固体土壤化合物的相互作用所产生的。除此之外, 农业活动的 Cd 输入也会导致土壤中的 Cd 同位素信号变得复杂, Salmanzadeh 等^[112]对比了 2000 年前和 2000 年后农业土壤的 Cd 稳定同位素, 发现二者具有明显的差异, 指出 2000 年后增加了一个新型肥料的污染端元。上述所有过程均会影响源与汇的 Cd 同位素组成并导致源解析结果发生偏差。

3.2.3 Cu 同位素

Cu 有 ⁶³Cu 和 ⁶⁵Cu 2 个稳定同位素, 自然丰度分别为 69.17% 和 30.83%。Cu 同位素组成通常参照的标准物质为 SRM 976, 并以 $\delta^{65/63}\text{Cu}$ 值表示。与 Cd 和 Zn 明显不同, Cu 具有较高的沸点, 在高温冶炼过程中, Cu 同位素分馏有限^[16], 因此高温冶矿废弃物通常反映了矿石的 Cu 同位素组成。低温地球化学过程则是 Cu 同位素分馏的主要原因, 比如土壤矿物和有机质的吸附作用^[94, 114]、氧化还原^[115]以及矿物溶解^[116-117]等。对于 Cu 稳定同位素在土壤重金属污染示踪中的潜力, 目前有多种看法: ①自然界中矿石和矿物的 Cu 同位素组成变化范围 ($\delta^{65/63}\text{Cu} = -17‰ \sim +10‰$) 远大于土壤的 Cu 同位素组成变化 ($\delta^{65/63}\text{Cu} \approx -1‰ \sim +1‰$)^[118-122], 这表明人为源的 Cu 同位素组成与自然土壤的 Cu 同位素组成可能存在较大差异^[123], 因此 Cu 同位素可以有效地示踪人为源和自然源。如在纳米比亚某冶炼厂, Křibek 等^[124]发现靠近尾矿区的土壤具有与浮选尾矿相近的较重的 Cu 同位素组成, 而远离尾矿区的土壤的 Cu 同位素组成较轻, 反映了距矿区不同距离土壤污染来源的差异。②由于单一源内低温表生地球化学过程引起的分馏通常比不同源间的同位素变化大得多, 使用 Cu 同位素进行源解析较困难^[70]。比如 Dótor-Almazán 等^[125]发现母岩的 $\delta^{65/63}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ 值范围为

-0.09‰~+0.54‰,而尾矿 $\delta^{65/63}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ 值的范围为-1.19‰~+0.91‰,表明在采矿过程中,Cu同位素发生较大的分馏,并导致母岩与尾矿同位素特征重叠,因此无法进行源识别。Bigalke等^[68]发现Cu冶炼厂周边土壤、冶炼厂废弃物及母岩的Cu同位素组成差异较小,因此无法确定土壤中Cu的具体来源。③土壤的Cu同位素可能会受到后期地球化学过程的影响从而降低源解析结果的准确性。Mihaljevič等^[126]调查了某矿山尾矿坝附近土壤发现,该尾矿坝附近土壤的Cu同位素组成受到吸附作用的影响,从而导致尾矿输入的Cu同位素组成不再具有特征性。类似的,Šillerová等^[127]发现硫化物矿石冶炼厂周边表层土壤的Cu同位素组成与冶炼样品的相似,均比基岩重,可能是矿石加工对土壤中Cu的潜在贡献,但也可能是生物地球化学过程导致土壤中富集重Cu同位素。因此,目前建立的Cu同位素体系表明,Cu同位素只能简单区分人为源和自然源这两大类污染源,而具体示踪矿冶活动区各污染源具有挑战性。

3.2.4 Hg同位素

Hg在自然界中有7个稳定同位素,分别为 ^{196}Hg (0.15%)、 ^{198}Hg (9.97%)、 ^{199}Hg (16.87%)、 ^{200}Hg (23.1%)、 ^{201}Hg (13.18%)、 ^{202}Hg (29.86%)和 ^{204}Hg (6.87%),常用的表示方式为 $\delta^{202/198}\text{Hg}$,一般参考的标准物质为NIST SRM 3133。Hg能以无机和有机形式存在,形态转化过程中的生物以及非生物反应除了能导致Hg同位素的质量分馏还能导致Hg的非质量分馏(用 $\Delta^X\text{Hg}$ 表示,X可代表199、200、201、204)^[128-129]。Hg易挥发,因此在所有的高温工业过程中(金属冶炼、煤炭燃烧、水泥生产和垃圾焚烧等)都会发生Hg质量分馏,通常挥发相富集轻Hg同位素,残渣相富集重Hg同位素^[130]。Hg是目前在自然界中发现的唯一能发生非质量分馏的重金属,包括奇数同位素非质量分馏和偶数同位素非质量分馏。目前的研究表明Hg的非质量分馏主要是光化学反应导致的,例如,由于大气光化学反应,在雨水和雪样品中能观测到较大的非质量分馏^[131]。Hg的这两种非质量分馏与质量分馏共同组成了Hg同位素三元体系,显示了其在生物地球化学示踪应用方面的巨大潜力。质量分馏特征是矿冶影响区污染来源的重要指标,而非质量分馏则表明该污染物的远距离大气迁移。利用Hg同位素示踪Hg迁移转化的研究相对较多,在矿冶影响区,Pribil等^[132]利用Hg同位素揭示遗留Hg矿区对周边环境的影响,发现矿冶活动导致

$\delta^{202/198}\text{Hg}$ (-2.25‰~0.96‰)和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (-0.12‰~0.72‰)的变化范围较大,土壤中Hg的来源主要包括Hg矿风化、矿石加工过程气态Hg排放和地热活动。由于Hg性质特殊,在利用Hg同位素分析来识别Hg污染的来源和途径时,应结合固相Hg形态分析来区分Hg源及相关的Hg形态转化过程^[133],从而区分进入矿冶影响区周边环境的更多生物可利用形式的Hg^[134]。Baptista-Salazar等^[135]认为矿石加工过程的Hg形态变化会导致Hg同位素组成发生较大变化,他们将Hg同位素与固相Hg形态分析相结合,发现Hg同位素比值反映了不同Hg的种类,从而指示了不同的Hg污染源。总之,目前建立的Hg同位素体系已明确Hg同位素可以作为Hg污染源和生物地球化学反应及其发生程度的示踪剂,可为矿冶影响区土壤重金属污染提供更加丰富的示踪信息,加深对矿冶影响区Hg污染的认识。

3.2.5 Tl同位素

Tl只有2个稳定同位素,分别为 ^{203}Tl (29.5%)和 ^{205}Tl (70.5%),常用的表示方式为 $\epsilon^{205/203}\text{Tl}$,通常参考标准为NIST SRM 997。由于同位素之间相对质量差很小,Tl同位素在自然界的组成变化范围小于大多数稳定同位素,加之早期分析技术的限制,因此长期认为Tl同位素在自然界不会产生较大的同位素分馏^[136-137]。近年来,随着Tl同位素分析及测试方法的日趋成熟,高温/低温地球化学过程中的Tl同位素分馏相继被发现,利用Tl同位素识别Tl污染源的应用也相应增加^[138-139]。通常冶炼厂的原料和不同冶炼阶段产生的工业废料的Tl同位素组成会发生较大变化,熔炼过程的同位素分馏使较轻的Tl同位素明显富集于气相^[74]。Vaněk等^[140]发现受采矿和冶炼活动影响的表层土壤 $\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NIST997}}$ (-3.92~-2.69)与矿石(-3.67)、矿渣(-3.31)和其他废弃物(-4.77~-3.60)相似,而与未受污染的深层土壤(-2.71~-0.41)存在明显不同,剖面深层土壤的Tl同位素组成比矿冶污染来源更重,这可能是由于特定的吸附和/或降水过程导致的,但这样的分馏作用并不影响Tl同位素指示表层土壤中来自矿冶活动的Tl输入。与其他污染重金属元素相比,土壤中的Tl流动性较低,被植物利用相对较少,因此Tl同位素在生物利用过程中发生分馏的可能性较低,可以清晰地指示来自矿冶影响区的影响^[141]。基于此,研究者利用Tl同位素结合二端元混合模型对矿冶区周边污染土壤进行Tl污染源定量解析^[141]。目前对Tl同位素分馏机理的认识还不够系统,这限制了它在

示踪迁移过程中的应用,但已形成的Tl同位素示踪体系明确肯定了Tl同位素在土壤Tl污染源解析中的重要作用及潜力^[138,142-143]。

3.2.6 Ni同位素

Ni有5个稳定的同位素,分别为⁵⁸Ni(68.08%)、⁶⁰Ni(26.22%)、⁶¹Ni(1.14%)、⁶²Ni(3.63%)和⁶⁴Ni(0.93%)。Ni同位素通常被报道为以SRM 986为标准的 $\delta^{60/58}\text{Ni}$ 值。由于Ni具有高沸点,高温煅烧过程不会产生明显的Ni同位素分馏。目前,相对有限的研究证实了Ni同位素具有辨别土壤中Ni的矿冶活动来源和自然源的潜力,尤其是受矿冶活动影响严重的区域。Ratić等^[144]发现冶炼厂周边土壤($\delta^{60/58}\text{Ni}=-0.19\text{‰}\sim-0.10\text{‰}$)相对未受污染影响的土壤($\delta^{60/58}\text{Ni}=-0.26\text{‰}\sim-0.04\text{‰}$)具有更重的Ni同位素组成,显示了冶炼活动对周边土壤的影响;由于Ni-Cu冶炼厂周边表层土壤的Ni同位素比值与基岩存在显著差异,而与炉渣Ni同位素组成相近^[127],因此Ni同位素组成可以指示矿冶输入的Ni。但是,其他的低温生物化学反应及各种界面过程,如植物吸收、吸附、络合、溶解或沉淀等会导致Ni同位素发生分馏^[145-149]。Ni与羧基结合将导致小于0.2‰的分馏^[147];Ni与水铁矿吸附/共沉淀导致固相富集轻Ni同位素($\Delta^{60/58}\text{Ni}_{\text{dissolved-sorbed}}=+0.35\text{‰}\pm 0.10\text{‰}$)^[148],且这个过程介导的同位素分馏与pH相关,在低pH值时分馏系数变成负值,此时较重的Ni同位素在固相富集,这可能是由于在水铁矿结构中除了八面体 Ni^{2+} 外还存在少量四面体 Ni^{2+} ^[150];由于在风化过程中重同位素在溶解相优先输出,土壤中含Ni黏土矿物和铁氧化物的形成可能导致重同位素的耗损^[149]。这些过程可能会伴随着Ni在土壤中的迁移转化及富集,因此在使用Ni同位素来追踪土壤中Ni来源时,应考虑这些过程导致的Ni同位素分馏造成的影响^[127,144]。

3.2.7 V同位素

V有2个稳定同位素,分别为⁵⁰V(0.24%)和⁵¹V(99.76%)。V的稳定同位素组成可表述为 $\delta^{51/50}\text{V}$,参考的标准为Alfa Aesar V溶液。因为V的2个稳定同位素在丰度上相差悬殊,V同位素的精确测量对仪器配置和化学纯化有较高的要求。因此目前对V同位素分馏机理的认识十分有限,同时利用V同位素进行矿冶影响区土壤源解析的研究也相对缺乏。土壤和大陆地壳具有相似的 $\delta^{51/50}\text{V}$,表明土壤的风化和生物地球化学循环产生的V同位素分馏有限^[151]。与之相比,高温过程中可能发生显著的V同

位素分馏。在矿石($\delta^{51/50}\text{V}=-0.72\text{‰}\pm 0.1\text{‰}$)高温冶炼过程中,蒸发导致较轻的V同位素富集在冶炼飞灰($\delta^{51/50}\text{V}=-0.94\text{‰}\pm 0.011\text{‰}$)中,而较重的V同位素则残留在高温炉渣($\delta^{51/50}\text{V}=-0.63\text{‰}\pm 0.033\text{‰}$)中^[152]。V是矿冶活动区的新兴污染重金属,目前矿冶影响区V同位素示踪应用十分稀少,有限的研究证实了V同位素可以示踪高温冶炼厂周边土壤中的V污染;攀枝花地区土壤V同位素组成由背景土壤及飞灰两端元混合,在剖面中部土壤中发现了飞灰的V同位素组成特征信号,表明飞灰是该地区土壤V的重要来源并存在向深层土壤迁移的过程^[152]。

3.3 金属稳定同位素在重建矿冶活动历史中的应用

由于资源枯竭和环境保护等原因,我国众多金属矿山和冶炼厂关闭或者降低规模,但是停止或减少开采并不能改变过去的矿冶活动已经产生的环境影响。目前,矿冶影响区域土壤重金属污染的金属稳定同位素源解析以及示踪的研究大多数都集中在“点一面”空间尺度或“现在的状态”。而重建矿山开采和矿产冶炼的重金属污染历史对于有效管控矿山重金属污染具有重要的科学价值。有学者利用年轮化学及湖泊沉积柱重金属浓度变化反演矿冶历史活动的影响^[153-156],但是这些研究大多仅停留在重金属浓度的历史变化层面,一定程度上限制了在时间尺度上矿冶活动影响的认知。部分学者充分利用金属稳定同位素的示踪优势,将记载了历史信息的沉积物与金属稳定同位素相结合,重建了矿冶活动的污染历史。Sivry等^[71]通过对沉积柱Zn同位素的研究重现了历史冶金活动对Zn同位素分馏的影响,讨论了Zn提取工艺、Zn提取率和Zn同位素分馏之间的联系。结果表明,1952—1972年沉积的沉积物中 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 均值为 $0.95\text{‰}\pm 0.08\text{‰}$,指示冶炼厂采用的电解—热联合提取Zn的方法。在20世纪70年代后期沉积的沉积物中, $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 值增加,在80年代达到最大值1.35‰。这些较重的Zn同位素组成可能与1976年/1977年电解取代热废物处理后Zn的提取量进一步增加有关。Aebischer等^[52]对比了靠近采矿区以及远离矿区的2个湖泊沉积柱中的Pb、Zn、Fe同位素,发现采矿对周边环境产生了深远的影响,确定了采矿时期不同阶段的沉积物来源:1939—1977年采矿期污染源主要是城市尘埃和尾矿;矿区开采后期(1977—2012年)沉积物来源是现代远距离的大气沉降。在后续的工作中,利用金属稳定同位素重建环境历史过程,解析矿冶工业历

史时期对土壤金属稳定同位素特征以及重金属的迁移富集的影响机制,明确土壤金属稳定同位素变化与历史矿冶活动之间的关系,有望进一步深化矿冶影响区金属稳定同位素示踪的应用。

3.4 矿冶影响区土壤重金属污染来源的稳定同位素示踪研究小结

经过几十年的发展,金属稳定同位素在土壤重金属源解析应用中发挥着越来越重要的作用。采用金属稳定同位素对矿冶影响区土壤中重金属来源及迁移过程进行示踪的一个关键前提是对不同源的金属同位素信号进行辨别,并通过混合模型对污染土壤来源的贡献进行定量计算。相比其他的源解析方法,金属稳定同位素源解析具有精度高、样品量小和溯源结果精确等优势。其中,由于Zn、Cd和Hg元素在选矿、尾矿风化、电解、高温焙烧等过程会发生金属同位素分馏,且在高温过程中发生的分馏尤为显著,导致原始矿石与矿冶产生的污染物及废弃物之间具有明显的同位素差异,因此这些金属稳定同位素体系的土壤重金属源解析具有较大优势,应用也相对较多。与之相反,Cu和Ni在高温过程中同位素分馏有限,但是矿石的同位素组成与土壤的同位素组成差异较大,因此可以直接指示原始矿石的同位素信号。但是,金属同位素源解析仍然存在一定的局限性。首先,金属同位素分析方法条件要求高、测试昂贵,在一定程度上限制了金属稳定同位素示踪的推广应用。另外,如果目标元素含量较低且干扰元素复杂,分离纯化过程以及高精度测试的难度也增加。因此不同金属同位素在矿冶影响区土壤重金属污染源解析中的研究深度不一。例如V,由于分析技术的限制,目前对V同位素分馏机制还处于初期研究阶段,土壤重金属源解析应用研究也相对缺乏。其次,金属稳定同位素源解析的前提是不同的污染源具有明显的同位素组成差异,因此当土壤中重金属的来源具有相似的金属同位素组成时,无法进行有效源识别。第三,在较多生物地球化学过程中(例如矿物溶解、吸附、共沉淀、生物作用等),Zn、Cd、Cu、Hg、Tl和Ni均可发生不同程度的同位素分馏,金属同位素分馏可能会导致污染源的同位素信号被掩盖,增加了源识别的难度,也给土壤重金属污染来源与过程示踪应用带来挑战。

4 未来研究展望

金属稳定同位素分析技术及其土壤重金属污

染源解析应用均具有较大的发展和提升空间。结合目前该研究领域的不足,未来研究重点包括:

(1)采用Pb等放射性成因同位素联合其他金属同位素的双金属同位素(或多金属同位素)体系进行土壤重金属污染源解析可进一步提升源解析的精确性。Pb同位素在次生环境中不易发生分馏,是一种极具优势且研究相对成熟的指纹示踪工具,也是目前溯源应用最广泛的金属同位素,但仍然存在污染源之间同位素信号差异不大或者几乎没有差异的问题;而Cd和Zn等金属元素在生物地球化学过程中极易发生同位素分馏,导致污染源的金属同位素信号变得模糊。联合放射性成因Pb同位素和Zn、Cd等金属稳定元素进行源解析,利用多元素间相互制约与支撑,可规避同位素组成差异不显著以及金属同位素信号发生偏移的问题,同时实现土壤重金属来源与生物地球化学行为过程的示踪。

(2)金属同位素分析方法实验条件要求高、耗时费力等特性阻碍了部分金属稳定同位素的应用。因此,研发更有效简单的金属元素分离纯化方法以及分析测试技术,实现更简洁的实验操作及降低实验成本等措施,均可进一步促进金属同位素在污染来源与过程解析中的应用。

(3)虽然目前已知部分重金属在地表迁移过程以及在土壤中的吸附、溶解、氧化还原反应等生物地球化学过程中会发生同位素分馏,但目前对这些过程造成的分馏机理仍然缺乏系统认识,对金属稳定同位素源解析结果的影响也有待进一步研究,因此对不同重金属在次生环境中的分馏机理进行全面深入的研究是未来采用金属稳定同位素进行土壤污染源解析的重点工作之一。

(4)全面地选择潜在污染源样品是土壤重金属源解析的关键,但目前的二元和三元线性混合模型无法应用于多源的定量研究。而能够实现多源定量研究的IsoSource模型和SIAR模型最终得到的也只是不同源对受体土壤最可能的贡献率范围和平均值,未能实现多种具体源头的准确解析。因此,针对环境条件复杂的土壤介质,继续优化现有模型,尝试建立新的溯源模型,实现对污染源精确解析,形成污染时间、空间全方位的认识也是该方向研究重点。

(5)金属稳定同位素在矿冶影响区历史矿冶活动重建的相关研究较缺乏。矿冶影响区的土壤、沉积物和植被均是重金属的宿体,记录着矿冶影响区环境演化信息。因此,为进一步深化矿冶影响区重

金属环境过程的金属稳定同位素示踪的应用,可将树木年轮化学、沉积柱地球化学等方法与金属稳定同位素手段相结合,从而解析矿区重金属环境变迁历史,重现重金属释放、扩散、迁移转化的历史过程。

参考文献(References) :

- [1] MARTINS W B R, RODRIGUES J I D, de OLIVEIRA V P, *et al.* Mining in the Amazon: importance, impacts, and challenges to restore degraded ecosystems. Are we on the right way? [J]. *Ecological Engineering*, 2022, 174. DOI: 10.1016/j.ecoeng.2021.106468.
- [2] WANG Haiyang, HAN Ling, XIE Danni, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in farmland soils around mining areas and pollution assessment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 43(4): 2 104-2 114.[王海洋,韩玲,谢丹妮,等. 矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价[J]. 环境科学学报, 2022,43(4):2 104-2 114.]
- [3] LUO Xin, YANG Yixin, AO Yanhuan. Research progress on remediation technology of heavy metal pollution in mining area [J]. *Journal of North China Institute of Science and Technology*, 2019, 16(1): 49-54,62.[骆欣,杨怡心,敖燕环. 矿区土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 华北科技学院学报, 2019, 16(1): 49-54,62.]
- [4] LI Linli, HUANG Xiaofeng, ZHAO Dan, *et al.* Review on migration, transformation and treatment of soil heavymetals in mercury mining area [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(2): 128-137.[李琳丽,黄小凤,赵丹,等. 汞矿区土壤重金属迁移转化及治理技术研究综述[J]. 有色金属工程, 2022, 12(2): 128-137.]
- [5] LIU Y H, XIA Y F, WANG Z R, *et al.* Lithologic controls on the mobility of Cd in mining-impacted watersheds revealed by stable Cd isotopes [J]. *Water Research*, 2022, 220. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118619.
- [6] ZHANG L, ZHOU H, CHEN X, *et al.* Study of the micromorphology and health risks of arsenic in copper smelting slag tailings for safe resource utilization[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 219. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112321.
- [7] JARUP L. Hazards of heavy metal contamination [J]. *British Medical Bulletin*, 2003, 68: 167-182.
- [8] DIACONU M, PAVEL L V, HLIHOR R M, *et al.* Characterization of heavy metal toxicity in some plants and microorganisms—a preliminary approach for environmental bioremediation [J]. *New Biotechnol*, 2020, 56: 130-139.
- [9] ABLIZ A, SHI Q D, KEYIMU M, *et al.* Spatial distribution, source, and risk assessment of soil toxic metals in the coal-mining region of northwestern China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2018, 11(24). DOI:10.1007/s12517-018-4152-8.
- [10] SATAPATHY S, PANDA C R. Source identification, environmental risk assessment and human health risks associated with toxic elements present in a coastal industrial environment, India [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(6): 2 243-2 257.
- [11] TAO X Z, WU P, TANG C Y, *et al.* Effect of acid mine drainage on a karst basin: a case study on the high-As coal mining area in Guizhou province, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 65(3): 631-638.
- [12] CHEN Y. Pollution status of heavy metals in China's metallic mining areas and treatment measures concerned [C]// HU Z. Legislation, technology and practice of mine land reclamation. USA: CRC Press, 2014: 451-458.
- [13] WIEDERHOLD J G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 2 606-2 624.
- [14] YAN Ying, ZHANG Xiaowen, GUO Boli. Applications of lead-cadmium-zinc-mercury stable isotopes in source identification of heavy metal pollutions [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2 712-2 721.[闫颖,张晓文,郭波莉. 铅—镉—锌—汞稳定同位素在重金属污染源解析中的研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2 712-2 721.]
- [15] CHEN Yali, WENG Liping, MA Jie, *et al.* Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. *Journal of Agro-Environmental Sciences*, 2019, 38(10): 2 219-2 238.[陈雅丽,翁莉萍,马杰,等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2 219-2 238.]
- [16] WANG L W, JIN Y L, WEISS D J, *et al.* Possible application of stable isotope compositions for the identification of metal sources in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124812.
- [17] QIN Jianqiao, FAN Chen, HUANG Tao, *et al.* Analytical method and application of soil heavy metal source [J]. *Anhui Agricultural Sciences*, 2019, 47(20): 80-82.[秦建桥,凡宸,黄涛,等. 土壤重金属源解析研究方法与应用[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(20): 80-82.]
- [18] WU Di, DONG Bin, WEI Haidong. Review of soil heavy metal pollution sources [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2017(23): 58-60.[吴迪,董彬,尉海东. 土壤重金属污染来源研究综述[J]. 安徽农学通报, 2017(23): 58-60.]
- [19] LI Z Y, MA Z W, van der KUIJP T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 843-853.
- [20] RATNAYAKE D M, TANAKA R, NAKAMURA E. Novel nickel isolation procedure for a wide range of sample matrices without using dimethylglyoxime for isotope measurements using MC-ICP-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021: 1181. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338934.
- [21] SUN M Z, ARCHER C, VANCE D. New methods for the chemical isolation and stable isotope measurement of multiple transition metals, with application to the Earth sciences [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2021, 45(4): 643-658.
- [22] GALL L, WILLIAMS H M, SIEBERT C, *et al.* Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of

- deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 375: 148-155.
- [23] TAN D C, ZHU J M, WANG X L, *et al.* High-sensitivity determination of Cd isotopes in low-Cd geological samples by double spike MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(4): 713-727.
- [24] WU G L, ZHU J M, WANG X L, *et al.* High-sensitivity measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS at the 10 ng level [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(1): 1 463-1 469.
- [25] CREECH J B, MOYNIER F, BADULLOVICH N. Tin stable isotope analysis of geological materials by double-spike MC-ICPMS[J]. *Chemical Geology*, 2017, 457: 61-67.
- [26] KOMÁREK M, RATIÉ G, VAŇKOVÁ Z, *et al.* Metal isotope complexation with environmentally relevant surfaces: opening the isotope fractionation black box[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(20): 3 573-3 603.
- [27] MIGASZEWSKI Z M, GAŁUSZKA A, DOŁĘGOWSKA S. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage from the Wiśniówka area (south-central Poland)[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 95: 45-56.
- [28] MOYNIER F, VANCE D, FUJII T, *et al.* The isotope geochemistry of zinc and copper [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 543-600.
- [29] SHI Lin, ZHAO Dejun. Research progress of soil heavy metal pollution assessment methods in mining areas[J]. *Cultural Geography*, 2016(12): 74.[史琳,赵得军. 矿区土壤重金属污染评价方法研究进展[J]. 城市地理, 2016(12): 74.]
- [30] GAN Fengwei, WANG Jingjing. Review of study on survey and remediation of soil contamination by heavy metal in nonferrous metal milling area[J]. *Mineral Exploration*, 2018, 9(5): 1 023-1 030.[甘凤伟,王菁菁. 有色金属矿区土壤重金属污染调查与修复研究进展[J]. 矿产勘查, 2018, 9(5): 1 023-1 030.]
- [31] ZHOU Yi, HU Wenyou, HUANG Biao, *et al.* Current status and research progress of heavy metal pollution in soils surrounding highways of China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 36(5): 112-120.[周怡,胡文友,黄标,等. 我国高速公路周边土壤重金属污染现状及研究进展[J]. 中国环境监测, 36(5): 112-120.]
- [32] GUAGLIARDI I, CICCHELLA D, de ROSA R, *et al.* Assessment of lead pollution in topsoils of a southern Italy area: analysis of urban and peri-urban environment [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2015, 33: 179-187.
- [33] KHALIL A, HANICH L, HAKKOU R, *et al.* GIS-based environmental database for assessing the mine pollution: a case study of an abandoned mine site in Morocco [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 144: 468-477.
- [34] LI X, YANG H, ZHANG C, *et al.* Spatial distribution and transport characteristics of heavy metals around an antimony mine area in central China [J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 17-24.
- [35] YUN S W, BAVEYE P C, KIM K B, *et al.* Effect of postmining land use on the spatial distribution of metal(loid)s and their transport in agricultural soils: analysis of a case study of Chungyang, South Korea [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 170: 157-166.
- [36] SCHONBACHLER M, REHKAMPER M, LEE D C, *et al.* Ion exchange chromatography and high precision isotopic measurements of zirconium by MC-ICP-MS [J]. *Analyst*, 2004, 129(1): 32-37.
- [37] SCHÖNBÄCHLER M. Ion exchange chromatography [M]// WHITE W M. Encyclopedia of geochemistry: a comprehensive reference source on the chemistry of the Earth. Cham: Springer International Publishing, 2018: 731-736.
- [38] SCHÖNBÄCHLER M, FEHR M. Basics of ion exchange chromatography for selected geological applications [M]. Oxford: Elsevier, 2013: 146.
- [39] PUDENZI M A, EBERLIN M N. Assessing relative electrospray ionization, atmospheric pressure photoionization, atmospheric pressure chemical ionization, and atmospheric pressure photo- and chemical ionization efficiencies in mass spectrometry petroleomic analysis via pools and pairs of selected polar compound standards [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(9): 7 125-7 133.
- [40] VANHAECKE F, BALCAEN L, MALINOVSKY D. Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(7): 863-886.
- [41] BECKER J S. Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques-plenary lecture [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20(11): 1 173-1 184.
- [42] CHEN Huanwen, HU Bin, ZHANG Xie. Fundamental principles and practical applications of ambient ionization mass spectrometry for direct analysis of complex samples [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(8): 1 069-1 088. [陈焕文,胡斌,张燮. 复杂样品质谱分析技术的原理与应用 [J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1 069-1 088.]
- [43] TENG F Z, DAUPHAS N, WATKINS J M. Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 1-26.
- [44] ZHANG Y, BAO Z, LV N, *et al.* Copper isotope ratio measurements of Cu-dominated minerals without column chromatography using MC-ICP-MS [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8. DOI:10.3389/fchem.2020.00609.
- [45] KIDDER J A, VOINOT A, SULLIVAN K V, *et al.* Improved ion-exchange column chromatography for Cu purification from high-Na matrices and isotopic analysis by MC-ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(4): 776-783.
- [46] ZHONG Q, ZHOU Y, TSANG D C W, *et al.* Cadmium isotopes as tracers in environmental studies: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 736. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.139585.
- [47] HUANG Fang, TIAN Shengyu. Recent progresses in several metal stable isotope systems: analytical methods, principles of

- tracing, and important applications[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(5): 793-811.[黄方,田笙瑜.若干金属稳定同位素体系的研究进展:以中国科大实验室为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(5): 793-811.]
- [48] YANG Juncheng, LI Guihua, JIANG Huimin, *et al.* Hotspot fields of isotopes tracing in agricultural science[J]. *Journal of Isotopes*, 2019, 32(3): 162-170.[杨俊诚,李桂花,姜慧敏,等.同位素示踪农业应用的研究热点[J]. *同位素*, 2019, 32(3): 162-170.]
- [49] CHENG H, HU Y. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1 134-1 146.
- [50] 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: 128-135.
- [51] GUTTIKUNDA S K, JAWAHAR P. Atmospheric emissions and pollution from the coal-fired thermal power plants in India [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 449-460.
- [52] AEBISCHER S, CLOQUET C, CARIGNAN J, *et al.* Disruption of the geochemical metal cycle during mining: multiple isotope studies of lake sediments from Schefferville, subarctic Québec[J]. *Chemical Geology*, 2015, 412: 167-178.
- [53] USEPA. Post-processing IsoSource results[Z/OL]. United States Environmental Protection Agency, 2016.[2022-01-10]. <https://www.epa.gov/eco-research/stable-isotope-mixing-models-estimating-source-proportions>.
- [54] USEPA. Stable Isotope mixing models for estimating source proportions [Z/OL]. United States Environmental Protection Agency, 2017. [2022-01-10]. <https://www.epa.gov/eco-research/stable-isotope-mixing-models-estimating-source-proportions>.
- [55] MOORE J W, SEMMENS B X. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models[J]. *Ecology Letters*, 2008, 11(5): 470-480.
- [56] PARNELL A C, INGER R, BEARHOP S, *et al.* Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation [J]. *PLoS ONE*, 2010, 5(3). DOI:10.1371/journal.pone.0009672.
- [57] ROSE T, TÉLOUK P, KLEIN S, *et al.* Questioning Fe isotopes as a provenance tool: insights from bog iron ores and alternative applications in archeometry[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2019, 101: 52-62.
- [58] FOWLER R H. The mathematical theory of non-uniform gases [J]. *Nature*, 1939, 144: 993-995.
- [59] LANGMUIR I. The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption[J]. *Physical Review*, 1916, 8(2): 149-176.
- [60] KNUDSEN M. Molecular effusion and transpiration [J]. *Nature*, 1909, 80: 491-492.
- [61] YANG J L, LI Y B, LIU S Q, *et al.* Theoretical calculations of Cd isotope fractionation in hydrothermal fluids [J]. *Chemical Geology*, 2015, 391: 74-82.
- [62] NI P, MACRIS C A, DARLING E A, *et al.* Evaporation-induced copper isotope fractionation: insights from laser levitation experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 298: 131-148.
- [63] CAI H M, CHEN J B. Mass-independent fractionation of even mercury isotopes[J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(2): 116-124.
- [64] SOSSI P A, MOYNIER F, TREILLES R, *et al.* An experimentally-determined general formalism for evaporation and isotope fractionation of Cu and Zn from silicate melts between 1 300 and 1 500 °C and 1 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 288: 316-340.
- [65] WOMBACHER F, REHKAMPER M, MEZGER K. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(10): 2 349-2 357.
- [66] 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.
- [67] MATTIELLI N, PETIT J C J, DEBOUDT K, *et al.* Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(6): 1 265-1 272.
- [68] 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): 6 801-6 813.
- [69] 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 and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390(2): 451-63.
- [70] FEKIACOVA 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.
- [71] SIVRY Y, RIOTTE J, SONKE J E, *et al.* Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters the Riou Mort-Lot River system[J]. *Chemical Geology*, 2008, 255(3/4): 295-304.
- [72] 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): 2 357-2 368.
- [73] CHRASTNÝ V, ČADKOVÁ E, VANĚK A, *et al.* Cadmium isotope fractionation within the soil profile complicates source identification in relation to Pb-Zn mining and smelting processes[J]. *Chemical Geology*, 2015, 405: 1-9.
- [74] ZHOU Y T, HE H P, WANG J, *et al.* Stable isotope fractionation of thallium as novel evidence for its geochemical transfer during leadzinc smelting activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 803. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.150036.
- [75] GORDON R B, GRAEDEL T E, BERTRAM M, *et al.* The characterization of technological zinc cycles [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, 39(2): 107-135.

- [76] RODUSHKIN I, STENBERG A, ANDREN H, *et al.* Isotopic fractionation during diffusion of transition metal ions in solution [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(7): 2 148-2 151.
- [77] KAVNER A, BONET F, SHAHAR A, *et al.* The isotopic effects of electron transfer: an explanation for Fe isotope fractionation in nature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(12): 2 971-2 979.
- [78] KAVNER A, JOHN S G, SASS S, *et al.* Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals: application to Zn electroplating [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(7): 1 731-1 741.
- [79] BLACK J R, JOHN S G, KAVNER A. Coupled effects of temperature and mass transport on the isotope fractionation of zinc during electroplating [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 124: 272-282.
- [80] TONHÁ M S, GARNIER J, ARAUJO D F, *et al.* Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: a survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 743. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140610.
- [81] BIGALKE M, WEYER S, WILCKE W. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(11): 3 119-3 134.
- [82] 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(5): 656-665.
- [83] EHRlich S, BUTLER I, HALICZ L, *et al.* Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS [J]. *Chemical Geology*, 2004, 209(3/4): 259-269.
- [84] GUILBAUD R, BUTLER I B, ELLAM R M, *et al.* Fe isotope exchange between Fe(II)(aq) and nanoparticulate mackinawite (FeSm) during nanoparticle growth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(1/2): 174-183.
- [85] WU L L, DRUSCHEL G, FINDLAY A, *et al.* Experimental determination of iron isotope fractionations among Fe_{aq}^{2+} - FeS_{aq} -Mackinawite at low temperatures: implications for the rock record [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 89: 46-61.
- [86] KAFANTARIS F C A, BORROK D M. Zinc isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria [J]. *Chemical Geology*, 2014, 366: 42-51.
- [87] GELABERT A, POKROVSKY O, SCHOTT J, *et al.* Metal adsorption by diatoms: a surface complexation model [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18). DOI: 10.1016/j.gca.2006.06.397.
- [88] GELABERT A, POKROVSKY O S, REGUANT C, *et al.* A surface complexation model for cadmium and lead adsorption onto diatom surface [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1/3): 110-113.
- [89] COUTAUD A, MEHEUT M, VIERS J, *et al.* Zn isotope fractionation during interaction with phototrophic biofilm [J]. *Chemical Geology*, 2014, 390: 46-60.
- [90] 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): 1 742-1 757.
- [91] 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.
- [92] DUCHER M, BLANCHARD M, BALAN E. Equilibrium isotopic fractionation between aqueous Zn and minerals from first-principles calculations [J]. *Chemical Geology*, 2018, 483: 342-350.
- [93] DUCHER M, BLANCHARD M, BALAN E. Equilibrium zinc isotope fractionation in Zn-bearing minerals from first-principles calculations [J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 87-96.
- [94] BIGALKE M, WEYER S, WILCKE W. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 5 496-5 502.
- [95] FUJII T, MOYNIER F, BLICHERT T J, *et al.* Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 553-576.
- [96] MATTHIES R, KRAHÉ L, BLOWES D W. Zinc stable isotope fractionation upon accelerated oxidative weathering of sulfidic mine waste [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487: 97-101.
- [97] ZHANG Y X, WEN H J, ZHU C W, *et al.* Cd isotope fractionation during simulated and natural weathering [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 9-17.
- [98] ROEBBERT Y, RABE K, LAZAROV M, *et al.* Fractionation of Fe and Cu isotopes in acid mine tailings: modification and application of a sequential extraction method [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 67-79.
- [99] ZHANG Miaoyue, YIN Wei, WANG Yi, *et al.* Research progress on the environmental behavior of heavy metals in soil tracing by stable isotopes [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(5): 1 215-1 227. [张妙月, 尹威, 王毅, 等. 稳定同位素示踪土壤中重金属环境行为的研究进展 [J]. *土壤学报*, 2022, 59(5): 1 215-1 227.]
- [100] OCHOA G R, WEISS D. Zinc isotope variability in three coal-fired power plants: a predictive model for determining isotopic fractionation during combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12 560-12 567.
- [101] JUILLOT F, MARÉCHAL C, MORIN G, *et al.* Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from northern France [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(9): 2 295-2 308.
- [102] WANG D D, ZHENG L G, REN M X, *et al.* Zinc in soil reflecting the intensive coal mining activities: evidence from stable zinc isotopes analysis [J]. *Ecotoxicology and Environmental*

- Safety*, 2022, 239. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.113669.
- [103] JUILLOT F, MARÉCHAL C, PONTHEU M, *et al.* Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (19): 4 886-4 900.
- [104] LIU Y H, GAO T, XIA Y F, *et al.* Using Zn isotopes to trace Zn sources and migration pathways in paddy soils around mining area [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115616.
- [105] XIA Y F, GAO T, LIU Y H, *et al.* Zinc isotope revealing zinc's sources and transport processes in karst region [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138191.
- [106] CLOQUET C, CARIGNAN J, LIBOUREL G, *et al.* Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 2 525-2 530.
- [107] ZHU C W, WEN H J, ZHANG Y H, *et al.* Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(12): 2 056-2 065.
- [108] WEN H J, ZHANG Y H, CLOQUET C, *et al.* Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 52: 147-154.
- [109] LI Haitao, YANG Xin, LEI Huaji, *et al.* Research progress of cadmium stable isotopes [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 1-15. [李海涛, 杨鑫, 雷华基, 等. 镉稳定同位素研究进展 [J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 1-15.]
- [110] WAN Dan, CHEN Jiubin, ZHANG Ting, *et al.* Cadmium isotope fractionation and its applications in tracing the source and fate of cadmium in the soil: a review [J]. *Journal of Rock and Mineral Analysis*, 2012, 41(3): 341-352. [万丹, 陈玖斌, 张婷, 等. 镉同位素分馏及其在示踪土壤镉来源和迁移转化过程中的应用进展 [J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 341-352.]
- [111] IMSENG M, WIGGENHAUSER M, KELLER A, *et al.* Fate of Cd in agricultural soils: a stable isotope approach to anthropogenic impact, soil formation, and soil-plant cycling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1 919-1 928.
- [112] SALMANZADEH M, HARTLAND A, STIRLING C H, *et al.* Isotope tracing of long-term cadmium fluxes in an agricultural soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (13): 7 369-7 377.
- [113] WIGGENHAUSER M, BIGALKE M, IMSENG M, *et al.* Using isotopes to trace freshly applied cadmium through mineral phosphorus fertilization in soil-fertilizer-plant systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 779-786.
- [114] 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.
- [115] KUSONWIRIYAWONG C, BIGALKE M, CORNU S, *et al.* Response of copper concentrations and stable isotope ratios to artificial drainage in a French Retisol [J]. *Geoderma*, 2017, 300: 44-54.
- [116] VIERS J, GRANDE J A, ZOUITEN C, *et al.* Are Cu isotopes a useful tool to trace metal sources and processes in Acid Mine Drainage (AMD) context? [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 1 071-1 079.
- [117] WALL A J, MATHUR R, POST J E, *et al.* Cu isotope fractionation during bornite dissolution: an in situ X-ray diffraction analysis [J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 42(1): 62-70.
- [118] VANCE D, MATTHEWS A, KEECH A, *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.
- [119] MATHUR R, JIN L, PRUSH V, *et al.* Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the Marcellus Formation, Huntingdon County, Pennsylvania (USA) [J]. *Chemical Geology*, 2012, 304/305: 175-184.
- [120] 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.
- [121] EL AZZI D, VIERS J, GUIRESSE M, *et al.* Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: new insights from combined chemical extraction and delta ⁶⁵Cu isotopic composition [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464: 91-101.
- [122] BLOTEVOGEL S, SCHRECK E, AUDRY S, *et al.* Contribution of soil elemental contents and Cu and Sr isotope ratios to the understanding of pedogenetic processes and mechanisms involved in the soil-to-grape transfer (Soave vineyard, Italy) [J]. *Geoderma*, 2019, 343: 72-85.
- [123] BIGALKE M, KERSTEN M, WEYER S, *et al.* Isotopes trace biogeochemistry and sources of Cu and Zn in an intertidal soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77 (2) : 680-691.
- [124] KŘÍBEK B, ŠÍPKOVÁ A, ETTLER V, *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.
- [125] DÓTOR-ALMAZÁN A, ARMIENTA-HERNÁNDEZ M A, TALAVERA-MENDOZA O, *et al.* Geochemical behavior of Cu and sulfur isotopes in the tropical mining region of Taxco, Guerrero (southern Mexico) [J]. *Chemical Geology*, 2017, 471: 1-12.
- [126] MIHALJEVIČ M, BAIETA R, ETTLER V, *et al.* Tracing the metal dynamics in semi-arid soils near mine tailings using stable Cu and Pb isotopes [J]. *Chemical Geology*, 2019, 515: 61-76.
- [127] ŠILLEROVÁ H, CHRASTNY V, VITKOVA M, *et al.* Stable isotope tracing of Ni and Cu pollution in North-East Norway: potentials and drawbacks [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 228: 149-157.
- [128] JIMENEZ-MORENO M, BARRE J P G, PERROT V, *et al.* Sources and fate of mercury pollution in Almaden mining district (Spain): evidences from mercury isotopic compositions in sediments and lichens [J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 430-438.

- [129] JISKRA M, WIEDERHOLD J G, BOURDON B, *et al.* Solution speciation controls mercury isotope fractionation of Hg(II) sorption to goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6 654-6 662.
- [130] GHOSH S, SCHAUBLE E A, COULOUME G L, *et al.* Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid-vapor evaporation experiments [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 5-12.
- [131] BLUM J D, JOHNSON M W. Recent developments in mercury stable isotope analysis [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82: 733-757.
- [132] PRIBIL M J, RIMONDI V, COSTAGLIOLA P, *et al.* Assessing mercury distribution using isotopic fractionation of mercury processes and sources adjacent and downstream of a legacy mine district in Tuscany, Italy [J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 117. DOI:10.1016/j.apgeochem.2020.104600.
- [133] CAO F, MENG M, SHAN B, *et al.* Source apportionment of mercury in surface soils near the Wuda coal fire area in Inner Mongolia, China[J]. *Chemosphere*, 2021, 263. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.128348.
- [134] ZHU W, LI Z G, LI P, *et al.* Re-emission of legacy mercury from soil adjacent to closed point sources of Hg emission [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242(Pt A): 718-727.
- [135] BAPTISTA-SALAZAR C, HINTELMANN H, BIESTER H. Distribution of mercury species and mercury isotope ratios in soils and river suspended matter of a mercury mining area[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, 20(4): 621-631.
- [136] QIU Xiaofei, LU Shansong, TAN Juanjuan, *et al.* Advances in Tl isotopic analysis and its geological application[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2014, 29(6): 705-714.[邱啸飞, 卢山松, 谭娟娟, 等. 铊同位素分析技术及其在地学中的应用[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2014, 29(6): 705-714.]
- [137] JIA Yanlong, XIAO Tangfu, NING Zengping, *et al.* Thallium isotopes and environmental tracing[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2010, 29(3): 311-315.[贾彦龙, 肖唐付, 宁曾平, 等. 铊同位素及环境示踪研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, 29(3): 311-315.]
- [138] HOWARTH S, PRYTULAK J, LITTLE S H, *et al.* Thallium concentration and thallium isotope composition of lateritic terrains [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 239: 446-462.
- [139] KERSTEN M, XIAO T, KREISSIG K, *et al.* Tracing anthropogenic thallium in soil using stable isotope compositions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9 030-9 036.
- [140] VANÉK A, VEJVODOVA K, MIHALJEVIC M, *et al.* Thallium and lead variations in a contaminated peatland: a combined isotopic study from a mining/smeltering area [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290. DOI:10.1016/j.envpol.2021.117973.
- [141] GROSSLOVA Z, VANÉK A, OBORNA V, *et al.* Thallium contamination of desert soil in Namibia: chemical, mineralogical and isotopic insights [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 272-280.
- [142] VANÉK A, GROSSLOVA Z, MIHALJEVIC M, *et al.* Isotopic tracing of thallium contamination in soils affected by emissions from coal-fired power plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 9 864-9 871.
- [143] VANÉK A, GROSSLOVA Z, MIHALJEVIC M, *et al.* Thallium isotopes in metallurgical wastes/contaminated soils: a novel tool to trace metal source and behavior [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343: 78-85.
- [144] RATIÉ G, QUANTIN C, JOUVIN D, *et al.* Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 64: 136-145.
- [145] RATIÉ G, QUANTIN C, MAIA D F A, *et al.* The behavior of nickel isotopes at the biogeochemical interface between ultramafic soils and Ni accumulator species [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 196: 182-191.
- [146] ZELANO I O, CLOQUET C, van der ENT A, *et al.* Coupling nickel chemical speciation and isotope ratios to decipher nickel dynamics in the Rinorea cf. bengalensis-soil system in Malaysian Borneo [J]. *Plant Soil*, 2020, 454(1/2): 225-243.
- [147] ZELANO I O, CLOQUET C, FRAYSSE F, *et al.* The influence of organic complexation on Ni isotopic fractionation and Ni recycling in the upper soil layers [J]. *Chemical Geology*, 2018, 483: 47-55.
- [148] WASYLENKI L E, HOWE H D, SPIVAK-BIRNDORF L J, *et al.* Ni isotope fractionation during sorption to ferrihydrite: implications for Ni in banded iron formations [J]. *Chemical Geology*, 2015, 400: 56-64.
- [149] RATIÉ G, JOUVIN D, GARNIER J, *et al.* Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks [J]. *Chemical Geology*, 2015, 402: 68-76.
- [150] WANG S J, WASYLENKI L E. Experimental constraints on reconstruction of Archean seawater Ni isotopic composition from banded iron formations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 206: 137-150.
- [151] CHETELAT J, NIELSEN S G, AURO M, *et al.* Vanadium stable isotopes in biota of terrestrial and aquatic food chains [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 4 813-4 821.
- [152] HUANG Y, LONG Z J, ZHOU D, *et al.* Fingerprinting vanadium in soils based on speciation characteristics and isotope compositions [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 791. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.148240.
- [153] QIN Aihua, YU Chengguang, LI Kuo, *et al.* Mining of Chaihe Pb-Zn deposit in Liaoning Province and reconstruction of its heavy metal pollution record [J]. *Geoscience*, 2014, 28(3): 537-543.[秦爱华, 于成广, 李括, 等. 辽宁省柴河铅锌矿开采与重金属污染历史重建 [J]. *现代地质*, 2014, 28(3): 537-543.]
- [154] SYMEONIDES C. Tree-ring analysis for tracing the history of pollution-application to a study in northern Sweden [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1979, 8(4): 482-486.

[155] THEVENON F, GUÉDRON S, CHIARADIA M, *et al.* (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(1/2): 224-233.

[156] COUILLARD Y, CATTANEO A, GALLON C, *et al.* Sources and chronology of fifteen elements in the sediments of lakes affected by metal deposition in a mining area [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2007, 40(1): 97-114.

Advances in the Application of Metal Stable Isotopes for the Identification of Heavy Metal Sources in Soil in Mining- and Smelting-Affected Areas*

XIA Yafei^{1,2}, LIU Yuhui^{1,2}, GAO Ting¹, LIU Chengshuai^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Heavy metal migration and enrichment in areas affected by mining and smelting cause severe soil contamination. A thorough understanding of the sources and migration of heavy metals in the soil is the scientific basis for the efficient treatment of soil pollution. In recent years, metal stable isotopes have shown great advantages in identifying sources of soil heavy metal contamination and analyzing heavy metal migration processes, thus acting as powerful tools to trace the environmental behavior of heavy metals. In this paper, we reviewed the analysis technology, tracing principles, and tracing models of metal stable isotopes, determined the isotope fractionations caused by mineral mining and smelting processes (high-temperature smelting, electrochemical processes, and tailing weathering), and discussed the representative applications of metal stable isotopes in the traceability of soil pollution in mining- and smelting-affected areas. The V isotope system is in the initial stages of investigation, and its applications in heavy metal soil source analysis are relatively lacking. Zn, Cd, and Hg isotopes are advantageous for identifying heavy metal contamination sources associated with high-temperature smelting processes. Cu, Tl, and Ni isotopes can directly indicate the ore content of the soil. However, some problems remain, such as the difficulty in analyzing certain systems of metallic stable isotopes, limitations in the application of tracer models, and source uncertainties due to isotope fractionation. Therefore, in the future, it will be necessary to further explore and optimize metal isotope analysis methods, establish more metal stable isotope fingerprints, develop traceability models with stronger applicability and more accurate results, comprehend the characteristics and mechanisms of isotope fractionation in complex interfacial processes and reactions, and strengthen the practical application of metal stable isotopes to trace the history of soil heavy metal pollution.

Key words: Metal stable isotopes; Mining/Smelting activities; Source apportionment; Soil heavy metal pollution.

* **Foundation item:** Project supported by the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China “Environmental geochemistry of elements” (Grant No. 42025705); The Key Research Project of Frontier Science, Chinese Academy of Sciences “Mechanism of heavy metal pollution behavior in karst mining soil based on structural differentiation” (Grant No. QYZDB-SSW-DQC046).

First author: XIA Yafei (1994-), female, Zunyi County, Guizhou Province, Ph. D student. Research areas include environmental isotope geochemistry. **E-mail:** xiayafei@mail.gyig.ac.cn

* **Corresponding author:** LIU Chengshuai (1978-), male, Chenzhou County, Hunan Province, Professor. Research areas include environmental behavior and regulation of metal elements in surface earth system, soil pollution control and remediation.

E-mail: liuchengshuai@vip.gyig.ac.cn