

基于铅同位素的新嵛盆地玄武岩发育土壤铅物源贡献估算

宋雨杭, 支裕优, 李建武

(浙江农林大学 浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 浙江 杭州 311300)

摘要: 【目的】土壤铅 (Pb) 污染有着严重的生态和健康风险。探究 Pb 污染来源对防治土壤污染, 保障土地资源健康可持续发展意义重大。【方法】以浙江省新嵛盆地研究区域, 采集人为活动较少的乡村地区土壤和母岩样品, 测定研究区的痕量元素质量分数, 分析 Pb 质量分数变化及在土壤中的迁移规律, 利用 Pb 同位素示踪方法定性分析研究区的 Pb 污染来源, 并且定量分析污染源对研究区的物源贡献。【结果】研究区土壤 Pb 质量分数在表土层出现明显富集, 最高达到土壤背景值的 1.5 倍, 并随剖面深度的递增而逐渐减小, 表明近地表层的外源输入影响显著, 且研究区域的 Pb 质量分数较高时, 其²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值相对较低。研究区土壤样品的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 和²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值变化范围分别是 1.176 3~1.186 7 和 2.090 6~2.103 9, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值的变化范围越大说明人为活动对土壤 Pb 质量分数的影响越大。Pb 同位素示踪表明: 研究区母岩的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 端元值为 1.196 0, 人为源的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 端元值为 1.172 0, 燃煤是研究区 Pb 污染的主要人为源, 人为源贡献率为 38.8%~82.9%。【结论】低²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值表明燃煤对研究区域 Pb 的输入。颗粒污染物通过源源不断的沉降过程进入土壤表层, 因此, 降低颗粒污染物排放量是减轻当地 Pb 污染的重要途径。图 3 表 2 参 51

关键词: 铅; 同位素; 人为源; 新嵛盆地

中图分类号: S151 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2023)05-1026-09

Estimation of Pb provenance contribution in basalt-developed soils in Xinsheng Basin based on Pb isotope

SONG Yuhang, ZHI Yuyou, LI Jianwu

(Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] Soil lead (Pb) pollution has serious ecological and health risks. This study tries to explore the source of Pb pollution to prevent and control soil pollution and ensure the healthy and sustainable development of soil resources. [Method] Taking Xinsheng Basin in Zhejiang Province as the research object, soil and parent rock samples were collected from rural areas with less anthropogenic activities. The content of trace elements in the study area was measured, and the changes in Pb content and its migration patterns in soil were analyzed. Pb isotope tracer method was used to qualitatively analyze the Pb pollution sources in the study area, and quantitatively analyze the contribution of Pb to the pollution sources in the study area. [Result] The Pb content was significantly enriched in the topsoil layer, up to 1.5 times the soil background value, and gradually decreased with the increase of the profile depth, indicating a significant impact of the exogenous input near the surface layer. When the Pb content in the site was high, its ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb value was relatively low. The variation ranges of ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb values in the soil samples were 1.176 3–1.186 7 and 2.090 6–

收稿日期: 2022-08-30; 修回日期: 2023-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41877006); 浙江省自然科学基金资助项目 (LY21D010002)

作者简介: 宋雨杭 (ORCID: 0009-0003-6326-3326), 从事土壤地球化学研究。E-mail: 2020103012019@stu.zafu.edu.cn。通信作者: 李建武 (ORCID: 0000-0001-8541-3952), 副教授, 博士, 从事土壤养分与地球化学研究。E-mail: jameslee@zafu.edu.cn

2.103 9, respectively. The larger the variation range of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ value, the greater the impact of human activities on soil Pb content. Pb isotope tracers indicated that the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ end member value of the parent rock was 1.196 0, and the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ endmember value of anthropogenic source was 1.172 0. Coal burning was the main anthropogenic source of Pb pollution in the study area, with a contribution rate of 38.8%–82.9% from anthropogenic sources. [Conclusion] The low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ value indicates the input of Pb from coal burning to the study area, and particulate pollutants enter the soil surface through continuous deposition process. Therefore, reducing the emission of particulate pollutants is an important way to reduce local Pb pollution. [Ch, 3 fig. 2 tab. 51 ref.]

Key words: lead; isotope; anthropogenic source; Xinsheng Basin

随着国家工业化和城市化的发展,农业、工业和交通运输业等人为活动导致重金属在土壤中有较高程度的积累^[1-4],导致土壤质量降低。重金属在土壤中具有毒性强、隐蔽性强、生物降解性弱等特点,是环境污染防治的重点和难点^[5],同时对食品安全和人类健康构成严重威胁^[6-10]。重金属经食物链在生物体内富集^[11],导致慢性铅中毒,表现为神经学缺陷、肾功能障碍和贫血,环境中高含量的铅(Pb)在儿童体内积累后会影 响智力发育及注意力等^[12]。土壤 Pb 来源有自然来源和外源输入。自然来源主要是成土母质,外源输入相对复杂,主要包括大气降尘、汽车尾气排放、燃油燃煤、含铅矿山的开采与冶炼等工业排放^[13-14]。

针对污染现状了解污染物来源是防止污染的最根本措施,土壤重金属源解析包括对污染来源的定性分析以及污染源对土壤重金属贡献的定量计算^[15-16]。同位素示踪法是源解析的一种有效方法^[17-19],精准度和识别能力较高^[20-22]。自然界中 Pb 同位素主要由有 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 等 4 种。环境样品形成时间的不同导致了 Pb 稳定同位素组成的显著差异^[23],因此,利用 Pb 同位素组成特征能很好地区分自然源和外源输入。曾志刚等^[24-25]研究表明:在大西洋洋中脊海底表层热液沉积物中,同一热液区的 Pb 同位素组成变化不大,但不同热液区之间有着明显的变化;刘子宁等^[26]对珠江三角洲第四纪沉积物 Pb 同位素组成进行分析,结果表明:第四纪沉积物基本不受人为源影响,物质来源稳定;李锋^[27]对中国北方沙尘源区风成沙 Pb 同位素分布特征的研究表明:塔克拉玛干沙漠可能是中国黄土、格陵兰冰芯粉尘和北太平洋深海沉积物主要有效源区,对整个亚洲地区有着显著影响。

诸多研究已阐明 Pb 在全球范围内的污染分布及危害,但对其污染来源的研究尚未完善,基于 Pb 稳定同位素源解析能够对土壤中 Pb 污染物来源及污染程度进行定性定量分析^[28-31]。在中国东部地区广泛分布着新生代玄武岩发育土壤^[32-33],在自然来源和外源输入共同作用下,外源输入对土壤 Pb 的贡献尚未得到明确的结论,因此,制定合理的污染防治措施具有重要的理论意义和应用价值^[34]。本研究以新嵊盆地为研究对象,分析不同剖面以及环境中潜在污染源的 Pb 同位素组成特征,定量计算外源输入对土壤中 Pb 的贡献率,进行风险评价,并利用 Pb 同位素指纹特征辨识沉积物中 Pb 污染来源,以期为中国东部土壤重金属污染防治提供理论依据。

1 研究材料与方法

1.1 研究区概况和采样设计

新嵊盆地位于中国东部浙江省绍兴市。浙江省地势自西南向东北方向倾斜,以丘陵和低山为主,属亚热带季风区,高温多雨,年平均气温为 16.5℃,年平均降水量为 1 500.0 mm。浙江省广泛分布着以玄武岩为主的火山岩,其中以绍兴市新嵊盆地玄武岩较为典型且分布面积较广。在少有土壤堆积和搬运,且远离交通干线的玄武岩集中分布区台地中央区域布设研究样点,以减少人为活动和侵蚀的影响。以新昌县上市场村(SSC剖面,29°16'27"N,120°49'02"E),挂帘山村(GLS剖面,29°28'57"N,120°54'09"E)以及嵊州市浦桥村(PQ剖面,29°34'47"N,120°45'55"E)等 3 个采样点的剖面作为研究对象,所有剖面的母岩均为新鲜拉斑玄武岩,采集深度 1 m 以上,层次完整,土壤样品按发生层从下到上采集。

1.2 分析方法

土壤样品在通风无阳光直射处自然风干,挑出砾石并去除枯枝落叶、根系、虫卵等非土壤成分;对土壤样品进行研磨,分别过10、60、100和200目尼龙筛;用孟塞尔比色卡进行比色。土壤的基本理化性质按照常规分析方法测定,具体实验步骤见土壤调查实验室分析方法^[35]。痕量元素用Finnigan Element II型高分辨率电感耦合等离子质谱仪(HR-ICP-MS)测定,检测限低于 0.5×10^{-9} ,相对标准偏差小于5%。分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。

Pb同位素测定主要分为分解样品、分离纯化过程和质谱测定3个步骤。①对样品带进行预处理。将样品带放入盐酸中浸洗,再用高纯水冲洗至中性,烘干,然后将样品带点焊在插件上,置于高真空设备中,在1800℃除气0.5h。称取过200目筛的土样0.25g至聚四氟乙烯坩埚,加入20mL浓硝酸,在电热板上加热1h,接着加入30mL氢氟酸与1mL高氯酸,蒸干至样品完全溶解,再加入5mL硝酸,转移到250mL容量瓶中,定容后摇匀。②用高纯水溶解已制备好的镱试样,用微量注射器分3~4次,每次2~3μL将试样溶解液分别滴加于处理好的样品带的中心区域,蒸干并红化样品带,将插件放入质谱计。③待质谱计的真空达到要求后,打开通往分析管道的隔离阀,给蒸发带灯丝加上电流,缓慢升温,当达到1000~2000℃时,寻找²⁰⁸Pb的电子流,并小心调节加到蒸发带上的电流,使离子流达到足够的强度并保持稳定,质谱分析采用多接受杯同时接收,数据取多次测定的平均值。Pb同位素测定在中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室完成。实验仪器为高分辨率热电质谱仪(TIMMS)。由美国国家标准与技术研究院(NIST981)测定的²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb和²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb值分别校准为 0.9147 ± 0.0084 和 2.1683 ± 0.0099 。

1.3 数据处理

迁移率是土壤中Pb的物质来源的重要指标。研究土壤元素的迁移特征不能直接用元素的绝对质量分数变化,需采用稳定元素作为参照,计算土壤样品中强活动性元素在土壤中的真实迁移或富集程度。铌(Nb)作为土壤中流动性最小的元素^[36-37],将其作为计算公式中的指标元素综合估算土壤中Pb质量分数变化,探究不同深度Pb的迁移率($\tau_{Pb,h}$)。计算公式如下:

$$\tau_{Pb,h} = \left[\left(\frac{C_{Pb,h}}{C_{Pb,p}} \right) \left(\frac{C_{Nb,p}}{C_{Nb,h}} \right) \right] - 1. \quad (1)$$

式(1)中: $C_{Pb,h}$ 为土壤层 h 中元素Pb的质量分数, $C_{Pb,p}$ 为母岩中元素Pb的质量分数, $C_{Nb,h}$ 为土壤层 h 中元素Nb的质量分数, $C_{Nb,p}$ 为母岩中元素Nb的质量分数。

以估算人为源对土壤中Pb的贡献为目的,基于同位素质量平衡构建自然-人为两元模型^[28]。计算公式如下:

$$f_{人为源}^{Pb} = \frac{R_{Pb}^{土壤} - R_{Pb}^{自然源}}{R_{Pb}^{人为源} - R_{Pb}^{自然源}}. \quad (2)$$

式(2)中: $f_{人为源}^{Pb}$ 为人为源对土壤中Pb的贡献百分比, $R_{Pb}^{土壤}$ 、 $R_{Pb}^{自然源}$ 和 $R_{Pb}^{人为源}$ 分别为土壤、自然源和人为源²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb值,自然源和人为源的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb值分别为1.1960和1.1720^[38-39]。

采用ArcGIS、Excel、Origin等软件进行相关分析、统计分析、数据处理和制图等。

2 结果

2.1 研究剖面特征

研究区剖面的基本理化性质见表1。土壤剖面自下而上,颜色由7.5YR5/6向7.5YR3/3过渡;土壤结构由块状逐渐变化为团粒结构;根系逐渐增加。研究区土壤样品大部分呈弱酸性,pH为5.59~6.65,且pH随剖面深度的增加而略有升高,最大值出现在PQ剖面的底土层,最低值出现在SSC剖面的表土层。土壤有机质为1.30~49.60g·kg⁻¹,SSC、GLS、PQ剖面的最大值分别为37.10、27.30、49.60g·kg⁻¹,最小值分别为4.20、1.30、6.30g·kg⁻¹,最大值出现在PQ剖面的表土层,最小值出现在GLS剖面的底土层,土壤有机质质量分数沿剖面自下而上呈现增加趋势。

2.2 Pb在土壤中的迁移率

本研究剖面的元素Nb和Pb质量分数见表2,通过公式(1)计算Pb在土壤中的迁移率得到图1。当

表 1 土壤剖面描述与部分基础理化性质

Table 1 Soil profile description and some basic physical and chemical properties

剖面	地理位置	深度/cm	颜色	pH	有机质/(g·kg ⁻¹)	结构	根系
SSC	新昌县上市场村	0~10	7.5YR3/3	5.59	37.1	团粒状	大量
		10~25	7.5YR3/4	5.79	28.5	弱块状	中量
		25~60	7.5YR4/4	6.11	13.8	弱块状	少量
		60~90	7.5YR4/4	6.18	4.2	块状	无
		90~120	7.5YR5/6	6.33	5.8	块状	无
GLS	新昌县挂帘山村	0~15	7.5YR3/4	5.79	27.3	团粒状	大量
		15~45	7.5YR4/4	6.42	4.9	弱块状	中量
		45~75	7.5YR4/6	6.49	1.3	块状	少量
		75~110	7.5YR5/6	6.35	5.6	块状	无
PQ	嵊州市浦桥村	0~10	7.5YR3/4	6.49	49.6	团粒状	大量
		10~25	7.5YR4/4	6.28	20.2	弱块状	中量
		25~65	7.5YR4/6	6.65	6.3	弱块状	少量
		65~120	7.5YR5/6	6.52	9.2	块状	无

$\tau_{Pb,h} > 0$ 时, 表示 Pb 在土壤中相对于母岩的富集, 当 $\tau_{Pb,h} < 0$ 时, 表示 Pb 在土壤中相对于母岩的淋失。研究剖面自上而下, 土壤中 Pb 的迁移率由正转负, 整体呈逐渐下降的趋势, 在底土层趋近于 0, 研究区表层土壤 Pb 质量分数的富集最高达到母岩的 1.5 倍以上。

表 2 土壤样品与人为源同位素比值及样品痕量元素质量分数

Table 2 Isotopic ratios of soil samples to anthropogenic sources and trace element contents of samples

剖面	深度/cm	Nb/(mg·kg ⁻¹)	Pb/(mg·kg ⁻¹)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb
SSC	0~10	31.2±0.2	15.6±0.7	2.103 9±0.006 3	1.176 3±0.003 4
	10~25	30.6±0.1	10.6±0.6	2.094 1±0.003 9	1.183 2±0.004 8
	25~60	23.4±0.1	3.9±0.5	2.093 9±0.004 6	1.185 5±0.003 9
	60~90	18.9±0.1	4.3±0.4	2.100 0±0.003 5	1.185 7±0.002 4
	90~120	21.4±0.1	3.2±0.2	2.099 1±0.004 2	1.184 9±0.005 3
GLS	0~15	47.2±0.3	22.4±0.7	2.101 5±0.006 2	1.179 5±0.004 9
	15~45	40.0±0.2	10.8±0.5	2.102 3±0.005 7	1.184 8±0.003 3
	45~75	37.6±0.1	3.9±0.3	2.099 9±0.005 2	1.185 9±0.006 1
	75~110	37.1±0.1	5.0±0.2	2.100 7±0.004 8	1.186 5±0.003 2
PQ	0~10	42.3±0.2	17.3±0.6	2.099 1±0.005 4	1.176 1±0.004 6
	10~25	40.2±0.1	7.3±0.5	2.101 0±0.005 8	1.179 4±0.003 6
	25~65	38.9±0.1	6.3±0.2	2.100 9±0.004 1	1.179 2±0.005 2
	65~120	36.6±0.1	9.9±0.1	2.090 6±0.002 9	1.186 7±0.004 5
母岩(本研究)	—	20.0±0.1	3.9±0.1	2.082 0±0.003 1	1.196 0±0.001 5
人为源	—	—	—	2.112 0±0.048 4	1.172 0±0.031 0

说明: —表示无此项。人为源数据来源于文献[38, 40–42]。

2.3 土壤中 Pb 同位素组成特征

研究区土壤样品的 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值见表 2, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 的变化范围为 1.176 1~1.186 7。本研究母岩 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 均值为 1.196 0。人为源 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值为 1.172 0。研究剖面自下而上 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值均呈递减的趋势, 表土层的低 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值更接近人为源均值, 随着剖面深度的不断增加, 底土层更靠近自然背景。研究区土壤样品的 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 为 2.090 6~2.103 9, 且样品的 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值变化范围在自然源和人为源这 2 个端元值之间 (图 2)。

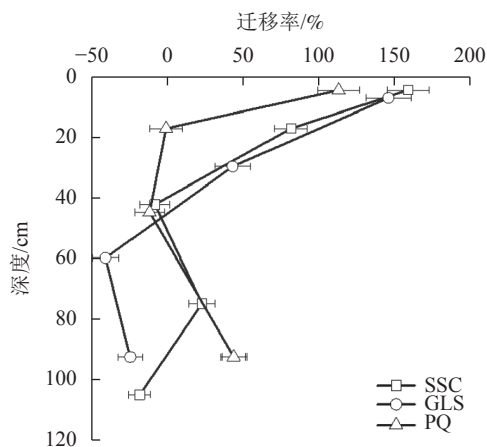


图1 各剖面Pb在土壤中的迁移率

Figure 1 Mobility of Pb in soil from different profiles

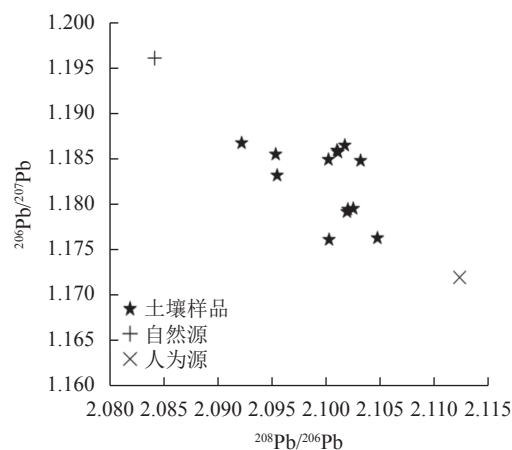


图2 土壤与环境样品Pb同位素组成

Figure 2 Pb isotopic composition of soil and environmental samples

3 讨论

3.1 Pb在土壤中的迁移特征

剖面土壤的pH随着土层深度增加呈现增大再降低的趋势,表层pH较低。当表层土Pb质量分数较高时,有机质质量分数也相对较高,有机质结合态重金属是常见的重金属形态,—SH、—NH₂等基团形态能够与土壤中的Pb形成相对稳定的络合物,降低Pb在土壤中的迁移能力^[43]。Pb质量分数随着剖面深度的递增总体呈逐渐减小趋势,说明外源输入对土壤表层Pb富集的影响。ZHAO等^[44]和FANG等^[45]采用斯皮尔曼相关分析法对土壤中的重金属与理化性质进行相关性分析,结果表明:土壤pH与Pb质量分数呈负相关,土壤有机质与Pb质量分数呈正相关。本研究中土壤剖面pH变化主要是由于表层土壤样品的重金属离子较多,可与阴离子发生反应,使得土壤中的氢离子游离,土壤呈酸性,因此Pb在土壤表层的迁移率较大。随着剖面深度的增加,pH呈现增大趋势是由于土壤中存在的大量非金属离子可以与氢离子发生反应。随着pH变化趋于稳定,Pb在土壤中的迁移能力逐渐下降。有机质对重金属既有吸附作用,同时也可能活化重金属。当活化作用超出吸附钝化能力时,重金属可利用性会随有机质质量分数的升高而提高,因此,也会出现GLS、PQ剖面的底土层中有机质质量分数明显高于上一层的情况。可见,除外源输入外,母岩发育也会向土壤输入一定的有机质。

3.2 土壤中Pb来源的同位素组成特征分析

研究区土壤样品Pb同位素组成特征变化范围在自然源和人为源有效源区之间(图2),表明其受到自然源和人为源Pb输入的共同影响。李峰^[27]研究表明:受西北季风影响,研究区的干降尘主要来自于北方黄土,而中国北方黄土与塔克拉玛干沙漠同属于一个有效源区。有理由认为:研究区大气降尘的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb与塔克拉玛干沙漠Pb同位素特征相似,塔克拉玛干沙漠的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb为1.187 1~1.204 6,均值为1.196 0,与研究区母岩²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb十分接近。土壤样品²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb值在近地表层更靠近人为源的端元值,说明人为活动对近地表Pb的输入。随着剖面深度的不断增加,²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb更接近自然背景值,说明土壤在底土层沿袭母岩发育的特征。

前人研究表明:塔克拉玛干沙漠Pb同位素特征与研究区的粉尘物质极为相似,且塔克拉玛干沙漠²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb均值与研究区测得的母岩²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb均值一致,因此将大气降尘与母岩作为自然源。人为源主要包括燃油燃煤、含铅矿山的开采、冶炼企业排放的“三废”(废水、废气和固体废弃物)、尾砂以及汽车排放尾气^[37],其中尾砂²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb为1.165 2~1.166 1,²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb为2.104 0~2.105 0^[43]。由于研究区远离砂厂等工业区域,因此尾砂不是主要人为来源。汽车尾气的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb为1.150 3~1.162 1,²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb为2.105 9~2.114 8^[44-45]。HUANG等^[46]在对市郊农田土壤的污染源解析过程中发现:道路扬尘、固体废弃物、有机肥料的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb存在严重的信号重叠,SHETAYA等^[47]研究表明:尽管Pb同位素被广泛应用于污染源解析,但不同潜在污染源的信号重叠是一个经常遇到的问题,仅通过Pb同位素分析无法将2种污染源区分。秦莹等^[48]对沈哈高速公路两侧农田土壤重金属的调查研究表明:土壤Pb

有效态质量分数总体上均呈随距离增加而降低的趋势。由于研究区位于远离交通干线的乡村区域，交通源的影响很小，并且自 21 世纪以来，中国全面实行汽油无铅化，因此同样排除了汽车尾气作为研究区的主要人为源。

中国煤炭的使用历史已有几千年，大型煤矿主要分布在山西太原、山东枣庄以及江苏徐州等地。有研究表明：2001—2005 年，中国燃煤造成的大气 Pb 排放量累积超过 1 900 t，年增长率为 14.5%^[49]。在北方的冬季，来自高纬度地区的冷空气受大陆高压系统控制向南传播，形成世界上最强的北方干冷冬季季风。这些地区的 Pb 排放物随西北季风沉积在研究区，因此燃煤是研究区 Pb 污染的主要来源。中国煤炭的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 为 1.141 0~1.177 0，²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 为 2.068 8~2.160 4^[50]，其中距研究区最近的长兴煤矿是浙江省最大的煤矿，该地土壤样品的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 为 1.164 0~1.274 0，均值为 1.172 0，²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 为 1.936 0~2.114 0^[38-39]，均值为 2.112 0。在自然源和人为源的双端元影响下，研究区的土壤样品的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 为 1.176 3~1.186 7 和 2.090 6~2.103 9(图 2)。SSC、GLS 和 PQ 这 3 个剖面母岩的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 均值为 1.196 0，²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 为 2.082 0。同时，土壤样品中低²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 表明了燃煤对研究区域 Pb 的输入^[51]。

综上所述，对 Pb 同位素组成特征进行定性分析后，确定燃煤是研究区的主要人为源。

3.3 人为源对土壤的物源贡献估算

本研究地点位于远离城市的乡村地区，相对于汽车尾气、含铅矿石的开采以及尾矿对土壤中 Pb 的输入，煤炭是 Pb 输入主要的人为源。确定燃煤为主要人为来源后，根据人为源的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 为 1.172 0，利用公式 (2) 计算 3 个剖面的人为源贡献率(图 3)。由图 3 可知：SSC 剖面的人为源贡献率为 42.9%~82.1%，GLS 剖面的人为源贡献率为 39.6%~68.8%，PQ 剖面的人为源贡献率在 38.8%~82.9%。剖面自下而上，人为源对土壤中 Pb 的贡献率逐渐增大，且 3 个剖面的最大值均为表层土，说明各种来源的 Pb 在表层土中富集达到峰值，随着剖面深度的不断增加，人为源贡献率逐渐降低。

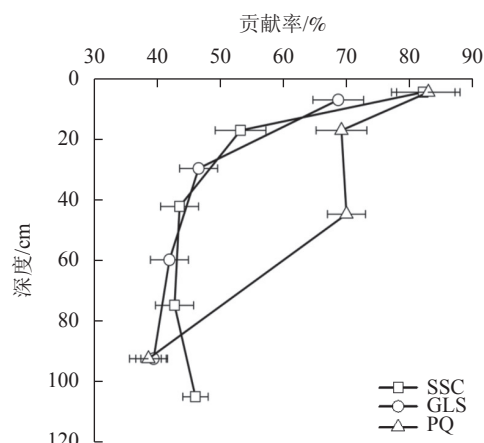


图 3 人为源对土壤 Pb 的贡献率
Figure 3 Contribution rate of anthropogenic sources to soil Pb

4 结论

新嵎盆地表层土 Pb 质量分数异常增高，且迁移率最高，达到母岩背景值的 1.5 倍。3 个土壤剖面均呈现出近表层 Pb 的明显富集，到中间层出现 Pb 的淋失，在最底层 Pb 质量分数与母岩接近的基本特性。²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值的变化范围越大指示外源输入对土壤 Pb 质量分数影响越显著，Pb 质量分数较高的样品，其对应的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值相对较低，因此，燃煤是研究区 Pb 污染的主要来源。研究区域人为源 Pb 对土壤的贡献率最高达到 82.9%，表明新嵎盆地土壤中有大量人为 Pb 的输入。

5 参考文献

- [1] SANTUCCI L, CAROL E, TANJAL C. Industrial waste as a source of surface and groundwater pollution for more than half a century in a sector of the Río de la Plata coastal plain (Argentina) [J]. *Chemosphere*, 2018, **206**: 727 - 735.
- [2] YASEEN Z M. An insight into machine learning models era in simulating soil, water bodies and adsorption heavy metals: review, challenges and solutions [J/OL]. *Chemosphere*, 2021, **277**: 130126[2022-07-25]. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130126.
- [3] SHEN Xing, DAI Min, YANG Jiawei, et al. A critical review on the phytoremediation of heavy metals from environment: performance and challenges [J/OL]. *Chemosphere*, 2022, **291**: 132979[2022-07-25]. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132979.
- [4] 周杨, 周文斌, 马嘉伟, 等. 缙云县某复垦地块土壤环境质量调查及生态风险评价[J]. 浙江农林大学学报, 2022, **39**(2): 388 - 395.

- ZHOU Yang, ZHOU Wenbin, MA Jiawei, *et al.* Soil environmental quality investigation and ecological risk assessment of a reclamation land in Jinyun County [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2022, **39**(2): 388 – 395.
- [5] KUMAR V, SHARMA A, KAUR P, *et al.* Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: a state-of-the-art [J]. *Chemosphere*, 2019, **216**: 449 – 462.
- [6] LIU Shaoheng, ZENG Guangming, NIU Qiuya, *et al.* Bioremediation mechanisms of combined pollution of PAHs and heavy metals by bacteria and fungi: a mini review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **224**: 25 – 33.
- [7] LIN Hua, ZHANG Xuehong, CHEN Jun, *et al.* Phytoremediation potential of *Leersia hexandra* Swartz of copper contaminated soil and its enhancement by using agronomic management practices [J]. *Ecological Engineering*, 2019, **127**: 561 – 566.
- [8] SIDHU G P S, BALI A S, SINGH H P, *et al.* Insights into the tolerance and phytoremediation potential of *Coronopus didymus* L. (Sm) grown under zinc stress [J/OL]. *Chemosphere*, 2020, **244**: 125350[2022-07-25]. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125350.
- [9] 陈莹, 刘汉焱, 刘娜, 等. 农地土壤重金属Pb和Cd有效性测定方法的筛选与评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(7): 3494 – 3506.
- CHEN Ying, LIU Hanyi, LIU Na, *et al.* Screening and evaluation of methods for determining available lead (Pb) and cadmium (Cd) in farmland soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3494 – 3506.
- [10] 张建云, 高才慧, 朱晖, 等. 生物质炭对土壤中重金属形态和迁移性的影响及作用机制[J]. 浙江农林大学学报, 2017, **34**(3): 543 – 551.
- ZHANG Jianyun, GAO Caihui, ZHU Hui, *et al.* Mechanism and effects of biochar application on morphology and migration of heavy metals in contaminated soil [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2017, **34**(3): 543 – 551.
- [11] 肖龙恒, 唐续龙, 卢光华, 等. 重毒性铅污染土壤清洁高效修复研究进展[J]. 工程科学学报, 2022, **44**(2): 289 – 304.
- XIAO Longheng, TANG Xulong, LU Guanghua, *et al.* Research progress in cleaning and efficient remediation of heavy, toxic, lead-contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, **44**(2): 289 – 304.
- [12] 周彤, 周志俊. 铅及与其他重金属联合暴露对儿童神经发育的影响[J]. 环境与职业医学, 2018, **35**(1): 73 – 77.
- ZHOU Tong, ZHOU Zhijun. Effects of lead exposure and co-exposure with other heavy metals on children's neurodevelopment [J]. *Journal of Environmental Occupational Medicine*, 2018, **35**(1): 73 – 77.
- [13] WANG Wan, LIU Xiande, ZHAO Liwei, *et al.* Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **364**(1/3): 175 – 187.
- [14] 刘军, 陈耿, 柯钊跃, 等. 燃煤电厂周边大气重金属污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(3): 94 – 98.
- LIU Jun, CHEN Geng, KE Zhaoyue, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of heavy metals in atmosphere surrounding a coal-fired power plant [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(3): 94 – 98.
- [15] 蒲雅丽, 涂耀仁, 游镇烽, 等. Pb-Zn同位素在沉积物重金属污染源解析方面的应用: 综述与展望[J]. 环境化学, 2017, **36**(3): 581 – 590.
- PU Yali, TU Yaoren, YOU Zhenfeng, *et al.* Pb-Zn isotopic tracing technique in sediments: review and perspectives [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(3): 581 – 590.
- [16] 于旦洋, 王颜红, 丁苻, 等. 近十年来我国土壤重金属污染源解析方法比较[J]. 土壤通报, 2021, **52**(4): 1000 – 1008.
- YU Danyang, WANG Yanhong, DING Fu, *et al.* Comparison of analysis methods of soil heavy metal pollution sources in China in last ten years [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, **52**(4): 1000 – 1008.
- [17] NÉGREL P, PETELET-GIRAUD E, GUERROT C, *et al.* Lead isotopes tracing weathering and atmospheric deposition in a small volcanic catchment [J]. *Comptes Rendus Geosciences*, 2015, **347**(5): 236 – 246.
- [18] LONGMAN J, VERES D, ERSEK V, *et al.* Quantitative assessment of Pb sources in isotopic mixtures using a Bayesian mixing model [J/OL]. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1): 6154[2022-07-25]. doi: 10.1038/s41598-018-24474-0.
- [19] 孙亚乔, 王晓冬, 校康, 等. 淡水环境中氮污染同位素示踪的研究进展[J]. 生态环境学报, 2020, **29**(8): 1693 – 1702.
- SUN Yaqiao, WANG Xiaodong, JIAO Kang, *et al.* Research progress of nitrogen pollution isotope tracing in freshwater environment [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2020, **29**(8): 1693 – 1702.
- [20] CICCHELLA D, HOOGEWERFF J, ALBANESE S, *et al.* Distribution of toxic elements and transfer from the environment to humans traced by using lead isotopes. a case of study in the Sarno River basin, south Italy [J]. *Environmental*

- Geochemistry and Health*, 2016, **38**(2): 619 – 637.
- [21] 宣斌, 王济, 段志斌, 等. 铅同位素示踪土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 环境科学与技术, 2017, **40**(11): 17 – 21.
XUAN Bin, WANG Ji, DUAN Zhibin, *et al.* Advances in application of lead isotope to tracing soil heavy metal pollution [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, **40**(11): 17 – 21.
- [22] 张江苏, 林孝先, 朱炳泉. 铅同位素在甘肃格尔珂金矿深部找矿中的应用与实践[J]. 地质学报, 2017, **91**(12): 2796 – 2813.
ZHANG Jianguo, LIN Xiaoxian, ZHU Bingquan. Applications and practices of lead isotopes exploration to buried ore-bodies prospecting in Ge'erke Gold Deposit, Gansu Province, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, **91**(12): 2796 – 2813.
- [23] HOEFS J. *Stable Isotope Geochemistry* [M]. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [24] 曾志刚, 秦蕴珊, 翟世奎. 现代海底热液多金属硫化物的成矿物源: 同位素证据[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, **19**(4): 428 – 430.
ZENG Zhigang, QIN Yunshan, ZHAI Shikui. Ore-forming sources of modern seafloor hydrothermal polymetallic sulfides: isotopic evidence [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000, **19**(4): 428 – 430.
- [25] 曾志刚, 秦蕴珊, 翟世奎. 大西洋中脊海底表层热液沉积物的铅同位素组成及其地质意义[J]. 青岛海洋大学学报(自然科学版), 2001, **31**(1): 103 – 109.
ZENG Zhigang, QIN Yunshan, ZHAI Shikui. Lead isotope compositions of seafloor surface hydrothermal sediments in the TAG hydrothermal field of Mid-Atlantic Ridge and its geological implications [J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 2001, **31**(1): 103 – 109.
- [26] 刘子宁, 张馨, 罗思亮. 珠江三角洲第四纪沉积物铅同位素组成及示踪意义[J]. 现代矿业, 2011, **27**(6): 52 – 53, 56.
LIU Zining, ZHANG Xin, LUO Siliang. Lead isotopic composition and tracer significance of Quaternary Sediments in the Pearl River Delta [J]. *Modern Mining*, 2011, **27**(6): 52 – 53, 56.
- [27] 李锋. 中国北方沙尘源区铅同位素分布特征及其示踪意义的初步研究[J]. 中国沙漠, 2007, **27**(5): 738 – 744.
LI Feng. Distribution characteristics of lead isotope in dust source areas and its trace significance in the North of China [J]. *Journal of Desert Research*, 2007, **27**(5): 738 – 744.
- [28] LI Hongbo, YU Shen, LI Guilin, *et al.* Contamination and source differentiation of Pb in park soils along an urban-rural gradient in Shanghai [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(12): 3536 – 3544.
- [29] DAS A, KRISHNA K, KUMAR R, *et al.* Tracing lead contamination in foods in the city of Kolkata, India [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(22): 22454 – 22466.
- [30] LEI Kai, GIUBILATO E, CRITTO A, *et al.* Contamination and human health risk of lead in soils around lead/zinc smelting areas in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**: 13128 – 13136.
- [31] KUMAR S, AGGARWAL S G, SRANGI B, *et al.* Understanding the influence of open-waste burning on urban aerosols using metal tracers and lead isotopic composition [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, **18**(9): 2433 – 2446.
- [32] 于亚锋, 任钟元, 吴亚东, 等. 浙江新昌-嵊州新生代玄武岩的Ca同位素组成: 对华南新生代玄武岩源区成分的启示[J]. 地球化学, 2020, **49**(5): 465 – 478.
YU Yafeng, REN Zhongyuan, WU Yadong, *et al.* Ca isotope composition of Cenozoic basalts from Xinchang-Shengzhou, Zhejiang Province: implications for source compositions of the Cenozoic basalts in the South China [J]. *Geochimica*, 2020, **49**(5): 465 – 478.
- [33] 胡仲承, 周金洁, 陈吴文涛, 等. 浙江东部玄武岩发育土壤剖面风化特征[J]. 浙江农林大学学报, 2020, **37**(2): 259 – 265.
HU Zhongcheng, ZHOU Jinjie, CHEN Wuwentao, *et al.* Weathering characteristics of soil profiles from basalt in eastern Zhejiang Province [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2020, **37**(2): 259 – 265.
- [34] 胡恭任, 于瑞莲, 胡起超, 等. 铅同位素示踪在大气降尘重金属污染源解析中的应用[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2016, **46**(5): 1520 – 1526.
HU Gongren, YU Ruilian, HU Qichao, *et al.* Tracing heavy metal sources in the atmospheric dustfall using stable lead isotope [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2016, **46**(5): 1520 – 1526.
- [35] 张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
ZHANG Ganlin, GONG Zitong. *Soil Survey Laboratory Methods* [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [36] KURTZ A, DERRY L, CHADWICK O, *et al.* Refractory element mobility in volcanic soils [J]. *Geology*, 2000, **28**(8): 683 –

686.

- [37] LIANG Jie, FENG Chunting, ZENG Guangming, *et al.* Spatial distribution and source identification of heavy metals in surface soils in a typical coal mine city, Lianyuan, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **225**: 681 – 690.
- [38] 支裕优. 浙江长兴煤山盆地土壤重金属来源解析及结果可靠性分析研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
ZHI Yuyou. *Source Apportionment of Soil Heavy Metals and Reliability Research of the Results in Meishan Basin, Changxing County, Zhejiang Province* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [39] WIDORY D, VAUTOUR G, POIRIER A. Atmospheric dispersion of trace metals between two smelters: an approach coupling lead, strontium and osmium isotopes from bioindicators [J]. *Ecological Indicators*, 2018, **84**: 497 – 506.
- [40] KONG Jing, GUO Qingjun, WEI Rongfei, *et al.* Contamination of heavy metals and isotopic tracing of Pb in surface and profile soils in a polluted farmland from a typical karst area in southern China [J]. *Science and the Total Environment*, 2018, **637/638**: 1035 – 1045.
- [41] ZHAO Zhiqi, LIU Congqiang, ZHANG Wei, *et al.* Historical lead pollution in the central region of Guizhou Province, China: a record of lead stable isotopes of lake sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, **26**: 267 – 270.
- [42] ZHAO Zhiqi, ZHANG Wei, LI Xiaodong, *et al.* Atmospheric lead in urban Guiyang, Southwest China: isotopic source signatures [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **115**: 163 – 169.
- [43] 罗盼军, 马倩倩, 武均, 等. 生物炭与叶面硒肥联合施用对生菜吸收镉及土壤镉形态的影响[J]. *土壤通报*, 2022, **53**(4): 956 – 964.
LUO Panjun, MA Qianqian, WU Jun, *et al.* Effects of combined application of biochar and foliar selenium spray on Cd uptake by lettuce and Cd forms in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2022, **53**(4): 956 – 964.
- [44] ZHAO Keli, FU Weijun, QIU Qiaozhen, *et al.* Spatial patterns of potentially hazardous metals in paddy soils in a typical electrical waste dismantling area and their pollution characteristics [J]. *Geoderma*, 2019, **337**(3): 453 – 462.
- [45] FANG Jia, ZHANG Luyao, RAO Shengting, *et al.* Spatial variation of heavy metals and their ecological risk and health risks to local residents in a typical e-waste dismantling area of southeastern China [J/OL]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, **194**(9): 604 [2022-07-28]. doi: 10.1007/s10661-022-10296-1.
- [46] HUANG Ying, LI Tingqiang, Wu Chengxian, *et al.* An integrated approach to assess heavy metal source apportionment in peri-urban agricultural soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**: 540 – 549.
- [47] SHETAYA W H, MARZOUK E R, MOHAMED E F, *et al.* Chemical and isotopic fractionation of lead in the surface soils of Egypt [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, **106**: 7 – 16.
- [48] 秦莹, 姜翼来, 姜勇, 等. 沈哈高速公路两侧土壤重金属污染特征及评价[J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(4): 663 – 667.
QIN Ying, LOU Yilai, JIANG Yong, *et al.* Pollution characteristics and assessment of heavy metals in farm land soil beside Shenyang-Harbin super highway [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, **28**(4): 663 – 667.
- [49] 赵晨辉, 胡佶, 李发明, 等. 广东汕头湾表层沉积物重金属含量分布及风险评价[J]. *应用海洋学学报*, 2020, **39**(3): 408 – 418.
ZHAO Chenhui, HU Ji, LI Faming, *et al.* Ecological risk assessment on heavy metals in surface sediments of Shantou Bay, Guangdong Province [J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2020, **39**(3): 408 – 418.
- [50] BOLLHOFFER A, ROSMAN K J R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the northern Hemisphere [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, **64**(19): 3251 – 3262.
- [51] CAI Minggang, LIN Yan, CHEN Meng, *et al.* Improved source apportionment of PAHs and Pb by integrating Pb stable isotopes and positive matrix factorization application (PAHs): a historical record case study from the northern South China Sea [J]. *Science and the Total Environment*, 2017, **609**: 577 – 586.