

盖楠, 张鹏, 谭科艳, 等. 若尔盖高原土壤和近地表大气气溶胶铅同位素组成测试及示踪研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 265 - 272.

GAI Nan, ZHANG Peng, TAN Ke-yan, et al. Studies on Lead Isotope Analysis and Composition in Soils and Near-surface Atmospheric Aerosols of the Ruorgai High Altitude Plateau, and Lead Sources Identification [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3): 265 - 272. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201606220088]

若尔盖高原土壤和近地表大气气溶胶铅同位素组成测试及示踪研究

盖楠¹, 张鹏², 谭科艳¹, 黄毅¹, 朱晓华¹, 殷效彩³, 杨永亮^{1*}

(1. 国家地质实验测试中心, 国土资源部生态地球化学重点开放实验室, 北京 100037;

2. 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 550002;

3. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 若尔盖高原牧场处于中国偏远洁净高海拔地区, 大气沉降是污染物主要来源途径之一。由于季风的影响, 污染源的辨析较为困难。本文通过多点大气气溶胶不同季节同时采样方式, 利用热电离固体同位素质谱仪可有效校正质谱分析中同位素分馏效应的优点, 对若尔盖地区土壤和大气气溶胶的铅同位素比值进行精确分析, 并结合季风特征对该地区污染物的来源进行解析。结果表明: 土壤的²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 比值变化范围为 38.79059 ± 0.00194 ~ 38.94461 ± 0.00135, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 为 1.18551 ± 0.00002 ~ 1.19362 ± 0.00002; 大气气溶胶的²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 比值变化范围为 37.49571 ± 0.00117 ~ 38.48980 ± 0.00105, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 为 1.12894 ± 0.00001 ~ 1.16734 ± 0.00001。该地区土壤铅同位素的特征是放射成因铅高, 来自于自身天然存在的岩石矿物, 与大气污染关系不大; 大气气溶胶的铅同位素组成与土壤差异较大, 显示为多元混合模式, 受到了天然物质和人类活动来源的混合影响, 机动车尾气及来自北部(兰州)和西北部(青海、新疆、哈萨克斯坦、俄罗斯)的大气远程运移是若尔盖大气气溶胶及污染物质的主要来源。

关键词: 若尔盖; 大气气溶胶; 铅同位素比值; 热电离固体同位素质谱法; 季风特征; 污染源

中图分类号: O614.433; O657.63 **文献标识码:** A

大气中有两种重要的铅来源, 即金属矿物铅和化石燃料铅, 两者的同位素组成差异明显。在环境污染研究方面, 常常利用铅同位素这种特殊的“指纹”特征来示踪和鉴别局部地区土壤、沉积物、大气环境的污染源如煤炭使用、矿山、冶炼等工业活动^[1-6]。然而对区域性大气气溶胶中铅的来源辨析则要复杂一些, 季风的因素必须加以考虑^[7]。国内外利用铅同位素示踪法示踪区域性大气气溶胶来源的研究已有报道, 例如朱赖民等^[8]对北极楚科奇海洋大气气溶胶的铅同位素研究发现, 北极楚科奇海

洋大气中的铅可能由两个端元混合而成: 一是远离北极而由人类工业活动产生的污染铅源, 另一个是来源于大陆粉尘或海洋的自然环境铅源, 污染铅源主要包括北美西部、东欧和前苏联。Cheng 等^[7]对中国青海瓦里关观测台大气气溶胶的铅同位素进行了观测, 为春季来自俄罗斯和哈萨克斯坦的持久性有机污染物的远程大气迁移提供了依据。郝春莉等^[9]对南极大气气溶胶中铅同位素比值进行了研究, 发现南极大气气溶胶中铅同位素比值逐年在缓慢地发生变化, 南极附近国家释放的铅可能成为南

收稿日期: 2016-06-22; 修回日期: 2017-04-26; 接受日期: 2017-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41003044, 41673022)

作者简介: 盖楠, 博士, 研究方向为环境地球化学。E-mail: gn_1023@163.com。

通讯作者: 杨永亮, 博士, 研究方向为环境地球化学与同位素地球化学。E-mail: ylyang2003@163.com。

极大气中铅的重要来源。由此可见,铅同位素示踪技术可以成为有效的区域性污染源辨析工具,然而大部分关于区域性铅同位素应用的报道都为单个城市或单一季节的观测^[10-14],只能得出局部的结论。

若尔盖地区由于季风的影响,铅的来源可能来自人口稠密及工业发达的成都平原以及西北部工业重镇兰州,此外若尔盖湿地富含泥炭,周边地区、国家又有矿业活动,这些因素都使得若尔盖地区大气污染源的辨析变得复杂。因此,查明该地区污染源是否为大气远程迁移,来自何处,对高原牧场的生态环境保护具有重要意义。本文采用多点大气气溶胶不同季节同时采样方式,利用热电离固体同位素质谱仪可有效校正质谱分析造成的同位素分馏效应的优点,对若尔盖地区土壤和大气气溶胶的铅同位素组成进行了精确分析,并结合季风特征将铅同位素示踪技术应用到高海拔背景地区污染物的来源解析中,拟为高原牧场大气污染物的来源辨析提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

1.1.1 表层土壤样品采集

本次研究在2012年夏季及2013年秋季用GPS

定位,采集了若尔盖湿地表层土壤。采样范围控制在牧区地区的四个牧场,采样点远离公路,避免局部污染。土壤采样深度为0~5 cm,用GPS定位,测定每个采样点的地理坐标。混匀后保存于密实袋中。土样自然风干,磨碎,过40目筛,于-20℃冷冻保存至分析时使用。样点位置如图1所示。

1.1.2 大气气溶胶样品采集

若尔盖地区采样点为若尔盖湿地保护区管理局园内湿地(海拔高度3500 m)。使用大流量大气气溶胶采样器(KC-6120型,流量1.04 m³/min,青岛崂山电子仪器总厂)及玻璃纤维滤膜(GFF;200 mm×250 mm,0.4 μm孔径,美国Waterman公司),于2012年夏季及2013年秋季采集近地面大气气溶胶样品6件。为进行对比,在采集若尔盖大气的同时,还采集了成都和兰州市区内的大气气溶胶样品各6件。每次采样连续5天,单个样品采集时间24 h。

1.1.3 汽车尾气燃烧残余颗粒物采集

从若尔盖县城城区4辆以汽油为燃料的汽车尾气排放管中取出燃烧残余颗粒物,分别混合均匀后取1个混合样品。

1.2 样品测定

1.2.1 样品前处理

样品的前处理及测定在中国科学院地球化学研

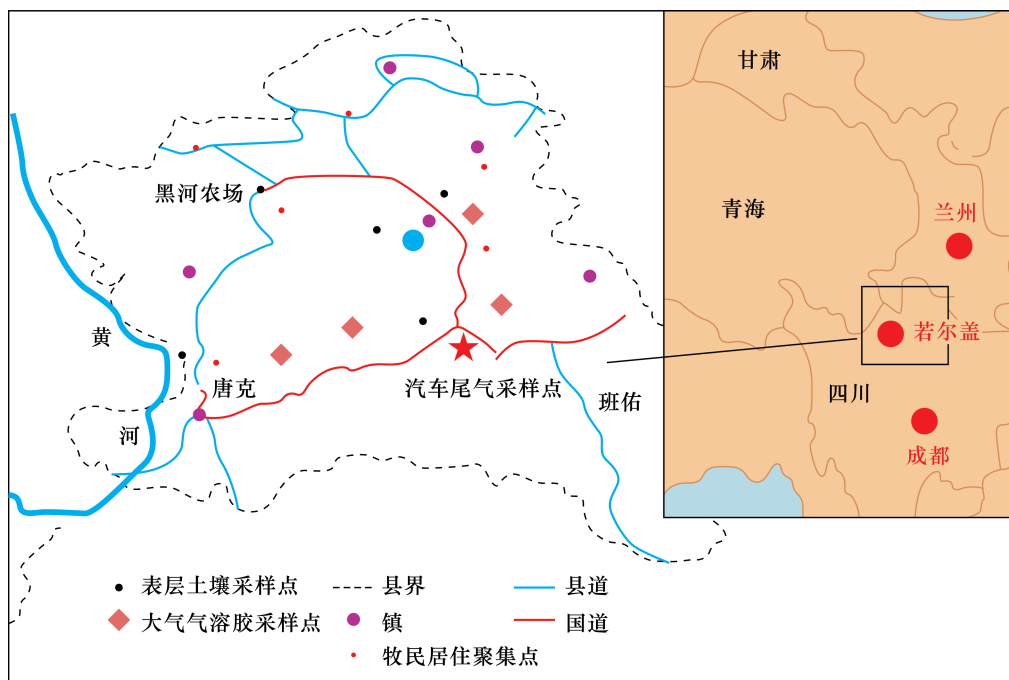


图1 若尔盖地区土壤和近地表大气气溶胶采样点位图

Fig.1 Sampling locations of surface soil and near-surface atmospheric aerosols in Ruergai area

究所环境地球化学国家重点实验室进行。土壤样品自然风干后,经缩分处理用玛瑙研钵磨成小于200目的粉末样品。称取5g供分析铅同位素含量,置于高压消解装置聚四氟乙烯溶样器中,加氢氟酸-硝酸-盐酸混合酸溶解。将溶好的样品蒸干,分别加6 mol/L盐酸和2 mol/L盐酸各两次,蒸干。将上述溶样离心,提取清液用AGX-X8阴离子交换树脂柱(200~400目,USA)进行铅的分离和纯化,淋洗剂为8 mL 0.5 mol/L盐酸。然后用5 mL 6 mol/L盐酸将Pb组分转移至聚四氟乙烯小烧杯中蒸干。加王水、浓硝酸和1:100(体积比)硝酸及高纯水各几滴分别蒸干,封样。

1.2.2 样品测试及质量控制

同位素比值测定在MAT 261热电离固体同位素质谱仪(德国Finnigan公司)上用动力学多级接收器模式进行,以获得高精度铅同位素比值。滴加2 μL 硅胶溶液(2.3 g Si/L)在去气后的铯带中央,然后在0.5 A电流下烘干。用微量取样器吸取2~3滴0.75 mol/L磷酸溶解制备好的试样,用清洗干净的10 μL 微量取样器取出试样溶液滴加在已烤干的硅胶上,接着在0.5 A电流下近于干燥。升高电流至1.5 A保持1 min,最后升高电流至2.0 A使铯带呈暗红色,铯灯丝温度为1320 $^{\circ}\text{C}$ 。测试过程中样品室真空低于 9×10^{-8} Pa,分析室中真空低于 9×10^{-9} Pa。接收器为七级法拉第杯,可获得 $10^{-15} \sim 10^{-11}$ A的信号强度。从预热开始离子束流积分时间为30 min,在10 min时开始采集同位素比值(原子数比)数据。

本方法对50 ng的铅样品前处理的回收率为 $92\% \pm 2\%$ 。质谱分析的样品制备均在采用高效空气过滤器的纯净实验室(级别100)中完成。所用试剂为超纯盐酸、氢氟酸和硝酸,所有器皿均按我国地质矿产行业标准《同位素质地质样品分析方法》(DZ/T 0184.22—1997)的步骤进行清洗,全流程本底铅为 1×10^{-9} g量级。根据测定美国国家标准局标准样品NBS981的已知同位素比值对样品质谱测试时产生的质量分馏进行校正。质谱测定相对于标准样品NBS981铅同位素 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的测定误差为 $< \pm 0.002\%$,表明该方法与国际同类实验室测定结果和精度一致,测定结果可靠。

2 结果与讨论

2.1 若尔盖高原牧场表层土壤铅同位素组成特征

若尔盖地区高原牧场表层土壤以及近地表大气气溶胶中铅同位素组成(原子数比)测定结果见表1。土壤中各铅同位素比值变化平均值为 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 38.864 \pm 0.002, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15.6535 \pm 0.0006, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 18.0364 \pm 0.0008, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2.48277 \pm 0.00002, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.19020 \pm 0.00003。可以看出,若尔盖土壤铅同位素组成总的特征是放射成因铅高。牧区不使用煤炭,冬季取暖主要为牦牛粪,因此牧区土壤中铅同位素来源可以将煤炭来源排除。大气气溶胶中各铅同位素比值变化平均值为 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 37.950 \pm 0.002, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15.584 \pm 0.001, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 17.999 \pm 0.001, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2.43518 \pm 0.00003, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.15495 \pm 0.00001。可以看出,大气气溶胶与土壤铅同位素组成有明显差异。但从铅同位素比值的贴近程度看,若尔盖高原牧场表层土壤中的铅并不接近端元物质燃油铅(即若尔盖机动车尾气),而单独成为一个混合端元,这个端元可能与若尔盖地区岩石矿物组成和年代有关。由于若尔盖湿地富含泥炭,其对大气气溶胶铅同位素组成的影响有待于进一步的研究。本研究结果表明若尔盖高原牧场表层土壤铅主要来自于自身天然存在的岩石矿物,与大气污染关系不大。

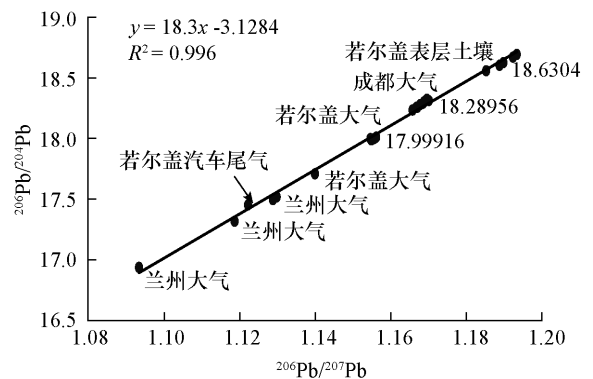


图2 若尔盖及周边地区大气气溶胶和其他环境样品中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值散点分布

Fig. 2 The scatter distribution pattern of lead isotope ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in near-surface atmospheric aerosols in Ruergai area and adjacent areas

表1 若尔盖地区土壤、大气气溶胶铅同位素组成(原子数比)及与兰州、成都比较

Table 1 Composition of lead isotope ratio (atomic ratio) of soil and aerosol in Ruergai and data comparison with Lanzhou and Chengdu

样品类型	采样地点	采样季节	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
表层土壤	若尔盖	秋	38.79059 ± 0.00194	15.65379 ± 0.00073	18.55763 ± 0.00080	2.478032 ± 0.000028	1.18551 ± 0.00002
表层土壤	若尔盖	秋	38.94461 ± 0.00135	15.66181 ± 0.00045	18.69384 ± 0.00055	2.486597 ± 0.000018	1.19362 ± 0.00002
表层土壤	若尔盖	秋	38.83947 ± 0.00139	15.64258 ± 0.00046	18.60041 ± 0.00067	2.482932 ± 0.000019	1.18908 ± 0.00003
表层土壤	若尔盖	秋	38.88189 ± 0.00224	15.65591 ± 0.00057	18.66972 ± 0.00107	2.483530 ± 0.000027	1.19255 ± 0.00004
平均值	若尔盖	秋	38.86414 ± 0.00173	15.65352 ± 0.00055	18.63041 ± 0.00077	2.482773 ± 0.000023	1.19020 ± 0.00003
汽车尾气	若尔盖	秋	37.34677 ± 0.00225	15.55149 ± 0.00085	17.4529 ± 0.00094	2.401491 ± 0.000034	1.12236 ± 0.00005
大气	若尔盖	夏	37.77733 ± 0.00357	15.57383 ± 0.00122	18.00227 ± 0.00138	2.419284 ± 0.000018	1.15589 ± 0.00002
大气	若尔盖	秋	37.49571 ± 0.00117	15.49868 ± 0.00046	17.49700 ± 0.00046	2.425693 ± 0.000051	1.12894 ± 0.00001
大气	若尔盖	夏	37.76873 ± 0.00263	15.57417 ± 0.00099	17.99150 ± 0.00110	2.425088 ± 0.000039	1.15522 ± 0.00002
大气	若尔盖	夏	37.78468 ± 0.00211	15.57632 ± 0.00089	18.01242 ± 0.00097	2.425777 ± 0.000033	1.15641 ± 0.00001
大气	若尔盖	秋	38.48980 ± 0.00105	15.64171 ± 0.00039	18.25889 ± 0.00042	2.460716 ± 0.000015	1.16734 ± 0.00001
大气	若尔盖	秋	38.38435 ± 0.00099	15.63828 ± 0.00038	18.23290 ± 0.00042	2.454512 ± 0.000014	1.16592 ± 0.00001
平均值	若尔盖	-	37.95010 ± 0.00192	15.58383 ± 0.00072	17.99916 ± 0.00079	2.435178 ± 0.000028	1.15495 ± 0.00001
大气	成都	夏	38.45013 ± 0.00151	15.64558 ± 0.00058	18.27440 ± 0.00054	2.457571 ± 0.000022	1.16803 ± 0.00002
大气	成都	夏	38.44478 ± 0.00147	15.63987 ± 0.00037	18.25394 ± 0.00059	2.458127 ± 0.000018	1.16720 ± 0.00003
大气	成都	夏	38.44479 ± 0.00154	15.64533 ± 0.00047	18.25746 ± 0.00064	2.457269 ± 0.000020	1.16694 ± 0.00003
大气	成都	夏	38.50391 ± 0.00143	15.65974 ± 0.00040	18.31912 ± 0.00072	2.458783 ± 0.000018	1.16985 ± 0.00005
大气	成都	夏	38.48133 ± 0.00229	15.65578 ± 0.00081	18.29963 ± 0.00110	2.457963 ± 0.000032	1.16891 ± 0.00006
大气	成都	秋	38.46083 ± 0.00288	15.64490 ± 0.00092	18.31102 ± 0.00121	2.458362 ± 0.000039	1.17042 ± 0.00006
大气	成都	秋	38.47638 ± 0.00159	15.64845 ± 0.00055	18.31136 ± 0.00060	2.458798 ± 0.000022	1.17019 ± 0.00001
平均值	成都	-	38.46602 ± 0.00182	15.64852 ± 0.00059	18.28956 ± 0.00077	2.458125 ± 0.000025	1.16879 ± 0.00004
大气	兰州	夏	37.56235 ± 0.00305	15.50344 ± 0.00049	17.52090 ± 0.00142	2.422840 ± 0.000036	1.13011 ± 0.00008
大气	兰州	夏	36.68900 ± 0.00172	15.48831 ± 0.00077	16.93649 ± 0.00082	2.368819 ± 0.000029	1.09350 ± 0.00002
大气	兰州	夏	37.57728 ± 0.00127	15.50712 ± 0.00048	17.52217 ± 0.00051	2.423228 ± 0.000019	1.12995 ± 0.00001
大气	兰州	秋	37.33754 ± 0.00086	15.47206 ± 0.00036	17.31269 ± 0.00036	2.413224 ± 0.000014	1.11896 ± 0.00001
大气	兰州	秋	37.73698 ± 0.00133	15.53288 ± 0.00050	17.71074 ± 0.00060	2.429490 ± 0.000020	1.14020 ± 0.00001
大气	兰州	秋	37.50364 ± 0.00107	15.50118 ± 0.00035	17.50012 ± 0.00047	2.419405 ± 0.000015	1.12890 ± 0.00001
平均值	兰州	-	37.40113 ± 0.00155	15.50083 ± 0.00049	17.41719 ± 0.00070	2.412834 ± 0.000022	1.12361 ± 0.00002

2.2 若尔盖地区近地表大气气溶胶中铅同位素组成特征

若尔盖地区为高原草甸及湿地,人口稀少,自身的人类生活及牧业活动很少会产生扬尘。为了更好地了解该地区大气颗粒物的来源,有必要结合当地季风风向对若尔盖周边的主要工业城市大气气溶胶中的铅同位素组成进行对比。图2同时给出本研究采集的若尔盖、成都、兰州的大气气溶胶样品和若尔盖地区其他环境样品(土壤、汽车尾气)中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值的散点分布。若尔盖地区的大气气溶胶的铅同位素组成落在兰州市大气气溶胶和若尔盖表层土壤之间,并落在成都大气气溶胶和兰州大气气溶胶的组成之间,几乎保持等距离。大气铅和土壤铅之间存在一定的相互作用。图2中的混合线以若尔盖表层土壤和兰州大气气溶胶为两个端元,混合线的相关系数 $R^2 = 0.996 (p > 0.05)$,表

明在1000 km的尺度范围有很好的二元混合模式。大气中的铅通过大气降水和风力作用进入土壤,同时土壤中的铅也通过扬尘、飞灰进入大气。本文的成都大气气溶胶铅同位素组成与文献[15]中报道的2016年成都大气气溶胶铅同位素组成数值基本相符,表明近十年来成都的大气铅组成较为稳定。

2.3 若尔盖地区大气气溶胶及污染物来源解析

若尔盖地区处于高原气候带,属于北半球西风带控制的西风南支流。为了在更大区域范围内查明若尔盖地区大气颗粒物的来源,图3比较了中国西部、俄罗斯、哈萨克斯坦、印度的矿石和大气气溶胶以及中国北方大气沙尘中的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值^[16-19]。若尔盖大气气溶胶中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值在1.141~1.177之间,而青海和新疆天然源物质(矿石)的该比值都大于1.17^[7],俄罗斯和哈萨克斯坦矿石的该比值则都小于1.14^[17-18]。图3显示

了若尔盖大气气溶胶铅同位素组成为多元混合模式,有两条端元混合线,一条为以若尔盖机动车尾气和青海矿石为端元的混合线(线 I),若尔盖夏季大气气溶胶铅同位素组成落在此混合线上。另一条为以俄罗斯矿石和哈萨克斯坦矿石为端元的混合线(线 II),若尔盖秋季大气气溶胶铅同位素组成落在此混合线上。两条直线的相关系数分别为 $R^2 = 0.9351$ 和 $R^2 = 0.7450$ ($p > 0.05$)。因此可以认为若尔盖大气气溶胶受到了天然物质和人类活动来源的混合影响。图2与图3虽然以不同的铅同位素比值作为纵坐标,并且除若尔盖大气气溶胶以外其他数据点均采用平均值,但两图仍有许多共同之处。首先可将若尔盖土壤与青海矿、新疆矿作为区域性地质环境的一个大的端元。

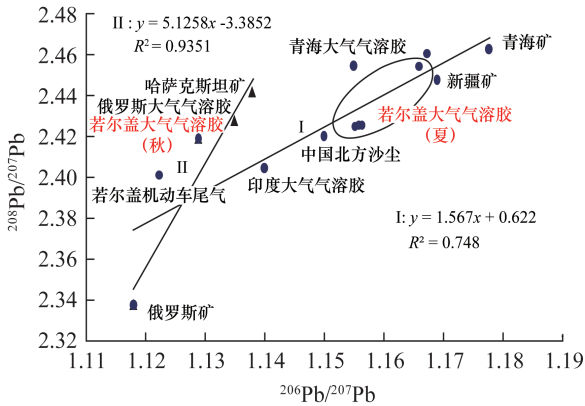


图3 若尔盖与中国西部(青海大气气溶胶和矿石,新疆矿石)、中亚(哈萨克斯坦矿石)、俄罗斯大气气溶胶和矿石、印度大气气溶胶样品中 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值的比较

Fig.3 The Pb isotopic ratios of Ruoergai aerosols. Also shown are Pb isotopic ratios of Western China (Qinghai aerosol and ore, Xinjiang ore), Central Asia (Kazakhstan ore), Russian aerosol and ore, Indian aerosol samples

据报道青海瓦里关山大气气溶胶也是如此^[7],说明这几个地区大气中铅有较强的关联。此外,即使采用的是平均值,兰州和成都大气气溶胶仍与若尔盖大气气溶胶处在一个混合线上。若尔盖夏季大气气溶胶铅同位素组成与成都大气气溶胶铅同位素组成相近,并且印度大气气溶胶也在该混合线上,表明夏季受到来自南亚的西南季风的影响。而若尔盖

秋季大气气溶胶铅同位素组成与兰州大气气溶胶铅同位素组成相近,表明在秋季由于北风和西北风以及西伯利亚寒流造成的来自俄罗斯和中亚的大气远程运移在若尔盖采样期间也是一个不可忽视的铅污染源。实际上,在高原地带冬季来得较早。图4为若尔盖夏季(a)和冬季(b)反相气团轨迹图,可以看出,来自北部(兰州)和西北部(青海、新疆、哈萨克斯坦、俄罗斯)的大气远程运移是若尔盖大气气溶胶及污染物质的主要来源。因此造成两个不同混合线的原因是采样期间的风向。从反相气团轨迹图看,来自成都平原的影响则较弱。

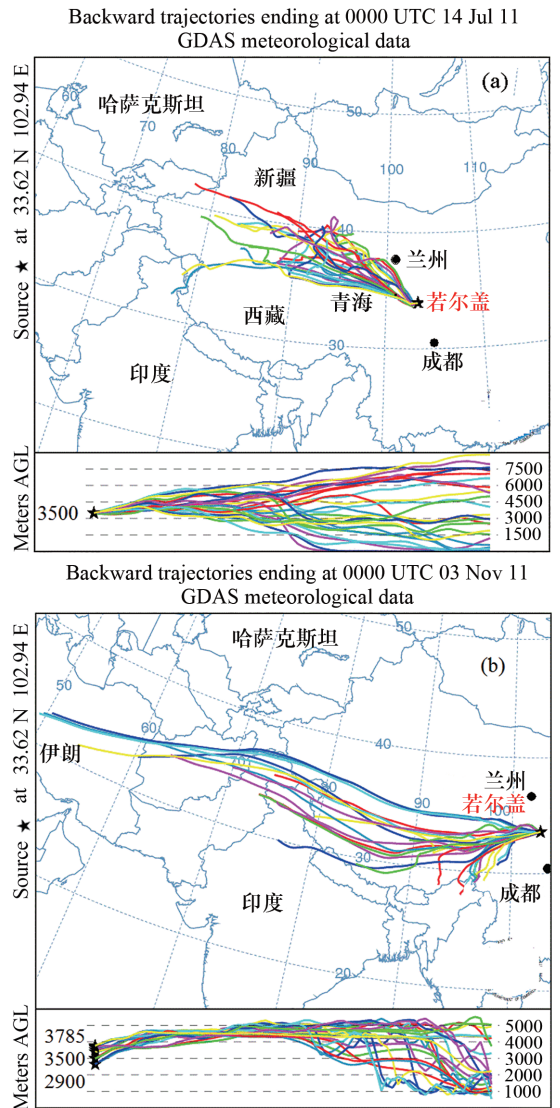


图4 若尔盖夏季(a)和冬季(b)反相气团轨迹图
Fig.4 Back-trajectories of air-mass at the sampling site in Ruoergai during (a) summer and (b) winter period

图3中若尔盖地区的机动车车尾气为一混合端元。若尔盖机动车尾气铅同位素组成与兰州大气气溶胶相近,反映了若尔盖的机动车燃油主要来自甘肃。本地机动车尾气应是主要污染源之一。中国北方沙尘源区也有一定的影响^[20]。若尔盖大气铅同位素组成与西藏矿床无关^[21],这也说明若尔盖的大气气溶胶来源主要来自于北部以及西北部。

3 结论

本文基于铅同位素示踪技术,对若尔盖地区土壤与大气气溶胶的铅同位素组成进行了研究。结果表明,若尔盖地区土壤铅同位素组成处在混合线的端元点上,表层土壤铅主要来自于自身天然存在的岩石矿物,与大气污染关系不大。该地区大气气溶胶与土壤的铅同位素组成差异较大,大气气溶胶铅同位素组成为多元混合模式,主要有两条端元混合线,一条为以若尔盖机动车尾气和青海矿石为端元的夏季混合线,主要污染源为机动车尾气和来自若尔盖地区西部的大气颗粒物;另一条为以俄罗斯矿石和哈萨克斯坦矿石为端元的冬季混合线,主要污染物来自若尔盖地区北部和西北部的大气颗粒物。因此,本研究通过结合季风在不同季节不同地点同时采样的方法能更准确地辨析大气气溶胶的来源,从而为中国西部高原牧场环境保护提供基础依据。

4 参考文献

- [1] 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 G R, Yu R L, Hu Q C, et al. Application of stable lead isotope in tracing heavy metal sources in the atmospheric dustfall [J]. Journal of Jilin University (Earth Science), 2016, 46(5): 1520-1526.
- [2] 张棕巍,胡恭任,于瑞莲,等. 泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析[J]. 环境科学,2016,37(8):2881-2888.
Zhang Z W, Hu G R, Yu R L, et al. Characteristics and source apportionment of metals in the dustfall of Quanzhou city [J]. Environmental Science, 2016, 37(8): 2881-2888.
- [3] 闫雨龙,郭丽丽,张桂香,等. 太原市大气 PM_{2.5} 中铅同位素特征研究[J]. 地球与环境,2015,43(3):279-283.
Yan Y L, Guo L L, Zhang G X, et al. Isotope

- characteristics of lead in PM_{2.5} of Taiyuan city, China [J]. Earth and Environment, 2015, 43(3): 279-283.
- [4] Widory D, Liu X, Dong S. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM_{2.5}) in Beijing [J]. Atmosphere Environment, 2010, 44: 3679-3687.
- [5] Cheng H, Hu Y. Lead isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review [J]. Environmental Pollution, 2010, 158: 1134-1148.
- [6] Sen I S, Bizimis M, Tripathi S N, et al. Lead isotopic fingerprinting of aerosols to characterize the sources of atmospheric lead in an industrial city of India [J]. Atmospheric Environment, 2016, 129: 27-33.
- [7] Cheng H, Zhang G, Jiang X, et al. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan baseline observatory, Northwest China: Implication for long-range atmospheric transport [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 4734-4747.
- [8] 朱赖民,张海生,陈立奇. 铅稳定同位素在示踪环境污染中的应用[J]. 环境科学研究,2002,15(1):27-30.
Zhu L M, Zhang H S, Chen L Q. Application of stable lead isotopes in tracing environmental pollution [J]. Research of Environmental Sciences, 2002, 15(1): 27-30.
- [9] 郝春莉,林奇,张远辉,等. 南极大气气溶胶中铅同位素比值的研究[J]. 中国环境监测,2012,28(4):41-45.
Hao C L, Lin Q, Zhang Y H, et al. The lead isotope ratios study of aerosols in Antarctica [J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(4): 41-45.
- [10] Tserenpil S, Sapkota A, Liu C Q, et al. Lead isotope and trace element composition of urban soils in Mongolia [J]. Eurasian Soil Science, 2016, 49(8): 879-889.
- [11] Zhang H, Luo Y. Endogenous and exogenous lead in soils of Yangtze River delta region, China: Identified by lead isotopic compositions and multi-elemental approaches [J]. Environmental Earth Sciences, 2011, 62(5): 1109-1115.
- [12] Kylander M E, Klaminder J, Bindler R, et al. Natural lead isotope variations in the atmosphere [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 290: 44-53.
- [13] Tessalina S G, Herrington R J, Taylor R N, et al. Lead isotopic systematics of massive sulfide deposits in the Urals: Applications for geodynamic setting and metal sources [J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72: 22-36.

- [14] Francov A, Chrastn V, Sillerov H, et al. Evaluating the stability of different environmental samples for tracing atmospheric pollution in Industrial areas [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 286 – 298.
- [15] 尚英男, 杨波, 尹观, 等. 成都市近地表大气气溶胶铅分布特征及源解析 [J]. *物探与化探*, 2006, 30 (2): 104 – 107.
Shang Y N, Yang B, Yin G, et al. Distribution characteristics and sources of lead in air dust near the ground surface of Chengdu city [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2006, 30 (2): 104 – 107.
- [16] 丰成友, 张德全, 李大新, 等. 青海东昆仑造山型金矿硫、铅同位素地球化学 [J]. *地球学报*, 2003, 24 (6): 593 – 598.
Feng C Y, Zhang D Q, Li D X, et al. Sulfur and lead isotope geochemistry of the orogenic gold deposits in east Kunlun area, Qinghai Province [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2003, 24 (6): 593 – 598.
- [17] Mukai H, Machida T, Tanaka A, et al. Lead isotope ratios in the urban air of Eastern and Central Russia [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2783 – 2793.
- [18] Bollhofer A, Rosman K J R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The northern hemisphere [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (11): 1727 – 1740.
- [19] Zhu B. The mapping of geochemical provinces in China based on Pb isotopes [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 55: 171 – 181.
- [20] 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 F. 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.
- [21] 何阳阳, 温春齐, 刘显凡. 西藏多不杂铜矿床硫铅同位素地球化学示踪 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2016, 35 (5): 855 – 862.
He Y Y, Wen C Q, Liu X F. Sulfur and lead isotope geochemical tracing of the Duobuza copper deposit, Tibet [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2016, 35 (5): 855 – 862.

Studies on Lead Isotope Analysis and Composition in Soils and Near-surface Atmospheric Aerosols of the Ruergai High Altitude Plateau, and Lead Sources Identification

GAI Nan¹, ZHANG Peng², TAN Ke-yan¹, HUANG Yi¹, ZHU Xiao-hua¹, YIN Xiao-cai³, YANG Yong-liang^{1*}

(1. Key Laboratory of Eco-geochemistry, Ministry of Land and Resources, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

3. College of Environmental Sciences and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Highlights

- The atmospheric aerosol were monitored in Ruergai, Lanzhou and Chengdu simultaneously. Combined with lead isotopic composition and monsoon, the sources of atmospheric aerosol pollution were analyzed.
- Sources discrimination of lead isotope in soil and atmospheric aerosol was performed under monsoon influence.
- Atmospheric aerosols in Ruergai are affected by natural and human activities.

Abstract: The Ruergai highland pasture is located in the remote, high altitude area of China. Atmospheric transport and precipitation is one of the major routes of pollutants to this area, but pollution source identification is difficult due to the monsoon. Atmospheric aerosol samples were taken in different seasons at multiple sites in Ruergai. High precision Pb isotope analysis for soils and atmospheric aerosols was performed by using Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS), which has the advantage of effectively removing the isotope fractionation effect in mass analysis. The sources of the aerosols were analyzed in association with the characteristics of the monsoon. The range of $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio is $38.79059 \pm 0.00194 - 38.94461 \pm 0.00135$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.18551 \pm 0.00002 - 1.19362 \pm 0.00002, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in the atmospheric aerosol is $37.49571 \pm 0.00117 - 38.48980 \pm 0.00105$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.12894 \pm 0.00001 - 1.16734 \pm 0.00001. The Pb isotopic composition of soil in Ruergai is characterized by high radiogenic Pb, mainly from local rock and minerals. The Pb isotopic composition of aerosols differs from that of soil, showing a multiple mode of mixing of natural and anthropogenic sources. Automobile exhaust gas and long-range atmospheric transport mainly from the north (Lanzhou) and northwest (Qinghai, Xinjiang, Kazakhstan and Russia) are possible sources of aerosols and pollutants.

Key words: Ruergai; atmospheric aerosols; Pb isotope ratio; Thermal Ionization Mass Spectrometry; monsoon characteristics; pollution source



Backward trajectories ending at 0000 UTC 03 Nov 11
GDAS meteorological data

