



(21) 申请号 202111265253.8

审查员 边晓微

(22) 申请日 2021.10.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114062476 A

(43) 申请公布日 2022.02.18

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 夏亚飞 刘承帅 高庭 刘宇晖

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有

限公司 44245

专利代理师 李君

(51) Int. Cl.

G01N 27/626 (2021.01)

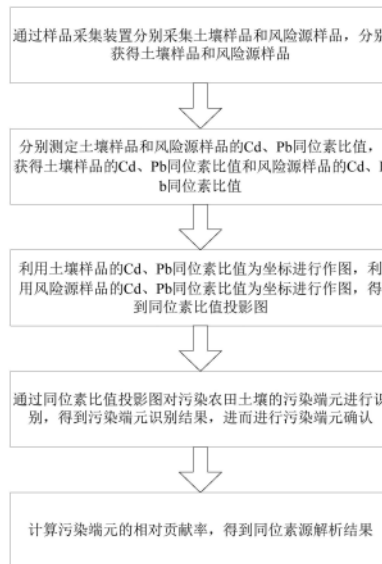
权利要求书3页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法及系统

(57) 摘要

本发明公开了一种农田土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,包括以下步骤:通过样品采集装置分别采集土壤样品和风险源样品;分别测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值;利用土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,得到同位素比值投影图;通过同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别,得到污染端元识别结果,进而进行污染端元确认;计算污染端元的相对贡献率,得到同位素源解析结果;本发明利用Cd-Pb两种金属同位素相互制约、相互印证,解决由于样品同位素值相似或重叠以及同位素分馏造成的解析准确性差的问题,实现对农田土壤Cd/Pb重金属污染源的精准识别和定量解析。



1. 一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,其特征在于,包括以下步骤:

通过样品采集装置分别采集土壤样品和风险源样品,分别获得土壤样品和风险源样品;

分别测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值,获得土壤样品的Cd、Pb同位素比值和风险源样品的Cd、Pb同位素比值;

所述Cd同位素比值表达为 $\delta^{114/110}\text{Cd}$,所述Pb同位素比值为 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$;

所述测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值,具体如下:

Cd稳定同位素比值测定:将2.8mL AG MP-1M树脂装入分离柱中,首先用10mL 3.5 N HNO_3 、2N HCL+8N HF以及6N HCL清洗树脂;加超纯水调节至树脂呈中性,后分别用10mL 2N HCL去除样品中的基质元素,10mL 1N HCL去除Mo,20mL 0.3 N HCL去除Pb,20mL 0.06N HCL去除Zn,10mL 0.012NHCL去除Sn,最后用20mL 0.0012N HCL洗脱Cd并收集;收集的纯Cd溶液蒸干后溶解于3% HNO_3 中待测,采用多接收等离子体质谱仪完成测试,采用双稀释剂法矫正质量歧视;所测得Cd稳定同位素比值结果表达为:

$$\delta^{114/110}\text{Cd} = [(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{sample}} / (^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{NIST3108}} - 1] \times 1000,$$

其中, $(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{sample}}$ 是所测定样品的 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 值, $(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{NIST3108}}$ 是标准NIST 3108的 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 值;

Pb稳定同位素比值测定:将1.5mL AG1-X8树脂装入分离柱中,首先用6NHCL以及MQ交替清洗树脂三次;后分别用1.5mL 1N HBr、1.5mL 2N HCL去除样品中的杂质元素,最后用1.5mL 6N HCL洗脱Pb并收集;收集的纯Pb溶液蒸干后溶解于3% HNO_3 中待测,采用多接收等离子体质谱仪完成测试,采用已标定 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$ 的标准Tl 997作为内标进行仪器质量歧视校正;

利用土壤样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,利用风险源样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,得到同位素比值投影图;

通过同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别,得到污染端元识别结果,进而进行污染端元确认;

计算污染端元的相对贡献率,得到同位素源解析结果。

2. 根据权利要求1所述的一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,其特征在于,所述采集土壤样品,具体为:通过样品采集装置采集土壤样品,获得不同距离的土壤样品;所述采集风险源样品,具体为:采集不同类型的风险源样品,包括第一类型风险源样品、第二类型风险源样品、第三类型风险源样品、第四类型风险源样品、第五类型风险源样品。

3. 根据权利要求1所述的一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,其特征在于,所述采集土壤样品,具体为:通过样品采集装置采集土壤样品,获得不同方位的土壤样品;所述采集风险源样品,具体为:采集不同类型的风险源样品,包括第一类型风险源样品、第二类型风险源样品、第三类型风险源样品、第四类型风险源样品、第五类型风险源样品。

4. 根据权利要求1所述的一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,其特征在于,所述利用土壤样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,利用风险源样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,得到同位素比值投影图,具体为:利用土壤样品的Cd同位素比值为横坐标,土壤样品的Pb同位素比值作为纵坐标进行作图;利用风险源样品的Cd同位素比值为横坐标,风险源样品的Pb同位素比值作为纵坐标进行作图;得到一个同位素比值投影图,

其横纵坐标是一致的,横坐标为Cd同位素,纵坐标为Pb同位素。

5. 根据权利要求1所述的一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,其特征在于,所述通过同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别,得到污染端元识别结果,进而进行污染端元确认,具体为:污染农田土壤的同位素比值投影点在各污染端元同位素比值投影点包围范围之内,因此与污染农田土壤的同位素比值投影点接近且将污染农田土壤的同位素比值投影点包围住的各风险源可认定为污染端元。

6. 根据权利要求1所述的一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,其特征在于,所述计算污染端元的相对贡献率,得到同位素源解析结果,具体为:通过源解析计算公式计算出不同污染端元对污染农田土壤中Cd、Pb的相对贡献率。

7. 根据权利要求6所述的一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,其特征在于,所述源解析计算公式,具体如下:

$$\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{soil}} = \delta^{114/110}\text{Cd}_A x_A + \delta^{114/110}\text{Cd}_B x_B + \delta^{114/110}\text{Cd}_C x_C + \delta^{114/110}\text{Cd}_D x_D,$$

$$\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_{\text{soil}} = \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_A x_A + \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_B x_B + \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_C x_C + \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_D x_D,$$

$$1 = x_A + x_B + x_C + x_D,$$

其中,A,B,C,D分别代表4个污染端元; $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为Cd同位素比值; $\delta^{114/110}\text{Cd}_A$, $\delta^{114/110}\text{Cd}_B$, $\delta^{114/110}\text{Cd}_C$, $\delta^{114/110}\text{Cd}_D$ 分别代表A,B,C,D4个污染端元的Cd同位素比值; $\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_{\text{soil}}$ 代表污染土壤的Pb同位素比值, $\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_A$, $\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_B$, $\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_C$, $\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_D$ 分别代表A,B,C,D4个污染端元的Pb同位素比值,当m=208时,n=206或者当m=206时,n=207, x_A , x_B , x_C , x_D 分别代表A,B,C,D四个污染端元的贡献率。

8. 一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析系统,其特征在于,包括:

样品采集模块,用于采集土壤样品和风险源样品;

样品测定模块,用于测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值,获得土壤样品的Cd、Pb同位素比值和风险源样品的Cd、Pb同位素比值;

所述Cd同位素比值表达为 $\delta^{114/110}\text{Cd}$,所述Pb同位素比值为 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$;

所述测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值,具体如下:

Cd稳定同位素比值测定:将2.8mL AG MP-1M树脂装入分离柱中,首先用10mL 3.5 N HNO₃、2N HCL+8N HF以及6N HCL清洗树脂;加超纯水调节至树脂呈中性,后分别用10mL 2N HCL去除样品中的基质元素,10mL 1N HCL去除Mo,20mL 0.3 N HCL去除Pb,20mL 0.06N HCL去除Zn,10mL 0.012NHCL去除Sn,最后用20mL 0.0012N HCL洗脱Cd并收集;收集的纯Cd溶液蒸干后溶解于3%HNO₃中待测,采用多接收等离子体质谱仪完成测试,采用双稀释剂法校正质量歧视;所测得Cd稳定同位素比值结果表达为:

$$\delta^{114/110}\text{Cd} = \left[\left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{NIST 3108}} - 1 \right] \times 1000,$$

其中, $\left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{sample}}$ 是所测定样品的 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 值, $\left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{NIST 3108}}$ 是标准NIST 3108的 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 值;

Pb稳定同位素比值测定:将1.5mL AG1-X8树脂装入分离柱中,首先用6NHCL以及MQ交替清洗树脂三次;后分别用1.5mL 1N HBr、1.5mL 2N HCL去除样品中的杂质元素,最后用

1.5mL 6N HCl洗脱Pb并收集;收集的纯Pb溶液蒸干后溶解于3% HNO_3 中待测,采用多接收等离子体质谱仪完成测试,采用已标定 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$ 的标准Tl 997作为内标进行仪器质量歧视校正;

作图模块,利用土壤样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,利用风险源样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,得到同位素比值投影图;

识别及确认模块,用于同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别,得到污染端元识别结果,进而进行污染端元确认;

相对贡献率计算模块,计算污染端元的相对贡献率,得到同位素源解析结果;

结果输出模块,用于输出最终同位素源解析结果。

一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及土壤重金属污染防控的研究领域,特别涉及一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法及系统。

背景技术

[0002] 重金属Cd和Pb是全球公认的毒性金属元素。土壤中的Cd和Pb较难迁移,具有毒性大、难降解、能通过食物链和食物网生物放大等特点,对人类健康有巨大威胁。因此,土壤Cd/Pb复合污染具有一定的特殊性,是土壤重金属污染治理的难点,同时也一直都是国内外瞩目的热点和难点研究课题。随着农田土壤Cd/Pb污染程度日益加剧,单纯研究土壤重金属污染物形态、种类及空间分布已无法满足现有的农田土壤治理需求。但是由于农田土壤介质环境十分复杂,污染来源较难精确识别、污染贡献难以定量,导致农田土壤重金属污染难以针对性进行治理,治理效果不尽人意。因此研发能够有效厘定农田土壤中Cd/Pb污染来源及定量各污染源贡献率的方法,在土壤Cd/Pb污染治理行动中显得十分迫切且必要。

[0003] 目前绝大部分土壤中Cd、Pb的污染来源解析工作通常依托于大量的数据库和数学统计分析。比如因子分析法、主成分分析法、聚类分析法、富集因子法等方法,但是这些方法只能实现对土壤中重金属的来源类型进行定性分析;另外,化学质量平衡法、正定矩阵因子分解法等方法能够实现定性定量层面的源解析分析,但是这些方法都是建立在大量、全面的样品采集以及繁琐的数学分析上的,工作量较大且较难对多元体系进行辨析。

[0004] 近些年来,随着化学分析技术的不断发展,应用金属同位素指纹特征溯源为土壤重金属源解析方法带来新的思路。自然界中每种物质都有自己独特的同位素组成“标签”,因此可以通过不同物质同位素组成这一特定的“标签”来区分混合物质的来源。Cd有8种同位素: ^{106}Cd 、 ^{108}Cd 、 ^{110}Cd 、 ^{111}Cd 、 ^{112}Cd 、 ^{113}Cd 、 ^{114}Cd 以及 ^{116}Cd ;Pb在自然界中以四种同位素的形式存在: ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb ,其中 ^{204}Pb 是大爆炸中唯一形成的原始稳定同位素,而 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 分别是 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 的放射性衰变产物。目前已有少量利用Cd或Pb同位素中的一种进行单一金属同位素土壤污染溯源的报道,通常采用金属的浓度或其倒数与金属稳定同位素比值分析污染源。Cloquet等采集了某冶炼厂周围的土壤、粉尘颗粒、锅炉中残余熔渣等可能的污染源,测定了Cd同位素,通过Cd同位素值与Cd浓度的倒数作图初步判断污染源头,通过线性分析得出粉尘颗粒以及废弃熔渣是该地区土壤的Cd污染的主要来源。Liu等在土壤-水稻系统中采用田间监测、Pb同位素比值分析等手段对土壤Pb来源进行解析,结果表明稻田土壤中Pb来源为背景土壤、化肥、大气沉降和灌溉水。

[0005] 但是土壤中的吸附、溶解、氧化还原反应和生物过程等地球化学过程会导致Cd同位素发生分馏,这会使污染源Cd同位素信号模糊,从而降低Cd单一同位素源解析结果的准确性。

发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于克服现有技术的缺点与不足,提供一种土壤Cd/Pb复合污

染双金属同位素源解析方法及系统。

[0007] 本发明的第一目的在于提供一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法。

[0008] 本发明的第二目的在于提供一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析系统。

[0009] 本发明的第一目的通过以下的技术方案实现：

[0010] 一种土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法，包括以下步骤：

[0011] 通过样品采集装置分别采集土壤样品和风险源样品，分别获得土壤样品和风险源样品；

[0012] 分别测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值，获得土壤样品的Cd、Pb同位素比值和风险源样品的Cd、Pb同位素比值；

[0013] 利用土壤样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图，利用风险源样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图，得到同位素比值投影图；

[0014] 通过同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别，得到污染端元识别结果，进而进行污染端元确认；

[0015] 计算污染端元的相对贡献率，得到同位素源解析结果。

[0016] 进一步地，所述采集土壤样品，具体为：通过样品采集装置采集土壤样品，获得不同距离的土壤样品；所述采集风险源样品，具体为：采集不同类型的风险源样品，包括第一类型风险源样品、第二类型风险源样品、第三类型风险源样品、第四类型风险源样品、第五类型风险源样品。

[0017] 进一步地，所述不同距离的土壤样品为不同距离的农田中0-20厘米表层土壤。

[0018] 进一步地，所述采集土壤样品，具体为：通过样品采集装置采集土壤样品，获得不同方位的土壤样品；所述采集风险源样品，具体为：采集不同类型的风险源样品，包括第一类型风险源样品、第二类型风险源样品、第三类型风险源样品、第四类型风险源样品、第五类型风险源样品。

[0019] 进一步地，所述Cd同位素比值表达为 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ ，所述Pb同位素比值为 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 。

[0020] 进一步地，所述测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值，具体如下：

[0021] Cd稳定同位素比值测定：将2.8mL AG MP-1M(100-200目)树脂装入分离柱中，首先用10mL 3.5N HNO₃、2N HCL+8N HF以及6N HCL清洗树脂；加超纯水调节至树脂呈中性，后分别用10mL 2N HCL去除样品中的基质元素，10mL 1N HCL去除Mo(钼)，20mL 0.3N HCL去除Pb(铅)，20mL 0.06N HCL去除Zn(锌)，10mL 0.012N HCL去除Sn(锡)，最后用20mL 0.0012N HCL洗脱Cd并收集；收集的纯Cd溶液蒸干后溶解于3% HNO₃中待测，采用多接收等离子体质谱仪(Neptune Plus MC-ICP-MS)完成测试，采用双稀释剂法矫正质量歧视；所测得Cd稳定同位素比值结果表达为：

[0022] $\delta^{114/110}\text{Cd} = [(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{sample}} / (^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{NIST 3108}} - 1] \times 1000$ ，

[0023] 其中， $(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{sample}}$ 是所测定样品的 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 值， $(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{NIST 3108}}$ 是标准NIST 3108的 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 值；

[0024] Pb稳定同位素比值测定：将1.5mL AG1-X8(100-200目)树脂装入分离柱中，首先用6N HCL以及MQ交替清洗树脂三次；后分别用1.5mL 1N HBr、1.5mL 2N HCL去除样品中的杂质元素，最后用1.5mL 6N HCL洗脱Pb并收集；收集的纯Pb溶液蒸干后溶解于3% HNO₃中待测，

采用多接收等离子体质谱仪 (Neptune Plus MC-ICP-MS) 完成测试, 采用已标定²⁰⁵Tl/²⁰³Tl = 2.3871 的标准 T1997 作为内标进行仪器质量歧视校正。

[0025] 进一步地, 所述利用土壤样品的 Cd、Pb 同位素比值为坐标进行作图, 利用风险源样品的 Cd、Pb 同位素比值为坐标进行作图, 得到同位素比值投影图, 具体为: 利用土壤样品的 Cd 同位素比值为横坐标, 土壤样品的 Pb 同位素比值作为纵坐标进行作图; 利用风险源样品的 Cd 同位素比值为横坐标, 风险源样品的 Pb 同位素比值作为纵坐标进行作图; 得到同位素比值投影图。

[0026] 进一步地, 所述通过同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别, 得到污染端元识别结果, 进而进行污染端元确认, 具体为: 污染农田土壤的同位素比值投影点在各污染端元同位素比值投影点包围范围之内, 因此与污染农田土壤的同位素比值投影点接近且将污染农田土壤的同位素比值投影点包围住的各风险源可认定为污染端元。

[0027] 进一步地, 所述计算污染端元的相对贡献率, 得到同位素源解析结果, 具体为: 通过源解析计算公式计算出不同污染端元对污染农田土壤中 Cd、Pb 的相对贡献率。

[0028] 进一步地, 所述源解析计算公式, 具体如下:

$$[0029] \quad \delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{soil}} = \delta^{114/110}\text{Cd}_A x_A + \delta^{114/110}\text{Cd}_B x_B + \delta^{114/110}\text{Cd}_C x_C + \delta^{114/110}\text{Cd}_D x_D,$$

$$[0030] \quad \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_{\text{soil}} = \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_A x_A + \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_B x_B + \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_C x_C + \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_D x_D,$$

$$[0031] \quad 1 = x_A + x_B + x_C + x_D,$$

[0032] 其中, A, B, C, D 分别代表 4 个污染端元; $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 Cd 同位素比值; $\delta^{114/110}\text{Cd}_A, \delta^{114/110}\text{Cd}_B, \delta^{114/110}\text{Cd}_C, \delta^{114/110}\text{Cd}_D$ 分别代表 A, B, C, D 4 个污染端元的 Cd 同位素比值; $\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_{\text{soil}}$ 代表

污染土壤的 Pb 同位素比值, $\left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_A, \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_B, \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_C, \left(\frac{m\text{Pb}}{n\text{Pb}}\right)_D$ 分别代表 A, B, C, D 4 个污染端元的 Pb 同位素比值, 当 $m=208$ 时, $n=206$ 或者当 $m=206$ 时, $n=207$, x_A, x_B, x_C, x_D 分别代表 A, B, C, D 四个污染端元的贡献率。

[0033] 本发明的第二目的通过以下技术方案实现:

[0034] 一种农田土壤 Cd/Pb 复合污染双金属同位素源解析系统, 包括:

[0035] 样品采集模块, 用于采集土壤样品和风险源样品;

[0036] 样品测定模块, 用于测定土壤样品和风险源样品的 Cd、Pb 同位素比值, 获得土壤样品的 Cd、Pb 同位素比值和风险源样品的 Cd、Pb 同位素比值;

[0037] 作图模块, 利用土壤样品的 Cd、Pb 同位素比值为坐标进行作图, 利用风险源样品的 Cd、Pb 同位素比值为坐标进行作图, 得到同位素比值投影图;

[0038] 识别及确认模块, 用于同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别, 得到污染端元识别结果, 进而进行污染端元确认;

[0039] 相对贡献率计算模块, 计算污染端元的相对贡献率, 得到同位素源解析结果;

[0040] 结果输出模块, 用于输出最终同位素源解析结果。

[0041] 本发明与现有技术相比, 具有如下优点和有益效果:

[0042] 1、本发明依托农田土壤以及污染源样品中 Cd 与 Pb 元素同位素比值图, 可以对农田土壤中的 Cd/Pb 污染端元进行精确识别。

[0043] 2、本发明依托农田土壤以及污染源样品中Cd与Pb元素的同位素特征,可以精确的对农田土壤中的Cd/Pb污染来源进行定量解析,确定不同污染源对土壤Cd/Pb污染的定量贡献率。

[0044] 3、本发明通过测定土壤以及污染源中的Cd/Pb同位素,开发出了依托双同位素指纹技术对土壤重金属污染来源进行追溯的方法,可以利用两种金属同位素相互制约、相互印证。与传统多元统计、单一同位素指纹等方法相比,能精确确定不同污染源的贡献率,解析结果更为客观准确,对污染源的追溯效果更好。

附图说明

[0045] 图1是本发明所述一种农田土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法流程图;

[0046] 图2是本发明所述实施例1中农田土壤污染端元识别图;

[0047] 图3是本发明所述实施例2中农田土壤污染端元识别图;

[0048] 图4是本发明所述一种农田土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析系统结构框图。

具体实施方式

[0049] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0050] 实施例1:

[0051] 一种农田土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0052] 通过样品采集装置分别采集土壤样品和风险源样品,分别获得土壤样品和风险源样品;

[0053] 分别测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值,获得土壤样品的Cd、Pb同位素比值和风险源样品的Cd、Pb同位素比值;

[0054] 利用土壤样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,利用风险源样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,得到同位素比值投影图;

[0055] 通过同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别,得到污染端元识别结果,进而进行污染端元确认;

[0056] 计算污染端元的相对贡献率,得到同位素源解析结果。

[0057] 应用Cd/Pb双金属同位素对农田土壤Cd/Pb复合污染进行源解析,具体如下:

[0058] 选择贵州喀斯特地区受某大型铅锌矿场影响的农田土壤作为实施区域,根据实施区域污染特征,在距离矿山200米、1000米、2000米位置的水稻田中采集0-20厘米表层土壤,分别编号R1、R2、R3,同时采集潜在风险源样品:尾矿、矿山粉尘、母质、化肥、背景土壤。即包含第一距离土壤样品、第二距离土壤样品、第三距离土壤样品,所述第一距离土壤样品为距离200米位置的农田中0-20厘米表层土壤,所述第二距离土壤样品为距离1000米位置的农田中0-20厘米表层土壤,所述第三距离土壤样品为距离2000米位置的农田中0-20厘米表层土壤;所述第一类型风险源样品为尾矿,所述第二类型风险源样品为矿山粉尘,所述第三类型风险源样品为母质,所述第四类型风险源样品为化肥,所述第五类型风险源样品为背景

土壤。

[0059] 将污染农田土壤和污染风险源样品分别进行Cd、Pb元素的分离纯化处理后,作为优选,采用多接收电感耦合等离子体质谱仪测定Cd、Pb同位素比值,测试结果如表1所示。

[0060] 表1实施例1污染土壤与潜在风险源样品Cd、Pb同位素比值

	$\delta^{114/110}\text{Cd} (\text{‰})$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
化肥	-0.3280	1.9612	1.2472
背景土壤	-0.8172	2.0814	1.1757
尾矿	-0.4349	2.0820	1.1757
[0061] 母质	-0.2350	2.0132	1.2117
矿山粉尘	-0.1961	2.1089	1.1574
R1	-0.2670	2.1067	1.1598
R2	-0.3417	2.1029	1.1619
R3	-0.5189	2.0879	1.1767

[0062] 本实施例采用农田土壤样品以及潜在风险源样品中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为横坐标, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为纵坐标作图,如图2所示。从图中可以明显看出,农田土壤的重金属污染源为矿山粉尘、背景土壤、尾矿,这三个污染端元中,来自矿山的污染源包括尾矿和矿山粉尘的污染影响相对更明显,而化肥以及母质的贡献可以排除。表明在该目标研究区域农田土壤,受矿山开采的影响十分显著,而农业活动污染来源的影响几乎被掩盖。

[0063] 上述污染端元识别结果表明,农田土壤的污染端元有三个,分别为:矿山粉尘(A)、尾矿(B)、背景土壤(C)。将污染农田土壤($R_n, n=1, 2, 3$)和污染端元中的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 导入污染贡献计算公式:

$$[0064] \quad \delta^{114/110}\text{Cd}_{R_n} = \delta^{114/110}\text{Cd}_A x_A + \delta^{114/110}\text{Cd}_B x_B + \delta^{114/110}\text{Cd}_C x_C,$$

$$[0065] \quad \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{R_n} = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_A x_A + \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_B x_B + \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_C x_C,$$

$$[0066] \quad 1 = x_A + x_B + x_C,$$

[0067] 得到的计算结果如表2所示,土壤R1和R2,距离矿山较近,矿山粉尘分别贡献了79.06%和54.69%。土壤R3距离矿山较远,主要污染来自背景土壤,贡献率为53.36%。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例除下述特征外其他结构同实施例1:

[0070] 选择了华南地区受某大型多金属矿场影响的农田土壤作为实施区域,根据实施区域污染特征,以矿场为中心,随机采集周边4块水稻田中0-20厘米的表层土壤,分别编号P1、P2、P3、P4,同时采集潜在风险源样品:矿山废水沉淀、大气沉降、母质、化肥、背景土壤。即周边4块水稻田包括:第一方位、第二方位、第三方位、第四方位;所述第一类型风险源样品为矿山废水沉淀,所述第二类型风险源样品为大气沉降,所述第三类型风险源样品为母质,所述第四类型风险源样品为化肥,所述第五类型风险源样品为背景土壤。

[0071] 将污染农田土壤和污染风险源样品分别进行Cd、Pb元素的分离纯化处理后,作为优选,采用多接收电感耦合等离子体质谱仪测定Cd、Pb同位素比值,测试结果如表3所示。

[0072] 表3实施例2污染土壤与潜在风险源样品Cd、Pb同位素比值

	$\delta^{114/110}\text{Cd} (\%)$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
[0073] 矿山废水沉淀	-0.0978	2.0891	1.1862
化肥	-0.0726	1.7948	0.7147
母质	-0.2650	2.0768	1.2523
背景土壤	-0.0583	2.0771	1.1975
大气沉降	-0.2861	2.0946	1.1865
P1	-0.2510	2.0886	1.1879
P2	-0.1922	2.0886	1.1867
[0074] P3	-0.1986	2.0889	1.1865
P4	-0.2233	2.0890	1.1863

[0075] 本实施例采用农田土壤样品以及潜在风险源样品中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为横坐标, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为纵坐标作图,如图3所示。从图中可以明显看出,污染农田土壤的重金属污染源为矿山废水沉淀、大气沉降、母质、背景土壤这四个端元。相比来自矿冶活动的影响,农业活动中化肥的污染贡献可以排除。

[0076] 上述污染端元识别结果表明,农田土壤的污染端元有四个,分别为:矿山废水沉淀(A)、大气沉降(B)、母质(C)、背景土壤(D)。将污染农田土壤($P_n, n=1, 2, 3, 4$)和污染端元中的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 导入污染贡献计算公式:

$$[0077] \quad \delta^{114/110}\text{Cd}_{P_n} = \delta^{114/110}\text{Cd}_A x_A + \delta^{114/110}\text{Cd}_B x_B + \delta^{114/110}\text{Cd}_C x_C + \delta^{114/110}\text{Cd}_D x_D,$$

$$[0078] \quad \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{P_n} = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_A x_A + \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_B x_B + \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_C x_C + \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_D x_D,$$

$$[0079] \quad \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{P_n} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_A x_A + \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_B x_B + \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_C x_C + \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_D x_D$$

$$[0080] \quad 1 = x_A + x_B + x_C + x_D,$$

[0081] 得到的计算结果如表4所示,在重金属活动性较强的华南红壤地区,人为活动重金属污染贡献占主导地位,矿山废水沉淀和大气沉降的贡献对4个农田土壤的污染贡献率均在97%以上,而自然源包括母质和背景土壤的贡献较低。

[0082] 表4实施例2污染端元贡献量(%)

	矿山废水沉淀	大气沉降	母质	背景土壤
[0083] DS-6	18.13	79.43	2.22	0.22
DS-8	49.59	49.69	0.57	0.15
DS-9	46.25	53.48	0.12	0.15
DS-11	33.16	66.66	0.00	0.18

[0084] 如上所述,根据本发明的技术方案,采用Cd/Pb同位素并联进行土壤Cd/Pb复合污染来源解析,能够精确识别不同区域农田土壤的污染端元并计算相对贡献率。本发明的两个具体实施案例分别在两个地质背景、重金属活动性差异大的西南喀斯特地区和华南红壤地区进行实施。根据Cd-Pb同位素投影图识别农田土壤的污染端元,并计算出了各个污染端

元的相对贡献率。上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制。

[0085] 实施例3

[0086] 一种农田土壤Cd/Pb复合污染双金属同位素源解析系统,如图4所示,包括:

[0087] 样品采集模块,用于采集土壤样品和风险源样品;

[0088] 样品测定模块,用于测定土壤样品和风险源样品的Cd、Pb同位素比值,获得土壤样品的Cd、Pb同位素比值和风险源样品的Cd、Pb同位素比值;

[0089] 作图模块,利用土壤样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,利用风险源样品的Cd、Pb同位素比值为坐标进行作图,得到同位素比值投影图;

[0090] 识别及确认模块,用于同位素比值投影图对污染农田土壤的污染端元进行识别,得到污染端元识别结果,进而进行污染端元确认;

[0091] 相对贡献率计算模块,计算污染端元的相对贡献率,得到同位素源解析结果;

[0092] 结果输出模块,用于输出最终同位素源解析结果。

[0093] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

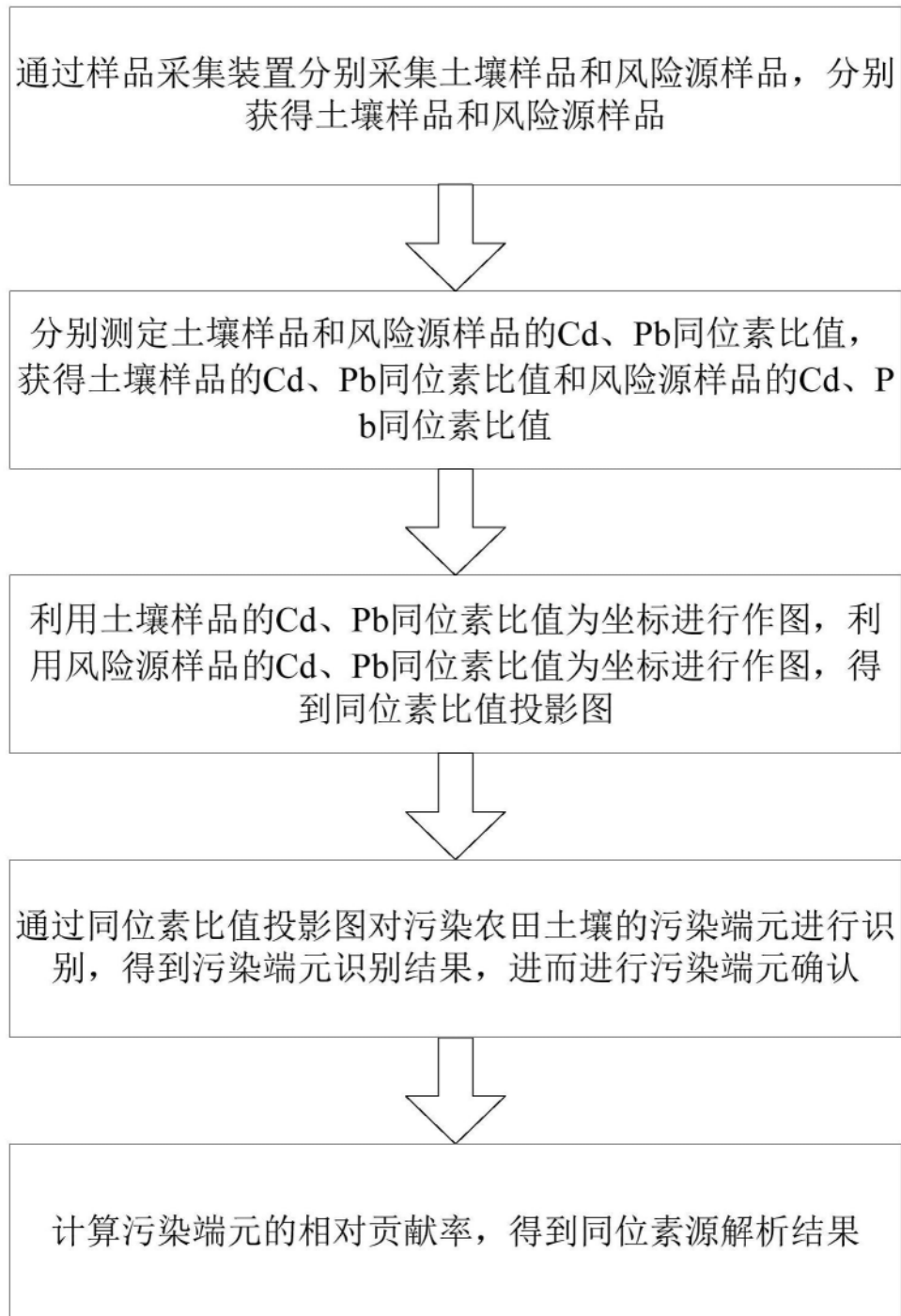


图1

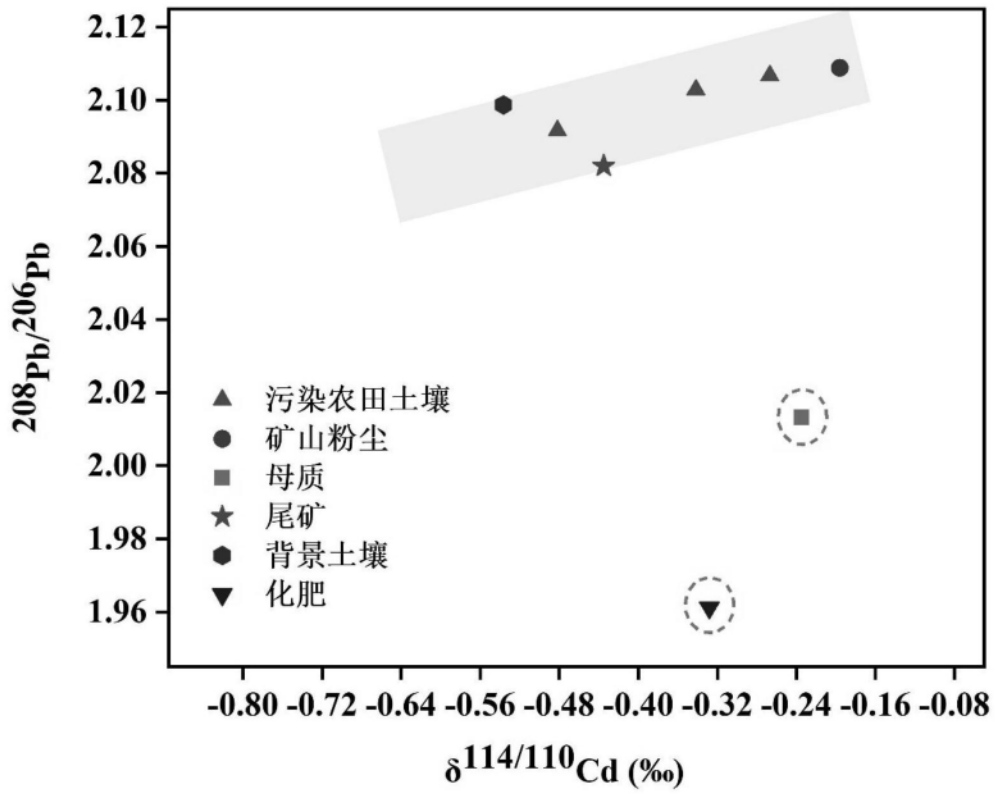


图2

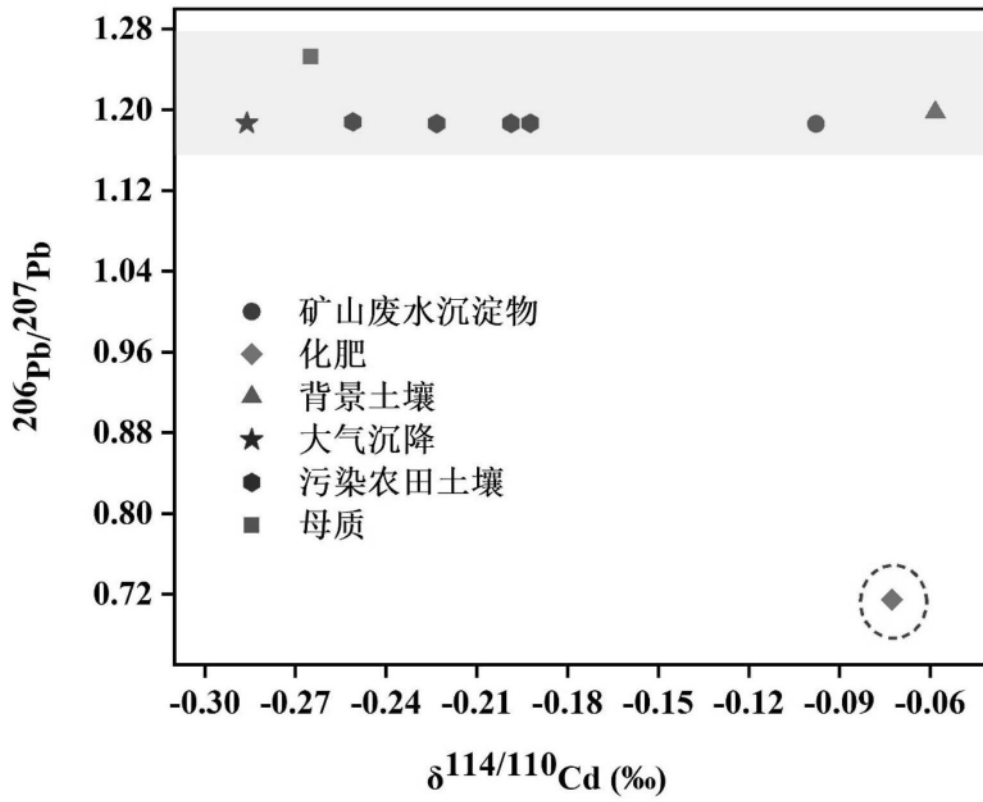


图3

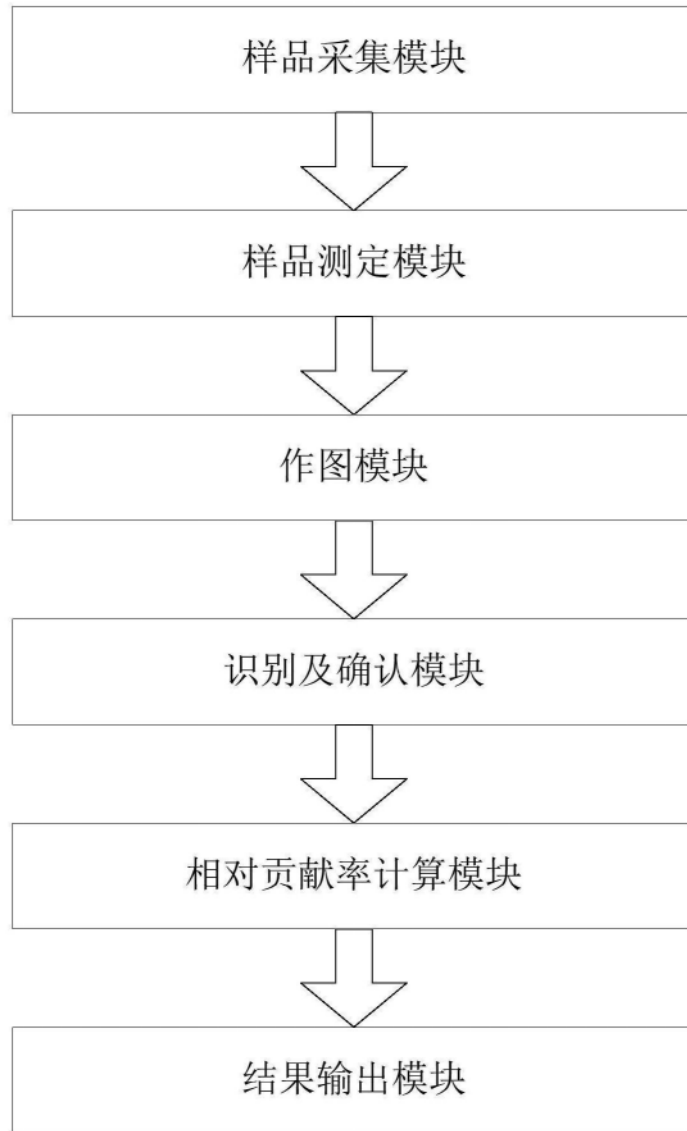


图4