

固体废物重金属污染源解析技术研究进展

章骅, 姚其生, 朱钰敏, 范世锁, 何晶晶*

同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

* 联系人, E-mail: xhpjk@tongji.edu.cn

2012-04-18 收稿, 2012-09-06 接受

国家重点基础研究发展计划(2011CB201500)和国家自然科学基金(11079049)资助

摘要 明晰固体废物中重金属污染物的来源与赋存形态, 是正确评估其污染途径与环境风险, 从而有针对性地进行污染阻断、无害化处理和环境修复的前提和依据. 本文在作者工作基础上, 总结了近年来固体废物重金属污染源解析的主要研究方法与发展, 分别讨论了以重金属含量、化学形态、同位素指纹特征和单颗粒重金属分布特征为基础的重金属溯源方法, 归纳和分析了其中的关键科学问题, 并基于当前的研究现状和研究水平, 展望了固体废物重金属污染源解析技术方面的研究前景.

关键词

固体废物
重金属
溯源
形态
同位素组成

随着人类工业和社会的发展, 越来越多的重金属被释放到生物圈环境, 造成污染事故频发. 重金属污染防治已成为当前和今后环境保护的重点. 重金属污染物的存在和迁移, 会导致自然和半自然生态系统(如江河和湖泊沉积物、土壤等)的环境污染, 并危害人类和动植物健康^[1]. 只有充分了解重金属污染物的来源与赋存形态, 才能正确评估其污染途径与环境风险, 从而有针对性地进行污染阻断、无害化处理和环境修复. 基于重金属含量、化学形态、同位素指纹特征及微区分布特征等的各种污染源识别方法由此应运而生, 成为目前主要的重金属源解析技术.

电子废弃物、冶金废物等富含重金属的危险废物、城市生活垃圾、受重金属污染的土壤和沉积物等是环境中重要的重金属污染源. 由于工业活动的历史变迁和固体废物组成成分的日趋复杂, 固体废物中的重金属污染物经常同时存在多种来源, 包括自然来源(如岩石风化)和人类活动来源(如采矿、冶炼、含重金属产品加工等)^[2]. 各来源对不同重金属的污染贡献不一, 且其重金属污染特性可能随时间而变化, 这就使得固体废物重金属污染(多种因素综合影响的最终结果)的准确溯源和污染途径识别变得异

常困难.

1 基于重金属含量的污染源识别技术

传统的固体废物重金属污染源识别方法, 以表征固体废物污染程度的重金属含量数据为基础, 采用多元统计分析和/或地理信息技术, 来推断固体废物中重金属的可能来源. 前者(多元统计分析)利用相同来源的重金属之间具有类似分布规律的原理, 通过重金属元素之间的统计分析, 如: 主成分分析(PCA)、聚类分析(CA)、相关性分析(CCA)、富集因子分析(EF)、目标变化因子分析(TTFA)、化学质量平衡法(CMB)、正态矩阵因子化分析(PMF)等^[3,4], 研究重金属元素之间的相关性和结合特征, 依据环境重金属背景值和附近某些已知污染源(如燃煤电厂、汽车尾气等)的重金属排放特性, 辨别自然和工业活动污染源^[5]. 后者(GIS 地理信息技术)利用计算机成图方法, 获得固体废物重金属浓度按地理分布的等值线(contour)图, 将其与含有工业、道路和其他潜在污染源的地图重叠后, 分析重金属空间异常分布与污染源的关系, 从而判断出导致重金属分布异常的成因^[4,6].

已有大量研究者采用该传统方法,探索了城市生活垃圾^[3]、受污染土壤^[6]、河道/湖泊/海洋沉积物^[7,8]中的重金属来源.该方法极大程度地依赖于大量样品库的统计分析,对于污染来源较单一,且贡献比例异常显著的对象比较有效.然而,固体废物通常为非均质的重金属污染物,如有研究分别在毫米尺度和微米尺度下观测混匀后的土壤颗粒,发现均存在重金属分布极不均匀的现象^[9];而对于相同来源的样品,重金属浓度和相对比值亦可有数量级以上的差异^[10].因此,对于由多种未知来源共同作用、各因素之间有重叠或覆盖、不同元素其控制来源可能不同的重金属污染物而言,绝对含量数据不一定具备源特征信息,即便采用统计分析的方法,因变量之间的相关性差以及混合因子的存在,得到的具有统计意义结果的可靠度和实用性也可能存疑^[11].

2 基于重金属化学形态的源解析方法

不同来源的重金属污染物通常有其特征性的化学结构.因此,研究者通过分析受污染固体废物中重金属的化学形态,将其与可能来源物的重金属形态相比较,来推测其污染来源.

连续化学提取程序被广泛应用于土壤、底泥和其他固体废物重金属的化学形态研究,该方法通过选择特定的提取剂,在一定的环境条件下对样品依次进行不同的提取步骤,每次提取被认为可选择性地去除或溶解某一形态的重金属(如溶解态、交换态)或者与重金属所结合的某种固相组分(如碳酸盐、铁锰(氢)氧化物)^[12].这种方法操作简单,但受制于方法学的局限性^[13,14]:提取剂很难做到对目标组分的完全溶解;提取操作过程中可能存在二次吸附、沉淀等反应;添加的化学药剂可能会破坏样品原有的重金属化学结构和溶液化学平衡等.因此,只能提供操作性定义的重金属结合方式或强度信息,而不能明晰重金属的真实化学形态^[15].

近年来,利用高能和高强度同步辐射产生的 X 射线吸收光谱分析(XAFS),包括扩展边 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和 X 射线吸收近边结构(XANES),能检测出重金属邻近原子间距、数量、化学价态和配位结构^[13],从而为固体废物重金属分子尺度的形态研究提供了强有力的新工具^[16].虽然由于测试平台不易获得,谱图数据解析专业性要求高,使该方法尚未成为重金属形态测试的常规方法,但在土壤、飞

灰、生物体组织、矿物质和吸附络合物等的重金属分子形态与结合机制研究中已开始显示出独特的优势^[17-19].该方法通常采用标准物质谱图,对实际样品谱图进行线性叠加拟合(LCF)^[19],因此标准物质的合理选择,对结果的准确度和可信度至关重要.在重金属的主要形态只有两三种时,鉴别和定量较准确^[17,19];但对重金属赋存形态更加复杂的未知成分体系——环境研究的对象大多如此——吸收谱的解释和形态鉴别成为极具挑战性的难题.通过联合使用 PCA 与 LCF 方法,即使在没有标准物质图谱的情况下,也可从各物质峰形重叠的谱图中抽提出样品重金属实际成分的数量和图谱特征,然后根据这些图谱特征和数量,有针对性地选择标准物质拟合,可望有效解决该难题.但是,成功的 PCA 分析需满足:重金属实际成分的种类要小于样品谱图的数量,且样品的重金属化学组成需有所不同^[14].这有可能通过选择合适的物理和化学分离方法,改变样品的重金属分布来实现.建立联合物理化学分离和 XAFS 测试、PCA 和 LCF 分析的重金属分子形态表征方法学,对研究物理和化学组成复杂的固体废物重金属分子尺度的形态具有重要的方法学研究意义与科学价值.但是,目前还很少有这方面的研究报道.

3 基于同位素指纹特征的重金属溯源技术

虽然 XAFS 方法是非常有前景的固体废物重金属形态定量分析工具,但当固体废物存在多种污染来源且来源不明(无法通过比对来源物和固体废物的重金属化学形态进行溯源),重金属在固体废物收集、存放、运输、混合、物理生物化学处理处置过程中发生迁移转化时,采用这种方法就很难追踪到重金属污染物的来源及各个来源的贡献.

同位素组成,为阐明固体废物重金属污染来源和归趋提供了另一种可能^[20].在自然界中,物理、化学及生物等因素均会引起同位素自然丰度的变化——同位素质量依赖分馏和非质量依赖分馏,从而使不同来源物质的同位素组成比例可能存在差异^[21,22].因此,将元素的稳定同位素组成特征作为指纹图谱,通过指纹相似度可鉴别固体废物中重金属元素的来源(如图 1 所示^[10,21,23-27]),追踪其传输途径和归趋^[11].例如, Dolgoplova 等人^[28]研究俄罗斯某矿石加工厂和某采矿场的地衣发现,其 Zn 同位素组成与含矿的花岗岩相似,而与当地母岩不同,证实该地区环境中

的 Zn 主要源自采矿和矿石加工, 而不是源自当地的土壤灰尘.

由图 1 可发现, 法国某 Pb-Zn 冶炼厂附近土壤的 Pb 同位素组成特征与该厂目前排放的烟尘和废渣不一致, 说明其目前排放的 Pb 不是该地区土壤中 Pb 的主要来源. 经与意大利的含铅矿床(主要为方铅矿)中 Pb 同位素组成比较, 土壤中的 Pb 同位素指纹特征与其相似, 说明可能近百年来, 该冶炼厂改变了其原材料, 使现有排放物的同位素组成发生了显著变化. 草地和耕地土壤中的 Pb 同位素分布更为分散, 显示其更为复杂的 Pb 污染来源. 而城市生活垃圾焚烧厂与钢铁厂排放物的 Pb 同位素指纹特征相似, 因此, 单

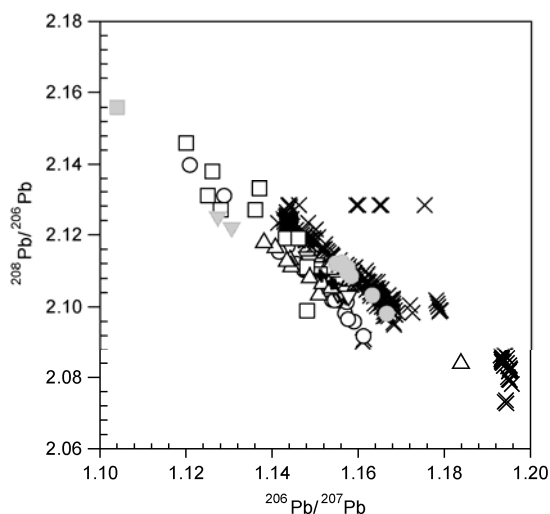


图 1 法国固体废物 Pb 同位素组成^[10,21,23-27]

× 意大利(Sardinia)含铅矿石^[23]; ○ 地衣^[27]; ▽ 城市生活垃圾焚烧厂飞灰^[10]; □ 草地和耕地土壤^[24]; ● Pb-Zn 冶炼厂附近土壤^[21]; ▼ Pb-Zn 冶炼厂烟尘^[21]; ■ Pb-Zn 冶炼厂废渣^[21]; ▲ 钢铁厂烟尘^[25]; △ 钢铁厂附近树皮^[25]; + 公交车空气滤尘^[26]

一的 Pb 同位素不足以用于区分这两种来源的 Pb 污染, 宜辅以其它金属同位素进行识别. 公交车空气滤尘与城市生活垃圾焚烧厂、钢铁厂等污染源的 Pb 同位素组成相似, 显示其城市源的污染特征.

但是, 同位素指纹识别方法的缺陷是, 同位素组成变化的幅度与原子质量呈负相关. 因此, 在之前很长的时间里, 人们只能将其应用于轻元素的生物地质化学循环研究(如光合成机理、营养物摄取和在植物中的迁移), 而无法检测到质量大于 40 amu 元素的同位素组成的微小差异^[22]. 不过, 20 世纪 90 年代中期先进质谱技术——多接受器等离子体质谱 (MC-ICP-MS)的发展, 使研究者检测到了很多 U 以下元素同位素组成的变化和分馏效应, 从而为这些非传统稳定同位素系统的生物地质化学示踪奠定了基础^[2], 在生活垃圾焚烧二次污染物、沉积物、土壤、农用化学品和食品等的污染溯源研究^[20,29-36]中开始受到人们关注(表 1).

由于 Pb 稳定同位素(²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁸Pb)主要由母体核素(²³⁸U, ²³⁵U 和 ²³²Th)放射性衰变产生, 根据初始母体核素与衰变产物的元素比例和时间不同, 不同来源的 Pb 具有独特且差异较显著的同位素组成^[2]. 研究发现, Pb 同位素在工业活动和环境迁移过程中的分馏作用不显著, 其稳定同位素组成主要与原矿石有关^[11,33]. 利用此特性, 单一的 Pb 同位素成为目前为止应用最多的环境重金属污染溯源技术^[21,34]. 但另一方面, 这个特性也制约着 Pb 同位素指纹识别技术的应用——Pb 同位素不足以区分不同工业源的排放, 如生活垃圾焚烧厂和钢厂的排放物有相似的 Pb 同位素组成^[35](图 1). 另外, 由于 Pb 矿浓缩物的全球贸易和 Pb 的再熔融, 从长期来看, 工业 Pb 源的同

表 1 重金属同位素溯源技术应用

同位素	同位素发生分馏的过程(分馏程度)	应用	文献
Pb	母体核素衰变(显著)	生活垃圾焚烧灰渣、城市土壤、受污染河道 沉积物中 Pb 的人类活动与自然来源	[10, 29, 34]
Zn	生物摄取(中); 与有机物或铁氧化物络合吸附(小); 扩散(小)	尾矿、精矿、地衣中 Zn 的溯源, Zn 在环境中的 迁移途径	[28, 30]
Cd	蒸发冷凝(显著); 生物利用(较小)	土壤中 Cd 的不同人类活动来源	[21]
Hg	生物甲基化(显著)	Hg 的人类活动与自然来源	[36]
Cr	氧化还原(大); 平衡吸附(小)		[2]
Cu	氧化还原(大); 生物摄取(中); 溶液形态(小)		[2]
Se	氧化还原(显著); 生物吸收吸附沉淀(小)		[2]
Pu, Cs	核武器活动特征污染物	核活动的来源和环境影响	[20]

位素特征正在趋向于均匀^[11], 这亦给 Pb 同位素溯源带来了困难. 其他一些被归为优先污染物的重金属, 如 Cd, Zn, Ni, Hg 等, 并非从母体核素中经过放射性内增长而来, 因此其同位素组成研究在以前没有引起重视. 但近年来, 人们发现, 与 Pb 同位素可以直接溯源不同, 这些同位素可用于追踪人类活动产生的分馏作用. 因此, Cd^[21], Zn^[28]和 Hg^[36]等同位素在尾矿、地衣等的污染溯源研究中也开始有了极少量的应用. 利用重金属同位素不同的分馏特性, 建立多元同位素指纹综合分析和系统分类学方法, 是鉴别不同人类活动来源的重金属污染物、深入解析重金属的源污染特征, 需要攻克的技术难点^[31,35].

4 基于单颗粒或微区指纹识别的显微光谱分析技术

众多研究发现, 土壤、污泥、沉积物及其他固体废物的重金属污染, 都存在高度异质性的现象^[14,16,37]. 在不同尺度(厘米、微米或纳米)的化学微环境中可能同时存在, 这些微环境进一步增加了总体样品的复杂性和相态数量, 使上述这些基于总体样品(多种重金属来源释放的混合结果)的源分析方法的可信度减弱.

现代高空间分辨率的显微技术和高能高强度光谱技术的结合, 使我们能在微米甚至在亚微米水平上原位观测重金属的元素分布、化学形态和承载相矿物组成, 建立单颗粒重金属指纹图谱^[38,39], 从而使重金属分析方法更加敏感和直接, 同时可避免因样品处理而导致的分析误差^[16]. 如: micro-X-ray fluorescence (μ -XRF, 研究微区元素分布及不同元素之间的关系)、micro-X-ray diffraction(μ -XRD, 获得单点重金属结合矿物的信息)、micro-X-ray absorption spectroscopy(μ -XANES 和 μ -EXAFS, 检测污染物氧化态, 通过与标准物质比较, 更清晰地表达重金属与矿物的结合形式)、micro-infrared spectroscopy(μ -IR, 得到官能团的空间分布)等^[16,38]. 因此, 显微光谱技术已开始被成功地用于工业污染土壤、冶金焙砂飞灰、受污染底泥等样品的单颗粒或微区分析^[16,40-42](如图 2 所示), 如 Pinzani 等人^[43]利用 μ -XRF 和 μ -XANES 直接测试生活垃圾焚烧飞灰中的 Cd 后发现, 其在飞灰表面并非均匀分布, 而是以 CdSO₄, CdO 和 CdCl₂ 等形式富集于部分很小的区域(热点), 说明从垃圾挥发出来的 Cd, 在飞灰表面反应后富集; Terzano 等人^[16]

联合 μ -XRF, μ -XRD 和 μ -XANES 技术研究工业污染土壤中的重金属形态与微区分布后发现, Pb 主要以 Pb₃O₄, Pb₂O(SO₄), PbCrO₄(均为聚氯乙烯生产过程中使用的染料)存在, 而 Cr, Ni, Zn 和 Cu 则主要以铬铁、铁镍、锌铁和铜铁尖晶石(常在含铁矿物高温处理过程产生)等形态存在, 根据该区域的工业活动历史, 可推断出其土壤污染主要来自聚氯乙烯和水泥-石棉生产过程.

由图 2 可发现, 城市生活垃圾焚烧过程中, 挥发性最强的 Hg 主要通过挥发、冷凝吸附于飞灰表面, 因此其在颗粒表面有较均匀分布; 而挥发性依次降低的 Cd, Zn 和 Pb 则显示出冷凝(重金属分布较均匀)、垃圾中极细颗粒携带(重金属存在热点)同时存在的现象; 在焚烧温度下几乎不挥发的金属 Cr, Ni 和 Cu 则只在飞灰部分热点存在, 提示其主要由垃圾中极细颗粒携带进入烟气, 在飞灰成核过程中成为飞灰颗粒的一部分.

联合使用 μ -XRF, μ -XRD, μ -XANES, μ -IR 等方法, 可得到颗粒或微区尺度详细的重金属信息. 但是, 其技术挑战主要在于: (1) 由于重金属污染物在很小的尺度范围仍存在异质性, 在结合不同的显微光谱分析方法进行测试时, 必须准确定位于同一颗粒或区域, 以确保研究对象的统一; (2) 不同颗粒、区域、点位获得的巨量重金属数据, 需运用合适的统计分析工具, 如空间相关性分析、主成分分析、簇分析等, 阐明重金属的颗粒指纹特征; (3) 显微光谱分析的样本量极小(若干颗粒或微区), 其微观的测试尺度对样本总体的代表性存疑. 因此, 如何将微观的信息可靠地与样本总体的分析结果联系起来, 从而使微观分析更具应用价值, 是显微光谱分析需要解决的难题.

5 研究展望

基于单颗粒或微区指纹识别的显微光谱分析技术, 可在微观尺度下原位检测含重金属物质的物理化学特征, 从而可直接鉴别出这些污染物质的来源, 但是这种方法只能定性溯源(判断有什么, 有没有), 而不能定量地说明该来源的污染贡献(有多少). 基于同位素指纹特征的溯源方法可通过同位素分馏作用追溯重金属来源及其在固体废物处理处置过程中的转化途径, 但目前其应用仍属定性溯源. 基于重金属含量和化学形态分布的重金属源解析技术, 只有在已明晰固体废物中可能存在的重金属来源前提下,

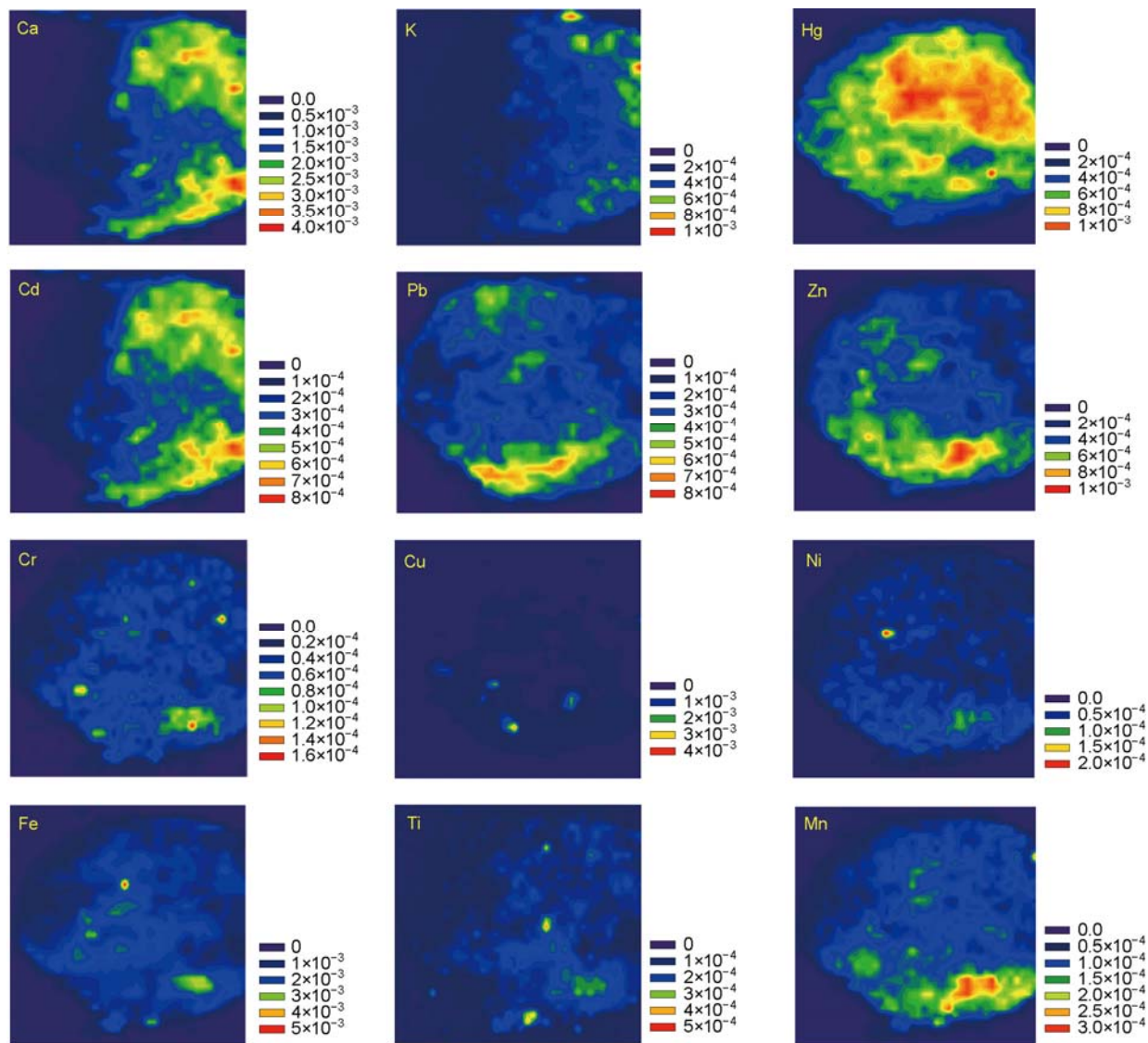


图2 城市生活垃圾焚烧厂飞灰单颗粒 μ -XRF 扫描元素分布图

有望定量地辨识各污染源的贡献大小. 因此, 单独采用某种重金属污染源解析技术时, 很难定性且定量地探明固体废物中重金属的来源与其贡献.

城市生活垃圾、危险废物等固体废物是引发环境重金属污染的重要来源之一, 因此其污染特性和控制的研究受到了广泛的关注. 但是, 这些固体废物重金属来源的研究却没有像土壤、沉积物等半自然生态系统那样引起足够的重视^[19], 源解析方法学也比较单一.

固体废物重金属的来源, 对于决策者改善优化废物分类管理措施, 通过分流管理控制重金属向固体废物物流的输入以及从废物流向环境的输入, 十分关键. 基于不同来源的固体废物组分在其生命周期

中所经历的物理化学生物过程不同, 而重金属发生的不同同位素分馏效应和化学转化的原理, 利用先进的多接受器等离子体质谱技术和基于同步辐射 X 射线微聚焦的显微光谱技术, 探测出其微小的差异, 综合重金属地球物理化学信息, 采用系统分类方法学, 可望辨识重金属的不同来源和传输途径. 据此建立基于重金属分子化学形态、同位素指纹和单颗粒显微光谱指纹的固体废物重金属源解析技术, 可为固体废物重金属污染的准确溯源和有效治理提供方法学依据, 对微观上认识重金属在固体废物中的源污染特征与污染机理和在宏观上明晰污染源对固体废物重金属污染的贡献, 具有重要的科学意义.

致谢 飞灰单颗粒 μ -XRF 扫描实验在上海光源 BL15U 光束线站完成.

参考文献

- 1 Merdy P, Huclier S, Koopal L K. Modeling metal-particle interactions with an emphasis on natural organic matter. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7459–7466
- 2 Weiss D J, Rehkämper M, Schoenberg R, et al. Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 655–664
- 3 章骅. 城市生活垃圾焚烧灰渣重金属源特征及归趋. 博士学位论文. 上海: 同济大学, 2006. 29–50
- 4 Chang S H, Wang K S, Chang H F, et al. Comparison of source identification of metals in road-dust and soil. *Soil Sediment Contam*, 2009, 18: 669–683
- 5 Kartal S, Aydin Z, Tokalioglu S. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *J Hazard Mater*, 2006, 132: 80–89
- 6 Davis H T, Aelion C M, McDermott S, et al. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environ Pollut*, 2009, 157: 2378–2385
- 7 Tang W, Shan B, Zhang H, et al. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *J Hazard Mater*, 2010, 176: 945–951
- 8 Shikazono N, Tatewaki K, Mohiuddin K M, et al. Sources, spatial variation, and speciation of heavy metals in sediments of the Tamagawa River in Central Japan. *Environ Geochem Health*, 2012, 34: 13–26
- 9 Jacobson A R, Dousset S, Andreux F, et al. Electron microprobe and synchrotron X-ray fluorescence mapping of the heterogeneous distribution of copper in high-copper vineyard soils. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6343–6349
- 10 Carignan J, Libourel G, Cloquet C, et al. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: Implications for atmospheric lead source tracing. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2018–2024
- 11 Cheng H, Hu Y. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environ Pollut*, 2010, 158: 1134–1146
- 12 Hass A, Fine P. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediment, and waste materials—A critical review. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2010, 40: 365–399
- 13 Linge K L. Methods for investigating trace element binding in sediments. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2008, 38: 165–196
- 14 Scheinost A C, Kretzschmar R, Pfister S. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ Sci Technol*, 2002, 35: 5021–5028
- 15 章骅, 何晶晶, 吕凡, 等. 重金属在环境中的化学形态分析研究进展. *环境化学*, 2011, 30: 130–137
- 16 Terzano R, Spagnuolo M, Vekemans B, et al. Assessing the origin and fate of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, and V in industrial polluted soil by combined microspectroscopic techniques and bulk extraction methods. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6762–6769
- 17 Arai T, Ikemoto T, Hokura A, et al. Chemical forms of mercury and cadmium accumulated in marine mammals and seabirds as determined by XAFS analysis. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 6468–6474
- 18 Sheng G, Yang S, Sheng J, et al. Macroscopic and microscopic investigation of Ni(II) sequestration on diatomite by batch, XPS, and EXAFS techniques. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7718–7726
- 19 Tian S, Yu M, Wang W, et al. Investigating the speciation of copper in secondary fly ash by X-ray absorption spectroscopy. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 9084–9088
- 20 Wu F, Zheng J, Liao H, et al. Anomalous plutonium isotopic ratios in sediments of Lake Qinghai from the Qinghai-Tibetan Plateau, China. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 9188–9194
- 21 Cloquet C, Carignan J, Libourel G, et al. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 2525–2530
- 22 Guelke M, Blanckenburg F V. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 1896–1901
- 23 Scaife B. Lead isotope ratios for ores from Italy. <http://www.brettscaife.net/lead/data/meditaly.html>
- 24 Fernandez C, Monna F, Labanowski J, et al. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. *Environ Pollut*, 2008, 156: 1083–1091
- 25 Geage M L, Stille P, Millet M, et al. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Sci Total Environ*, 2007, 373: 404–419
- 26 Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmos Environ*, 2006, 40: 574–587

- 27 Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 6594–6600
- 28 Dolgoplova A, Weiss D J, Selmann R, et al. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia). *Appl Geochem*, 2006, 21: 563–579
- 29 Luo X S, Yu S, Li X D. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health. *Environ Pollut*, 2011, 159: 1317–1326
- 30 Jouvin D, Louvat P, Juillot F, et al. Zinc isotopic fractionation: Why organic matters. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 5747–5754
- 31 Vitória L, Otero N, Soler A, et al. Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 3254–3262
- 32 魏益民, 李勇, 郭波莉. 植源性食品污染源溯源技术研究. 北京: 科学出版社, 2010. 10–12
- 33 Sun G X, Wang X J, Hu Q H. Using stable lead isotopes to trace heavy metal contamination sources in sediments of Xiangjiang and Lishui Rivers in China. *Environ Pollut*, 2011, 159: 3406–3410
- 34 Ettler V, Mihaljevič M, Šebek O, et al. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environ Pollut*, 2006, 142: 409–417
- 35 Geagea M L, Stille P, Gauthier-Lafaye F, et al. Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 692–698
- 36 Estrade N, Carignan J, Donard O F X. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6062–6067
- 37 Donner E, Howard D L, de Jonge M D, et al. X-ray absorption and micro X-ray fluorescence spectroscopy investigation of copper and zinc speciation in biosolids. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7249–7257
- 38 Thieme J, McNulty I, Vogt S, et al. X-ray spectromicroscopy—A tool for environmental sciences. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6885–6889
- 39 Maclean L C W, Beauchemin S, Rasmussen P E. Lead speciation in house dust from Canadian urban homes using EXAFS, micro-XRF, and micro-XRD. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5491–5497
- 40 Bernaus A, Gaona X, Esbrí J M, et al. Microprobe techniques for speciation analysis and geochemical characterization of mine environment: The mercury district of Almadén in Spain. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 4090–4095
- 41 Punshon T, Bertsch P M, Lanzirotti A, et al. Geochemical signature of contaminated sediment remobilization revealed by spatially resolved X-ray microanalysis of annual rings of *Salix nigra*. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1766–1774
- 42 Camerani M C, Somogyi A, Vekemans B, et al. Determination of the Cd-bearing phases in municipal solid waste and biomass single fly ash particles using SR- μ XRF Spectroscopy. *Anal Chem*, 2007, 79: 6496–6506
- 43 Pinzani M C C, Somogyi A, Simionovici A S, et al. Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 3165–3169