

附件3

《生态环境损害鉴定评估技术指南 基础  
方法 第3部分：金属同位素技术（征求意见  
稿）》编制说明

指南编制组  
二〇二五年九月

# 目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制定的必要性	3
2.1	制修订标准的法律法规依据	3
2.2	落实生态环境损害赔偿制度改革的重要举措	3
2.3	完善生态环境损害鉴定评估技术标准体系的重要任务	4
2.4	同位素在因果关系判定污染溯源中规范应用的重要依据	4
3	标准的定位和编制思路	5
3.1	标准定位	5
3.2	标准的编制原则	5
3.3	标准的编制思路和技术路线	6
4	国内外相关方法、标准及应用	8
4.1	同位素技术应用于因果关系判定的原理	8
4.2	同位素技术在因果关系判定中的应用	10
4.3	同位素分析测试及结果表征方法和标准	18
4.4	因果关系判定技术方法和标准	30
5	标准主要技术内容和依据	34
5.1	适用范围	34
5.2	规范性引用文件	34
5.3	术语和定义	35
5.4	工作程序	38
5.5	前期准备	38
5.6	样品采集、保存和运输	39
5.7	分析检测	40
5.8	质量保证与质量控制	45
5.8.1	样品采集、保存和运输	45
5.8.2	分析检测	46
5.9	结果表征	47

5.10 因果关系判定 .....	48
5.11 贡献度分析 .....	50
5.12 不确定性分析 .....	51
5.13 报告编制 .....	51
6 对实施本标准的建议 .....	52
7 参考文献 .....	53
附录 A 基于金属同位素技术进行污染溯源的典型案例分析 .....	58

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为推进生态环境损害鉴定评估技术方法体系建设，支撑生态环境损害赔偿制度改革，生态环境部法规与标准司于2023年发布《关于开展2023年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2023〕340号），下达了《生态环境损害因果关系判定技术指南 同位素技术》标准制订计划（项目编号为2023-11-1）。项目由生态环境部环境规划院牵头承担，天津大学、广东省生态环境监测中心为协作单位。

### 1.2 工作过程

（1）前期研究：2020年，组建标准研究和编制团队。2020年，生态环境部环境规划院依托财政项目“环境损害评估与赔偿”，委托天津大学实施了“基于同位素技术的环境损害因果关系判定方法研究”课题，双方共同就同位素应用于因果关系判定的原理、适用范围、应用情形、方法、技术要求等开展了调查研究。2021年，生态环境部环境规划院依托财政项目“生态环境损害赔偿评估体系建设”，委托天津大学实施了“《生态环境损害因果关系判定技术指南 同位素技术》技术指南编制”课题，双方收集了国内外同位素技术相关文献资料、技术指南文件、应用案例等资料，共同开展了《生态环境损害因果关系判定技术指南 同位素技术》（草案）的研究和编制。

（2）标准立项：2023年7月12日，生态环境部批准了标准制定计划。

（3）标准草案编制：2024年，生态环境部环境规划院依托财政项目“环境损害鉴定评估与生态恢复重点实验室建设”，委托天津大学实施“生态环境损害鉴定评估同位素分析研究”课题，开发了Pb、Cr、Cd等金属同位素分析测试方法，并对方法开展了实践应用。2023年7月-2024年10月，编制团队在前期项目研究和文献资料分析的基础上，召开了多次研讨会，讨论并确定了标准编制工作的原则、程序、步骤和方法，编制了开题报告；基于前阶段研究成果，制定了同位素技术在环境损害因果关系判定的工作程序，明确了应用同位素开展不同环境要素损害因果关系判定的样品采集、保存、测试、质量控制、数据分析方法和要求，对《生态环境损害因果关系判定技术指南 同位素技术》（草案）进行了修改，

期间，多次就相关研究和编制进展向生态环境部法规与标准司汇报，并就相关问题与华南所、南京所、监测总站等鉴定评估机构进行交流探讨。

（4）开题论证：2024年11月1日，生态环境部法规与标准司组织召开了《生态环境损害因果关系判定技术指南 同位素技术》开题论证会，邀请6名生态环境部环境损害鉴定与恢复重点实验室学术委员会委员以及3名相关领域专家组成专家组，就标准制定必要性、可行性等进行了论证，专家提出了进一步明确标准用途、适用范围、不确定性分析要求和补充国内外相关标准情况等意见建议，并一致同意通过标准开题论证。

（5）征求意见稿编制：2024年12月-2025年6月，编制团队根据开题汇报会上专家的意见建议，对标准文本进行了修改。2025年7-8月，编制团队通过委托函审以及组织专家研讨会的形式，就标准文本内容征求了监测、同位素等领域专家意见，并根据专家意见修改完善，形成了《生态环境损害因果关系判定技术指南 同位素技术》（征求意见稿）。

（6）征求意见稿技术审查会：2025年9月15日，生态环境部法规与标准司组织召开了《生态环境损害因果关系判定技术指南 同位素技术(征求意见稿)》技术审查会。编制团队根据专家意见，对标准文本和编制说明进行了进一步修改完善，完善了分析测试和不确定性分析相关内容，补充了编制依据，并将标准题目修改为《生态环境损害鉴定评估技术指南 基础方法 第3部分：金属同位素技术》。

## 2 标准制定的必要性

### 2.1 制修订标准的法律法规依据

依据《中华人民共和国民法典》，违反国家规定造成生态环境损害的，国家规定的机关或者法律规定的组织有权请求侵权人赔偿损失和费用。因污染环境、破坏生态发生纠纷，行为人应当就法律规定的不承担责任或者减轻责任的情形及其行为与损害之间不存在因果关系承担举证责任。因此，为了规范环境损害污染溯源相关程序和要求，制定本标准。根据《生态环境损害赔偿制度改革方案》，生态环境部应会同相关部门出台或修订生态环境损害鉴定评估的专项技术规范。

《生态环境损害赔偿管理规定》进一步明确，生态环境部负责制定生态环境损害鉴定评估技术总纲和关键技术环节、基本生态环境要素、基础方法等基础性技术标准，商国务院有关主管部门后，与市场监管总局联合发布。《关于深入推进生态环境损害赔偿制度改革若干具体问题的意见》提出，生态环境部加快研究制定实践亟需的相关技术标准，商国务院有关主管部门后，与市场监管总局联合发布。污染溯源属于实践亟需制定标准的关键环节，因此，本标准的制定具有充分的必要性。

### 2.2 落实生态环境损害赔偿制度改革的重要举措

2023年7月，习近平总书记在全国生态环境保护大会上讲话中强调了要“严格落实生态环境损害赔偿制度，让保护修复者获得合理回报，让破坏者付出相应代价”。《中共中央 国务院关于全面推进美丽中国建设的意见》提出“统筹推进生态环境损害赔偿”。党的二十届三中全会通过的《中共中央关于进一步全面深化改革 推进中国式现代化的决定》中提出“统筹推进生态环境损害赔偿”。生态环境损害赔偿制度改革是生态文明制度体系的重要组成部分，是党中央、国务院作出的重要决策部署。2017年12月，中办、国办印发《生态环境损害赔偿制度改革方案》，2022年4月，经中央全面深化改革委员会审议通过，生态环境部联合13家单位印发《生态环境损害赔偿管理规定》，2025年生态环境部等12家单位联合印发《关于深入推进生态环境损害赔偿制度改革若干具体问题的意见》，均规定了“国家建立健全统一的生态环境损害鉴定评估技术标准体系”。生态环境损害鉴定评估技术方法体系建设是生态环境损害赔偿制度改革的重点任务之一，本标准的制定是落实生态环境损害赔偿制度改革的重要举措。

### 2.3 完善生态环境损害鉴定评估技术标准体系的重要任务

生态环境损害鉴定评估技术标准体系建设,规范了生态环境损害鉴定评估工作程序和方法,为中央生态环境损害赔偿制度改革和环境公益诉讼制度落实提供了基础性技术保障,在生态环境领域行政管理、打击环境犯罪、民事赔偿磋商、环境司法诉讼中发挥了重要支撑作用。生态环境部围绕环境要素、生态系统以及损害鉴定评估中的关键环节开展了大量研究,发布了9项国家标准,以及10余项技术文件,初步构建了生态环境损害鉴定评估技术标准体系,基本覆盖全部环境要素,还对部分损害评估方法和关键技术环节进行了规范。污染溯源是环境损害鉴定评估工作中重要且难度较大的一个环节,同位素是污染溯源的重要手段之一,但目前缺少相应的标准对这一方法进行规范,限制了该方法在环境损害评估工作中的应用。本标准是基础方法类生态环境损害鉴定评估标准的重要组成部分,本标准的制定对健全生态环境损害鉴定评估技术标准体系具有重要意义。

### 2.4 同位素在因果关系判定污染溯源中规范应用的重要依据

近年来,金属同位素不仅被广泛应用于矿床学、医学、生物工程、食品工程等研究领域,由于稳定性同位素在特定污染源中组成确定、在污染物迁移与转化过程中不发生显著变化且具有分析结果精确可靠的特点,已被广泛应用于环境污染物的来源分析与示踪研究、环境污染事件的仲裁中。通过同位素技术,可定性识别污染来源、定量计算污染源贡献比例,揭示示踪迁移路径和源-汇关系,与特征比值法、指纹图谱法、多元统计分析法、化学质量平衡法等其他因果关系判定方法联用能够为污染溯源提供可靠证据。因此,同位素技术是进行因果关系判定非常有效的技术方法,同时也可以为其他相关环境管理工作中确定污染来源提供技术依据,本标准的制定有助于进一步规范金属同位素技术在生态环境损害鉴定评估等环境管理工作中的应用,为提高生态环境损害鉴定评估结果的精准度和可靠性提供支撑。

### 3 标准的定位和编制思路

#### 3.1 标准定位

生态环境部从 2020 年开始,共发布了 9 项生态环境损害鉴定评估国家标准,包括总纲和关键环节、环境要素、生态系统、基础方法、污染物性质鉴别 5 个维度,其中总纲和关键环节共发布了 4 项,覆盖总纲、损害调查、基线确定、效果评估,环境要素发布了 2 项,包括土壤与地下水、地表水和沉积物损害评估指南,基础方法发布了 2 项,包括大气环境损害虚拟治理成本法、水环境损害虚拟治理成本法相关指南,生态系统发布了 1 项,为农田生态系统损害评估指南。除此之外,还有 4 项现行有效的技术文件。

按照生态环境损害鉴定评估技术标准体系建设规划,下一步将按照总纲和关键环节、环境要素、生态系统、基础方法、污染物性质鉴别、应用领域 6 个维度继续制定发布相关标准,逐步完善损害评估标准体系。其中,基础方法类别标准中纳入了同位素技术标准。

本标准作为生态环境损害鉴定评估标准体系中基础方法类别标准,主要用于规范地表水和沉积物、土壤与地下水环境损害因果关系判定环节中采用同位素进行同源性分析的情况。在利用同位素或其他技术方法完成同源性分析后,再按照《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第 1 部分:土壤和地下水》《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第 2 部分:地表水和沉积物》的相关要求,开展损害行为和后果的时间先后顺序分析、污染物从源到受体的迁移路径分析等分析,综合判定因果关系。

#### 3.2 标准的编制原则

##### (1) 科学性原则

编制过程中充分结合国内外关于同位素研究的最新进展,明确同位素调查布点、分析测试、质量控制、数据分析、贡献度分析等要求,确保指南的科学性。

##### (2) 实用性原则

根据当前污染溯源工作面临的技术难点,结合当前金属同位素技术的发展状况、案例应用情况及存在的问题,研究提出切实可行的同位素应用于污染溯源的技术方法。

### **(3) 全面性原则**

利用同位素进行溯源的方法适用于土壤、水体等多种环境介质，本指南编制过程中应充分考虑不同土壤、水体等环境要素的特点，提出样品采集、前处理、分析测试、质量控制等相关要求，确保全面性。

## **3.3 标准的编制思路和技术路线**

### **(1) 充分结合不同环境要素污染溯源需求**

土壤、水体污染溯源都可能用到同位素，本指南充分结合土壤、水体污染溯源的需求，提出同位素样品采集、保存、运输、分析测试的相关要求，同时给出了结果表征方法，明确了溯源分析和贡献度分析的相关方法和要求。

### **(2) 采用通用要求与示例相结合的方式进行编写**

由于可采用同位素进行溯源的元素较多，且涉及多种环境要素以及采样、测试等多个环节，部分同位素测试方法、贡献度分析方法等处处在研究阶段，本指南难以对所有涉及的内容进行覆盖，故主要明确通用要求，并给出相应案例，对相关内容进行补充说明。

标准编制的技术路线见图 1。

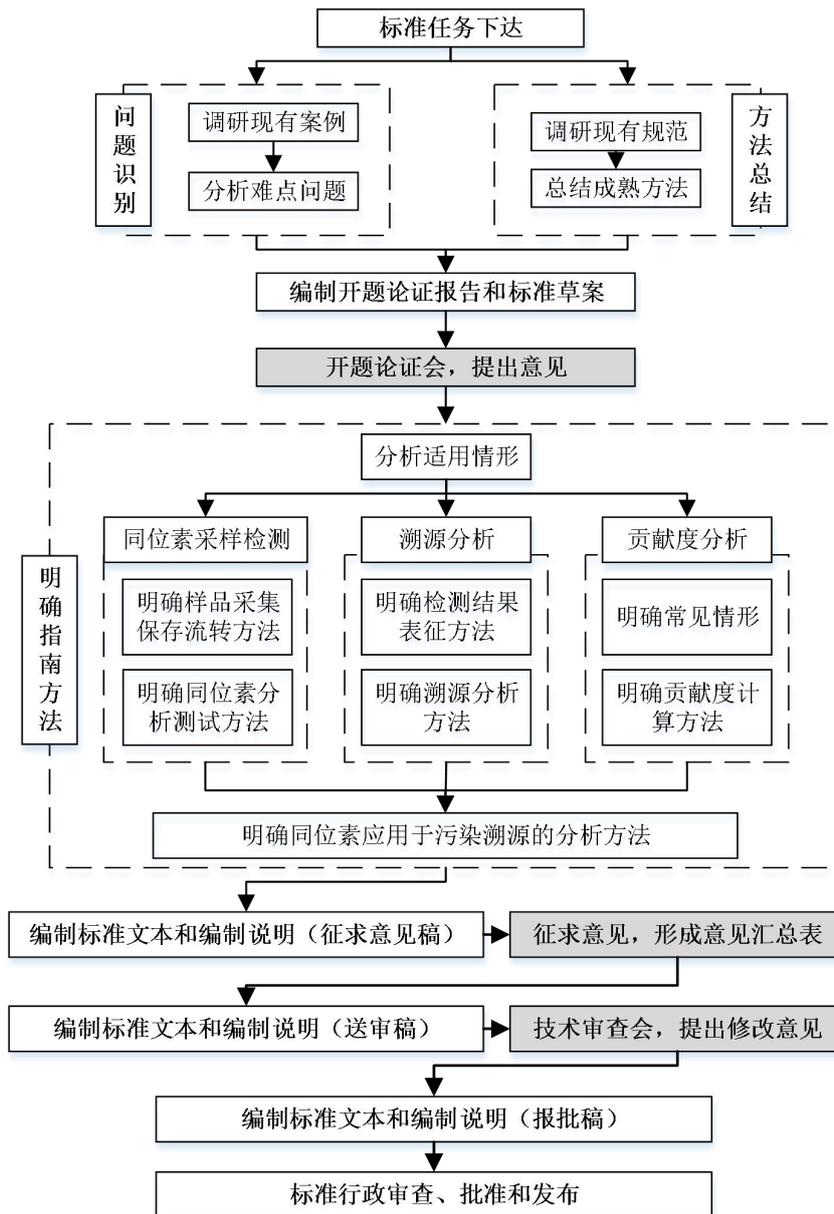


图 1 技术路线图

## 4 国内外相关方法、标准及应用

### 4.1 同位素技术应用于因果关系判定的原理

#### (1) 同位素技术的基本原理

同位素是同一元素的不同核素，它们具有相同的原子序数（即质子数）和不同的中子数。同位素可以分为两大类：放射性同位素和稳定同位素。放射性同位素（例如  $^{14}\text{C}$ 、 $^{87}\text{Rb}$ 、 $^{238}\text{U}$  等）会自发地放射出粒子并转变为另一种元素或同位素。稳定同位素（例如  $^{12}\text{C}$ 、 $^{18}\text{O}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$  等）是指不发生或不易发生放射性衰变的同位素，它们在自然界中的相对丰度比较稳定。同一元素的同位素在化学性质上几乎是相同的，但由于中子数的差异，不同同位素在各类过程中表现出不同的行为，以不同的比值分配到两种物质或两相中，这一现象称之为同位素分馏。同位素分馏现象使得不同储库间的同位素组成有着明显差异，实际工作中通常采用两个同位素间的比值（ $R$ ）表示其在污染源、环境载体或介质中的相对丰度情况及其同位素组成，并以此来区分不同污染源及其贡献比。

稳定同位素是环境科学的一个核心研究领域。稳定同位素（碳、氮、氢、氧和硫等）为非金属元素地球化学循环相关研究提供了重要信息。自上世纪三、四十年代至今，稳定同位素经历了由稳定同位素向金属（非传统）稳定同位素的过渡阶段。但直到上世纪末，随着分析技术及新一代质谱仪的开发应用，金属同位素才得到快速发展，并很快成为国际上新的研究热点以及近年来地球和环境学科最具活力的领域。近年来，同位素研究突飞猛进，实现了同位素分馏理论和前沿科学难题的重大突破，这也使得将同位素技术应用于环境损害因果关系判定成为可能。

#### (2) 同位素用于污染源解析的机理

拥有两个及以上稳定同位素的元素才可以采用同位素技术进行示踪溯源。符合条件的元素包括《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《环境空气质量标准》（GB3095-2012）、《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB15618-2018）和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB36600-2018）所列举的污染物汞、镉、铬、铜、锌、铅、镍、锑和钒，还有铊、锡、镓、锗，以及含碳、氮、硫和氯元素的污染物等。而对于砷、钴和铍等在自然界中只存一个稳定同位素的元素，无法采用同位素技术进行示踪溯源。对于有机污染物也可采用如碳-氯同位素体系联用对其降解过程进行解析。

可见,环境污染事件中绝大多数重点关注的污染物均可采用同位素技术进行示踪或溯源。

稳定同位素的分馏效应导致不同储库的同位素组成不同,即不同潜在污染源和自然源的同位素组成有差异,因此同位素可以提供最直接、最可靠甚至排他性的源解析信息。通过获取污染源和环境样品的同位素组成,比对其同位素组成,可以识别污染来源,定量计算污染源贡献。例如,分析污染物浓度的倒数和同位素质量分馏之间的相关性,若二者存在线性相关关系,则表明样品中污染物来源于单一人为污染源。选取背景区样品或浓度接近背景值的样品,以其浓度和同位素值作为自然源端元特征,另一端元则为人为污染源对应的同位素值,通过比对该同位素值和潜在污染源同位素特征,可以确定人为污染源类型,然后利用二端元混合模型可以计算得到自然源和人为源的贡献比例。若二者无明显线性关系,则表明污染物来源于多个人为污染源,这时需要引入同位素质量分馏、非质量分馏和浓度比值来进行污染源的追溯,在同位素和/或浓度数据构成的二维散点图中,选取的污染源和自然源端元同位素形成的多边形区域应能包含所有样品的同位素特征,然后根据多端元混合模型和蒙特卡洛模型计算自然源和各人为源的贡献比例。

### (3) 同位素用于污染过程解析的机理

污染物迁移过程中常发生吸附解吸、还原氧化、沉淀溶解等,这些过程均可产生同位素分馏,不同过程引起的分馏大小、方向不同,可以根据同位素质量分馏示踪相关过程,分析污染物的迁移路径。通过获取污染源、传输载体介质和环境样品同位素组成,可以根据不同过程的同位素分馏系数,分析污染物在传输过程中是否受到了这些过程的影响。

目前,已成功分析测定了潜在污染源如矿石、燃煤、石油、废渣、淤泥、农药、化肥、化工原料和典型环境介质或载体如地下水、地表水、土壤、沉积物、大气气溶胶、降雨、植物、动物等中汞、镉、铬、铜、锌、铅等同位素组成。通过模拟实验和实地研究厘清了吸附解吸、沉淀溶解、氧化还原和光化学反应等典型过程产生的同位素分馏大小与方向,构建并完善了一套示踪污染物汞、镉、铜、锑、镓和碳、氯等在环境迁移转化过程的同位素分馏理论框架。同位素如同环境样品特有的条形码,可用来全链条追踪污染物从源到汇的迁移转化过程,提供更直接可靠甚至排他性的源解析信息。

综上，同位素技术可以用于因果关系判定中的来源解析和迁移过程示踪，具体流程如下：根据环境样品同位素在污染源及环境背景同位素范围内的分布情况，初步判定受损环境中污染物与潜在污染源排放的污染物是否具有同源性；通过分析环境介质（如土壤、地表水、地下水、大气）中等同位素组成，结合同位素分馏理论框架，识别受损环境中污染物的载体与介质，明确迁移过程和路径；基于污染源、自然源和样品的同位素值，通过端元混合模型和蒙特卡洛模型可计算不同源的贡献比，并在时间和空间上对于贡献比例的连续性和完整性进行分析，实现污染溯源，判定环境损害因果关系。

## 4.2 同位素技术在因果关系判定中的应用

### (1) 同位素在污染溯源中的应用

环境损害司法鉴定中所使用的稳定同位素一般为碳和氢，如 $\delta^{13}\text{C}$ 用于 BTEX (Dempster et al., 1997)， $\delta^{13}\text{C}$ 用于 MTBE (Smallwood et al., 2001)， $\delta^{13}\text{C}$ 用于 PCBs (Drenzek et al., 2002; Yanik et al., 2003) 等。近些年，氯、氮、氧和硫使用频率越来越高 (Warmerdam et al., 1995; Reddy et al., 2000; Coffin et al., 2001; Numata et al., 2002; Shouakar-Stash et al., 2003; Sakaguichi-Soder et al., 2007)， $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  和  $\delta^{37}\text{Cl}$  用于有机氯溶剂 (Shouakar-Stash et al., 2003)， $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$  用于三硝基苯 (Cofun et al., 2001) 等。最常用的同位素  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta\text{D}$  已用于许多地球化学研究中，包括污染物/源的相关性和个别污染物的生物降解率研究 (Philp et al., 2002; Kuder et al., 2005; Wilson and Adair, 2007; Hunkeler, 2008)。有研究者开发出了测定单个化合物的 Cl 同位素值的方法，越来越多的文献在环境研究中使用  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  同位素 (Shouakar-Stastet et al., 2005; Sakaguichi-Soder et al., 2007)。 $\delta^{15}\text{N}$  同位素 (Coffin et al., 2001) 也已用于许多环境研究中，但与 C、H 和 Cl 同位素的使用程度不同， $\delta^{15}\text{N}$  应用主要是评估爆炸残留物的来源和自然衰减。

#### 1) 碳同位素

在碳、氧同位素方面，国内外学者广泛应用  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  稳定同位素技术解析大气污染物的来源与形成机制。国际研究侧重于通过双同位素联用技术（如  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  联合示踪）区分化石燃料与生物源  $\text{CO}_2$  的贡献，并利用  $\delta^{18}\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  关联分析揭示污染物跨区域传输路径，显著提高了城市碳排放清单的准确性与可靠性。国内研究则更多聚焦于二次污染物的生成机制，例如借助硝酸盐中  $\delta^{18}\text{O}$  同位素组

成识别 OH 自由基或 O<sub>3</sub>主导的大气氧化途径，并运用 $\delta^{13}\text{C}$  同位素追踪 PM<sub>2.5</sub>中有机碳的特定来源（如燃煤和机动车排放），为区域雾霾精准防治提供科学依据。

除大气环境外，稳定同位素技术也广泛应用于水体、土壤等环境介质中的污染物溯源。例如，Guo 等通过分析北京市 18 条河流沉积物有机质的 $\delta^{13}\text{C}$  组成，结合贝叶斯同位素混合模型，识别出污水和 C3 植物是其主要有机质来源。在首都钢铁厂污染场地的研究中，土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$  值介于 $-23.60\text{‰}$ 至 $-25.10\text{‰}$ ，与我国燃煤的碳同位素特征高度吻合，表明工业历史活动是厂区核心污染的主要来源，而周边区域则同时受到工业与自然碳源的复合影响。

针对特定有机污染物的溯源，特定化合物稳定同位素分析技术（CSIA）具有突出优势。Nijenhuis 等基于地下水中氯化脂肪烃（CAHs）的 $\delta^{13}\text{C}$  组成，成功区分出工业成品来源（ $\delta^{13}\text{C}$ :  $-23.30\text{‰}$ 至 $-37.20\text{‰}$ ）和石化生产过程中由贫<sup>13</sup>C 甲烷合成的 CAHs（ $\delta^{13}\text{C}$ :  $-48.50\text{‰}$ 至 $-99.50\text{‰}$ ）。为提高溯源准确性，多元素同位素联用逐渐成为主流方法。例如，在江苏沿海沉积物多环芳烃（PAHs）来源解析中，联合 $\delta^{13}\text{C}$  与 $\delta^2\text{H}$  同位素并结合贝叶斯模型，定量得出煤燃烧、液化石油燃料燃烧、岩源和生物质燃烧的贡献率分别为 39%、27%、19%与 15%，突显了同位素指纹在复杂污染场景中的判别能力。

在环境损害司法鉴定方面，碳、氧稳定同位素技术已逐步实现制度化与标准化应用。国际上，同位素指纹证据被广泛纳入环境事件归责体系，如 Deepwater Horizon 漏油事故中使用 $\delta^{13}\text{C}$  进行责任认定，欧盟借助 $\delta^{18}\text{O}$ -SO<sub>4</sub>追溯跨国酸雨的工业排放源。我国亦在生态环境损害鉴定评估相关技术指南中明确将同位素纳入污染物溯源标准方法体系，并发展了生态损害关联评估技术。

## 2) 硫同位素

采用硫同位素进行污染物来源解析的应用领域目前已涵盖土壤、沉积物、大气、水体及生态系统等，核心原理是利用不同污染源的硫同位素组成差异（如燃煤、农业活动、矿石风化、火山活动和生物源等）及环境过程中的分馏效应（如微生物硫酸盐还原、微生物硫化物氧化和热化学硫酸盐还原等地球化学过程），实现对污染物来源的定性与定量追踪。例如 Mayer 等对德国慕尼黑附近降水、森林土壤渗水和土壤中硫酸盐的同位素组成进行了测定，成功示踪了农业灌溉对表层土壤的硫酸盐的贡献。Otero 等对河水硫酸盐的硫同位素的研究判定了采矿废

水、蒸发岩和农业肥料的贡献比例。除了传统针对硫酸盐硫同位素开展的研究外，近年来，其他形态的硫化物及其同位素测定逐渐开始应用于污染物示踪，例如郭庆军等在分析土壤硫来源和迁移转化过程中，测定了土壤可溶性硫酸盐、黄铁矿硫和有机硫的同位素组成，更全面地解析了土壤中不同形态硫的来源。

除了单一体系研究外，硫同位素还可以与其他同位素体系联用开展污染物来源示踪。任坤等分析了地下河流硫和氧同位素，解析了酸性矿坑水、硫化物、蒸发岩和雨水对河水硫酸盐的贡献。除了同位素的联用外，硫同位素还可以与金属同位素联用。例如，Kim 等测定了土壤、矿石和地表水中铜、锌、铅和硫同位素组成，综合多元同位素体系，明确了污染物传输过程中发生的硫酸盐还原过程和硫化矿物沉淀过程，进而判定矿石和受污染水体对河水金属和硫酸盐的贡献比。

### 3) 氯同位素

氯同位素研究目前处于方法开发和分馏机制研究时期。国际上最前沿的氯同位素测定方法是 GC-MC-ICP-MS 联用。Horst 等将卤代烃有机物样品通过 GC 分离之后，通过加热连接装置进入 MC-ICP-MS，在高温等离子体中离子化，然后测定氯同位素比值。氯同位素的分馏机制也同其他许多同位素一样可大体分为平衡分馏和动力学分馏，平衡分馏主要包括由与氯结合的金属阳离子的价态高低或氯自身价态的高低决定的分馏，动力学分馏则包括扩散和离子淋滤等过程。此外，氯代污染物的生物降解是一个由于键的裂解而导致同位素分馏的过程。氯代烃在降解过程引起的同位素分馏效应通常可以用瑞利分馏方程来描述，降解是土壤和地下水污染物同位素分馏的主要原因，会导致母体化合物富集重同位素和子化合物富集轻同位素，因为较重的同位素比较轻的降解得更慢，所以重同位素随着时间的推移在残留污染物中累积。

氯同位素通常与碳同位素联用构成二元同位素体系，该技术越来越多的被用于分析有机污染物的研究中。在反应过程中，碳氯同位素的变化通常在双元素同位素图中产生线性趋势。双元素同位素斜率反映了两种元素的同位素效应，因此，对于涉及不同元素的不同键的不同转化机制，可能会有不同的斜率。因此，可以利用污染物的碳氯同位素值直接判断土壤有机污染物的降解程度。例如 Palau 等通过测定碳氯双同位素图区分 1,2-DCA 的两种不同的有氧降解途径。在无氧降解过程中，1,2-DCA 由于两个 C-Cl 键被裂解表现出明显的氯同位素效应。Rosell 等发现这种二氯消除途径也出现在 1,1,2-TCA 向 VC 的厌氧降解过程中。

## (2) 金属同位素在污染源解析中的应用

近年来,同位素技术已成为环境中重金属污染溯源的重要方法之一,可精准解析污染物来源及其贡献比例。Cloquet 等通过对法国北部铅-锌冶炼厂附近受污染的土壤样品、工业灰尘以及废渣中镉同位素组成的系统研究发现,表层土壤中的镉主要有三个污染源(工业灰尘、工业废渣及农业面源),并且利用镉同位素定量计算了各污染源的相对贡献比例。针对伊比利亚海湾和中国东海沉积物铅同位素的分析研究均表明,现代样品中铅的浓度和  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的比值均呈现高值,说明了人类活动造成的铅的贡献源的改变以及贡献比例的增加。根据多同位素体系及端元混合模型,定量识别出塞纳河沉积物中 70%铅来自城市源,而 30%是自然源的贡献。由于快速的城市化及工业的发展,导致闽江河口沉积物中人为铅的贡献由 1950 年的 6%升高至 2010 年的 24%。李平等人对我国典型汞排放地区土壤污染进行了源解析,发现汞矿开采、有色金属冶炼和金矿采炼等人类活动均会造成土壤污染,而燃煤电厂的影响则相对较小。Thapalia 等人运用锌和铜稳定同位素确定了美国华盛顿宾州湖沉积物中重金属污染的来源,结果表明,自从 20 世纪 80 年代冶炼厂关闭后,锌和铜的城市污染源成为该地区的主要污染源,旧轮胎则是锌的一个潜在污染来源。

这些应用表明,对于复杂的环境污染情形,同位素技术能够准确识别污染物的来源,包括工业原料(如矿石、煤、石油等)、工业废物(如工业污水、煅烧废渣、废气、淤泥等)和生活排放(如农药、化肥、交通、建筑、电子垃圾、生活污水等),并定量计算出各来源对于环境样品中污染物的贡献比例。

## (3) 典型污染源的金属同位素特征

### 1) 铜同位素

工业生产过程中会向环境中释放大量的铜,冶炼厂污泥具有非常偏正的  $\delta^{65}\text{Cu}$  (+0.81‰~+1.81‰),炉渣、固体废弃物和飞灰  $\delta^{65}\text{Cu}$  与土壤接近,分别为+0.05‰、+0.16‰和+0.11‰。欧洲中部城市燃煤  $\delta^{65}\text{Cu}$  范围为-1.35‰~-0.35‰,电厂和焚化炉  $\delta^{65}\text{Cu}$  范围为-3.64‰~-1.81‰。冶炼厂炉渣和烟囱中  $\delta^{65}\text{Cu}$  整体具有偏负特征(-1.70‰~+0.26‰)。精炼后铜产品也具有偏负的  $\delta^{65}\text{Cu}$  (-0.75‰~-0.45‰)。动物养殖的饲料中常添加有大量的铜以达到促生长抑菌效果,法国污染土壤地区猪粪中  $\delta^{65}\text{Cu}$  特征值在+0.12‰~+0.52‰。在地中海大量种植葡萄地区,波尔多液常被用来保护葡萄树免受真菌侵害,杀菌剂波尔多液主要成分为硫

酸铜，在果树种植中广泛使用，波尔多液及其他铜杀菌剂中  $\delta^{65}\text{Cu}$  范围为  $-0.49\text{‰} \sim +0.91\text{‰}$ 。在城市生活中，汽车刹车片、轮胎、道路设施和水泥等均会向土壤、水体、大气中释放铜。磨损的刹车片和轮胎中  $\delta^{65}\text{Cu}$  范围分别为  $+0.28\text{‰} \sim +0.63\text{‰}$  和  $+0.17\text{‰} \sim +0.28\text{‰}$ ，路面设施中井盖和道路油漆  $\delta^{65}\text{Cu}$  范围分别为  $-0.12\text{‰} \sim +0.55\text{‰}$  和  $+0.03\text{‰} \sim +0.46\text{‰}$ ，道路灰尘  $\delta^{65}\text{Cu}$  变化范围为  $-0.28\text{‰} \sim +0.59\text{‰}$ ，建筑行业大量使用水泥  $\delta^{65}\text{Cu}$  范围在  $+0.10\text{‰} \sim +0.61\text{‰}$ 。

## 2) 锌同位素

硫化矿石  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.05\text{‰} \sim 0.26\text{‰}$ ，平均值为  $0.16\text{‰}$ ；非硫化矿石  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.05\text{‰} \sim 0.48\text{‰}$ ，平均值为  $0.28\text{‰}$ ；黄铜矿  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $-0.09\text{‰} \sim 0.19\text{‰}$ ，平均值为  $0.14\text{‰}$ ；工业废水  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.10\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$ ，平均值为  $0.13\text{‰}$ ；采矿贡献  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.18\text{‰} \sim 0.28\text{‰}$ ，平均值为  $0.23\text{‰}$ ；锌渣  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.51\text{‰} \sim 0.78\text{‰}$ ，平均值为  $0.61\text{‰}$ ；炉渣和渣废水  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.51\text{‰} \sim 1.18\text{‰}$ ，平均值为  $0.69\text{‰}$ ；锌冶炼厂颗粒物  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $-0.38\text{‰} \sim 0.05\text{‰}$ ，平均值为  $-0.07\text{‰}$ ；常见锌  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.15\text{‰} \sim 0.22\text{‰}$ ，平均值为  $0.19\text{‰}$ ；锌屋顶径流  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $-0.10\text{‰} \sim -0.02\text{‰}$ ，平均值为  $-0.07\text{‰}$ ；燃烧颗粒物  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.12\text{‰} \sim 1.20\text{‰}$ ，平均值为  $0.57\text{‰}$ ；道路交通非废气排放  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.11\text{‰} \sim 0.21\text{‰}$ ，平均值为  $0.15\text{‰}$ ；轮胎  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.08\text{‰} \sim 0.21\text{‰}$ ，平均值为  $0.13\text{‰}$ ；有机肥料  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.21\text{‰} \sim 0.31\text{‰}$ ，平均值为  $0.24\text{‰}$ ；城市污水处理厂出水  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为  $0.06\text{‰} \sim 0.08\text{‰}$ ，平均值为  $0.07\text{‰}$ 。

## 3) 铬同位素

工业铬原料，如重铬酸钾  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， $\delta^{53}\text{Cr}$  值接近  $0\text{‰}$ ，约为  $+0.56\text{‰} \sim +0.60\text{‰}$ ，这类原料是电镀、皮革鞣制等工业的基础化学品，其同位素组成在工业生产过程中基本保持不变。电镀槽液中的  $\text{Cr}(\text{VI})$  未进入自然环境前， $\delta^{53}\text{Cr}$  值也接近  $0\text{‰}$ ，与工业原料一致。电镀废水中的铬通常以  $\text{Cr}(\text{VI})$  形式存在，毒性强且迁移性高。受污染地下水 ( $\text{Cr}(\text{VI})$  污染)， $\delta^{53}\text{Cr}$  值通常显著偏正，范围较广 ( $+0.84\text{‰} \sim +4.0\text{‰}$ )，具体取决于污染源类型和还原程度。

## 4) 镉同位素

在自然界中，镉通常与闪锌矿、黄铁矿和方铅矿等含硫矿物伴生。前人研究表明，除了一个来自云南会泽矿床的方铅矿样品具有极轻的镉同位素比值外 ( $\delta^{114/110}\text{Cd} = -1.64\text{‰}$ )，其余含硫矿物的镉同位素比值  $\delta^{114/110}\text{Cd}$  在  $-0.71\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$ 。

之间，铅锌冶炼厂所用矿石原料的镉同位素比值变化相对较小， $\delta^{114/110}\text{Cd}$  值在  $-0.18\text{‰}\sim 0.13\text{‰}$ 。闪锌矿、方铅矿、煤及颜料的镉同位素比值分别为  $0.02\text{‰}\sim 0.1\text{‰}$ 、 $0.13\text{‰}$ 、 $-0.23\text{‰}$ 和 $-0.01\text{‰}$ ，而产物冶炼厂炉渣及灰尘、燃煤发电厂炉渣及灰尘和玻璃制造废弃物的镉同位素信号分别为  $0.15\text{‰}\sim 0.51\text{‰}$ 、 $-0.32\text{‰}\sim 0.44\text{‰}$ 、 $5.86\text{‰}$ 、 $-0.86\text{‰}$ 和  $-0.30\text{‰}\sim 0.21\text{‰}$ ，表明高温工业过程会导致明显的镉同位素分馏，并且不同的工艺流程所产生的分馏方向和程度明显不同。对于农业土壤来说，肥料和污泥的使用也是镉的潜在人为源。系列研究表明，磷肥、鸡粪肥、牛粪肥和污泥的镉同位素组成分别为  $-0.17\text{‰}\sim 0.25\text{‰}$ 、 $-0.09\text{‰}\sim 0.11\text{‰}$ 、 $0.35\text{‰}\sim 0.38\text{‰}$ 和 $-0.07\text{‰}$ 。

#### 5) 汞同位素

汞矿及热液矿石 $\delta^{202}\text{Hg}$  范围为 $-1.33\text{‰}\sim 0.00\text{‰}$ ，例如辰砂多数集中在 $-0.88\text{‰}\pm 0.44\text{‰}$ ，热液矿石多数集中在 $-0.67\text{‰}\pm 0.81\text{‰}$ ， $\Delta^{199}\text{Hg}$  普遍 $<0.20\text{‰}$ ，无明显非质量分馏。工业苯汞如农药、防腐剂 $\delta^{202}\text{Hg}$  范围为 $-0.50\text{‰}\sim -0.20\text{‰}$ ， $\Delta^{199}\text{Hg}$  范围为 $-0.10\text{‰}\sim -0.05\text{‰}$ 。液态元素汞 $\delta^{202}\text{Hg}$  范围为 $-2.10\text{‰}\sim 0.60\text{‰}$ ，变化较大， $\Delta^{199}\text{Hg}$  范围为 $-0.19\text{‰}\sim 0.03\text{‰}$ 。全球最大的人为 Hg 排放源是煤的燃烧。全球范围内煤的  $\delta^{202}\text{Hg}$  的变化范围非常大为 $-4.00\text{‰}\sim 0.91\text{‰}$ ， $\Delta^{199}\text{Hg}$  变化范围较小为 $-0.60\text{‰}\sim 0.34\text{‰}$ 。

#### 6) 铅同位素

柴油  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.1~1.183，平均值为 1.144； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为 2.0523~2.2056，平均值为 2.1051。灰尘  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.108~1.1715，平均值为 1.1525； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为 2.0985~2.161，平均值为 2.1209。煤  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.0938~1.231，平均值为 1.1714； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为 2.064~2.1769，平均值为 2.1048。煤飞灰  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.1419~ 1.23，平均值为 1.1728； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为 2.064~2.1706，平均值为 2.1136。汽车尾气  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.1099~1.1976，平均值为 1.1539； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为 2.0533~2.194，平均值为 2.1156。铅锌矿  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.1682~1.1826，平均值为 1.1761； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为 2.1005~2.1162，平均值为 2.1068。黄铁矿  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  平均值为 1.1605； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  平均值为 2.1144。肥料  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.153~1.177，平均值为 1.162； $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为

2.079~2.11, 平均值为 2.097。冶炼废料  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值范围为 1.158~1.162, 平均值为 1.1598;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值范围为 2.137~2.149, 平均值为 2.1455。

#### (4) 金属同位素在污染过程解析中的应用

Kim 等人针对坑道渗漏下游土壤样品铜同位素的研究发现, 该地区  $\delta^{65}\text{Cu}$  值明显高于其他地区, 这表明渗漏的铜在迁移过程中发生了氧化溶解, 产生了偏正的铜同位素分馏,  $\delta^{65}\text{Cu}$  升高, 而通过矿渣排放至土壤中的铜同位素  $\delta^{65}\text{Cu}$  偏低。因此,  $\delta^{65}\text{Cu}$  可以区分硫化物(尾矿)和水(渗漏)等不同的污染路径。土壤中  $\delta^{66}\text{Zn}$  和  $\delta^{34}\text{S}$  的降低还证实了硫酸盐还原后硫化物的沉淀。矿区地下水中相对较高的  $\delta^{66}\text{Zn}$  示踪了硫化物沉淀过程, 而较高的  $\delta^{114}\text{Cd}$  值表明镉在地下水中发生了吸附和/或硫化物沉淀, 这是由于硫化物沉淀过程中锌和镉同位素具有偏正的分馏系数, 而吸附过程中锌和镉同位素分别具有偏负和偏正的分馏系数。该研究结果表明, 使用地下水中的锌和镉同位素可以有效区分地下水中硫酸盐还原产生的吸附和硫化物沉淀过程。

目前, 同位素已经用于示踪污染物在环境中的矿物吸附解吸、沉淀溶解、有机物络合、风化淋滤、蒸发冷凝、氧化还原、生物吸收和降解等重要过程。在排除了迁移转化过程对环境样品同位素组成造成的潜在干扰后, 可以利用污染源、传输载体介质与样品同位素组成之间的梯度性变化, 精确地判定污染物的迁移路径。

#### (5) 金属同位素技术的综合应用情况

镉、铅、汞、锌和铜等重金属同位素体系已广泛应用于土壤、水体和大气等不同环境介质中污染物的溯源。然而, 单一同位素在来源解析中的应用可能受到不同污染来源重金属同位素组成没有显著差异, 或不同来源的同位素组成重叠的影响, 从而导致源解析结果的可靠性降低。当使用单一同位素进行污染来源识别时, 往往只能解析出部分人为来源, 可能忽略其他潜在来源。此外, 不同迁移转化过程产生的分馏方向可能相同, 不同元素的稳定同位素对于同一迁移转化过程的灵敏度有着较大的差别, 因而对于迁移转化过程的解释也有较大的差异, 甚至自相矛盾。多元同位素联用可以很大程度上弥补单一同位素应用范围较窄、解析结果较粗糙的缺陷, 利用多个同位素分馏特征共同指示同一过程, 可以更严密、客观地进行污染过程示踪。

采用多元同位素体系可以更加全面地解析污染物来源,精准判定环境损害因果关系。通过不同元素同位素的互补,可以更全面地了解重金属污染源,更细致地刻画污染过程。Bigalka 等人通过联用 $\delta^{65}\text{Cu}$  和 $\delta^{66}\text{Zn}$  对斯洛伐克一个铜冶炼厂附近土壤样品及冶炼厂废物进行研究,结果发现不同介质中的锌同位素差异明显,这有可能是由于锌在蒸发过程中发生动力学分馏而造成土壤中的冶炼锌和自然锌分离。研究结果还表明, $\delta^{65}\text{Cu}$  和 $\delta^{66}\text{Zn}$  联用可示踪污染土壤中重金属的纵向迁移和生物地球化学行为。因此,铜、锌同位素联用可以解析不同重金属在环境中不同的迁移转化过程,明确其污染源。Guillevic 等人利用铅、锑同位素确定人为污染(铅同位素)以及当地矿石与矿渣(锑同位素)对土壤重金属污染的贡献。矿渣和烟囱残渣具有类似的高 $\delta^{123}\text{Sb}$  特征,而矿石则显示出较低的 $\delta^{123}\text{Sb}$  特征,这表明锑可用于区分废料和矿石对环境污染的贡献。单独的锑同位素不能明确土壤人为污染的程度,必须与铅同位素耦合。铅同位素可根据污染源和背景区明显不同的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值定量评估该地区土壤人为污染的程度。越来越多的研究表明,同位素示踪技术的联用已成为今后重金属污染溯源研究的一个重要趋势,综合利用不同示踪元素有可能全面地了解污染源,这无疑可以为重金属污染防治提供更强有力的科学依据。

金属同位素技术与受体模型联用可以对重金属污染开展快速且精准的源解析。受体模型主要依赖质量平衡原理,可以通过分析受体点的浓度特征,快速识别不同污染源的贡献,通常结合数学模型,如 CMB 和 PMF,来估算各污染源对环境样品的影响。根据受体模型初步筛选出的污染源,采集污染源样品并进行同位素分析,结合环境样品和污染源同位素可精准计算各污染源的贡献比例,作为环境损害因果关系判定的依据。二者联合使用可以大大增加因果关系判定工作的效率,加快污染源的识别过程,精准解析污染源的贡献比例。

根据不同的评估需求,可以选择不同元素间的同位素联用或是将金属同位素技术与基于浓度的受体模型技术联用。当污染源情况复杂,单一同位素无法区分不同的污染源时,可以联用多元同位素体系,提供更高维度的污染源特征信息,以划分出不同的污染源同位素特征(表 1)。而金属同位素技术和受体模型技术联用则是为了更方便快捷地对污染情况进行刻画,为因果关系判定提供依据。

表 1 单一和多元同位素体系在因果关系判定中的适用情形及优缺点

类型	主要元素	适用情形	优点	缺点
单一同位素	镉、铅、铜和锌等	仅存在单一污染源，污染过程简单的情况	方便快捷精准识别污染源并判定其贡献比例	维度少，不同污染源同位素组成可能重叠或没有显著差异，不同迁移转化过程产生的分馏方向可能相同等
多元同位素体系	汞（质量分馏和非质量分馏）	存在多个污染源，污染过程复杂的情况	可以提供多个维度的信息，更加细致地刻画不同污染源之间的差异，明确不同污染过程对各污染物的影响	数据量需求大，数据分析复杂，周期长

## (6) 小结

同位素在区域性污染溯源、面源污染成因解析、污染物降解、海洋溢油来源分析等方面应用较多。金属同位素在场地尺度污染溯源中已有较好的应用，能够广泛应用于环境损害因果关系判定污染溯源。

### 4.3 同位素分析测试及结果表征方法和标准

#### (1) 同位素分析测试方法和标准

##### 1) 同位素分析测试方法和标准

原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会于 2010 年发布了《地质样品有机地球化学分析方法 第 2 部分：有机质稳定碳同位素测定 同位素质谱法》（GB/T 18340.2-2010），规定了原油中碳同位素的分析检测方法。自然资源部于 2024 年发布了《地质样品同位素分析方法 第 1 部分：总则和一般规定》（DZ/T 0184.1-2024）等 37 项行业标准，其中涉及碳、氧等同位素的共有 15 项，规定了矿物、碳酸盐岩、地表水、地下水、大气降水等地质样品中碳、氧等同位素的分析检测方法。国家能源局于 2019 年发布了《有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法》（SY/T 5238-2019），规定了石油、天然气、碳酸盐岩等样品中碳、氧同位素的分析检测方法（表 2）。

表 2 同位素分析检测标准

序号	同位素	标准名称	标准号	发布日期	发布单位	分析仪器	适用样品
1	碳	地质样品有机地球化学分析方法 第 2 部分: 有机质稳定碳同位素测定 同位素质谱法	GB/T 18340.2-2010	2010-11-9	原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会	稳定同位素比值质谱仪	原油
2	碳	地质样品同位素分析方法 第 10 部分: 地质样品 碳-14 年龄测定 液闪能谱法	DZ/T 0184.10-2024	2024-8-2	中华人民共和国自然资源部	液闪能谱仪	地质样品
3	氧	地质样品同位素分析方法 第 23 部分: 硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定 五氟化溴法	DZ/T 0184.23-2024			气体同位素质谱仪	矿物
4	氧	地质样品同位素分析方法 第 24 部分: 水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法	DZ/T 0184.24-2024			气体同位素质谱仪	矿物
5	氧	地质样品同位素分析方法 第 25 部分: 天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法	DZ/T 0184.25-2024			气体质谱仪	地下水、地表水、大气降水
6	氧	地质样品同位素分析方法 第 26 部分: 水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法	DZ/T 0184.26-2024			气体稳定同位素比值质谱仪	地下水、地表水、大气降水
7	碳、氧	地质样品同位素分析方法 第 27 部分: 碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法	DZ/T 0184.27-2024			气体稳定同位素比值质谱仪	矿物和碳酸盐岩
8	碳、氧	地质样品同位素分析方法 第 28 部分: 碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法	DZ/T 0184.28-2024			气体质谱仪	矿物和碳酸盐岩
9	碳、氧	地质样品同位素分析方法 第 29 部分: 微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法	DZ/T 0184.29-2024			气体同位素质谱仪	矿物和碳酸盐岩
10	碳	地质样品同位素分析方法 第 30 部分: 水	DZ/T			气体同位素质谱仪	地下水和地表

序号	同位素	标准名称	标准号	发布日期	发布单位	分析仪器	适用样品
		中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法	0184.30-2024			谱仪	水
11	碳	地质样品同位素分析方法 第 31 部分:水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法	DZ/T 0184.31-2024			气体稳定同位素比值质谱仪	地下水、地表水、海水
12	碳	地质样品同位素分析方法 第 32 部分:水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法	DZ/T 0184.32-2024			气体同位素质谱仪	地表水
13	碳	地质样品同位素分析方法 第 33 部分:天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法	DZ/T 0184.33-2024			气体同位素质谱仪	天然气
14	碳、氧	有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法	SY/T 5238-2019	2019-11-4	国家能源局	气体稳定同位素质谱仪	石油、天然气、碳酸盐岩

## 2) 金属同位素分析测试方法和标准

已发布的金属同位素分析测试相关标准包括《水中锌铅同位素丰度比的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法》(GB/T 31231)、《同位素组成质谱分析方法 通则》(GB/T 37847)等国家标准,以及《土壤和沉积物 铅稳定同位素比值的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法》、(T/GDSES 14)《土壤和沉积物 铊稳定同位素比值的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法》(T/GDSES 15)等。其中 GB/T 31231 主要适用于经过化学提纯后转化为硝酸水溶液的锌、铅天然同位素丰度样品的测定,不包括样品制备、试样制备、分离纯化等步骤。GB/T 37847 主要适用于热电离质谱仪(TIMS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、气体稳定同位素比质谱仪(GSIRMS)类型仪器测量同位素组成,目前常用的为多接收电感耦合等离子体质谱仪,因此无法直接参考 GB/T 37847。T/GDSES 14 和 T/GDSES 15 可以作为土壤和沉积物中铅和铊同位素测定的参考。

金属同位素测试分析方法的质量保证与质量控制要求包括:①建立低空白、高回收率的前处理分离纯化方法。确保空白值不影响测试结果,目标元素回收率满足分析需求,并将其从样品基质中有效分离纯化,以最大限度减少基质效应对同位素分析的干扰。②控制平行样品重复测试的相对偏差。通过内标法、样品-标准品交叉法或双稀释剂法等方法校正仪器分馏效应,确保分析精密度符合要求。③使用国内外公认的标准参考物质计算同位素组成。通过使用标准参考物质确保同位素数据具有可比性。④监控已知同位素组成的标准物质的测定值。在样品分析序列中穿插分析标准物质,其测定值应处于已报道值的允差范围内。

不同金属同位素的分析测试方法研究进展情况如下:

### a) 汞同位素分析测试方法

目前涉及汞稳定同位素测定方法的标准有 1 个团体标准,标准名称为《天然气 汞同位素的测定 多接受电感耦合等 离子体质谱法》(标准号: T/GRM 047-2022),由中关村绿色矿山产业联盟于 2022 年 3 月 31 日发布,用于天然气中汞同位素的分析测定。

经调研,测定汞同位素的样品制备方法包括热解法、消解法和共沉淀法等。其中,双阶段管式炉热解法通过加热样品,捕集释放出的  $Hg^0$ ,将 Hg 从固体样品中分离,避免了样品基质的干扰,尤其在土壤和沉积物等高有机质含量的样品处理中展现出优势,极大程度增加了前处理和分析测试的稳定性,回收率稳定至

99±6% (2SD, n=90), 流程空白小于 0.21 ng, 远低于测试所需 30 ng, 保障了汞同位素的测试精度, 对于国内外土壤标准物质的汞同位素分析误差 2SD 可达 0.07%, 与其他前处理方法如消解法和共沉淀法的分析精度相同。目前此方法已被中科院地球化学研究所和天津大学等单位广泛应用于土壤、沉积物、沉积岩和大气颗粒物等样品汞同位素的分析测试。目前国内外汞同位素比值均采用多接收电感耦合等离子体质谱仪进行测定。其原理是利用氢化物发生装置分离出样品溶液中的汞, 通过载气将生成的气态单质汞输送至多接收电感耦合等离子体质谱仪, 同时接收  $^{198}\text{Hg}$ 、 $^{199}\text{Hg}$ 、 $^{200}\text{Hg}$ 、 $^{201}\text{Hg}$ 、 $^{202}\text{Hg}$  和  $^{204}\text{Hg}$  离子信号。

国内外研究中均采用 Tl 内标法和标准-样品-标准间插法校正仪器质量歧视效应。Tl 内标法指通过监测与汞质量数相近的铊同位素  $^{203}\text{Tl}$  和  $^{205}\text{Tl}$ , 利用已知铊同位素真实比值计算仪器分馏因子, 进而校正汞同位素的质量歧视效应。标准-样品-标准间插法是交替分析样品与标准物质, 通过相邻标准测量值校正样品的测量值。

#### b) 锌同位素分析测试方法

通过查询, 目前涉及锌稳定同位素测定方法的标准主要有 3 个, 其中国外 1 个, 由英国标准学会发布。国内发布 2 个, 包括 1 个国标, 1 个行业标准。具体如下表 3 所示。

表 3 国内外锌同位素测定标准方法情况对比

序号	标准名称	标准号	发布单位	样品制备/前处理和净化/纯化	质量保证和质量控制	分析仪器	发布日期	适用样品类型
1	锌同位素比值和含锌量测量双稀释质谱法	EJ/T 842-1994	中国核工业总公司	试样制备：酸溶解稀释； 分离纯化：涂样与焙烧。	/	热电离质谱计	1994-12-1	水样
2	水中锌、铅同位素丰度比的测定多接收电感耦合等离子体质谱法	GB/T 31231-2014	原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会	试样制备：样品为水溶液样品或经化学处理后转化为水溶液。	平行试验：对同一样品进行6次平行试验测定； 精密度：按照GB/T6379.1和GB/T6379.2规定确定。	MC-ICP-MS	2014-9-30	水样
3	Measurement of liquid flow in open channels - Dilution methods - Methods of measurement using chemical tracers	BS 3680-2C-1993	英国标准学会	/	/	ICP-MS	1993-5-15	液体

试样制备时国内外均以密闭酸消解为主流方法，采用强效混合酸（如  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$  或  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）来高效分解硅酸盐和有机质等复杂基体。分离纯化旨在将锌从大量基体元素（Fe、Al、Ca）和同质异位素干扰元素（ $^{64}\text{Ni}^+$  干扰  $^{64}\text{Zn}^+$ ）中高效分离。阴离子交换色谱法是国内外当前土壤和沉积物锌同位素分离纯化的主要方法。锌同位素比值分析主要采用多接收电感耦合等离子体质谱仪，其原理是将溶液样品电离后，同时接收 Zn 离子信号。

锌同位素比值分析的核心同样在于严格的质量歧视校正。国内外研究中均主要采用内标法和标准-样品-标准间插法校正仪器质量歧视效应。

#### c) 铜同位素分析测试方法

关于土壤和沉积物样品中铜同位素的测定，国内外均没有标准方法。但是，在科学研究中土壤和沉积物中铜同位素的测试方法已经较为成熟。国内外针对铜同位素分析测试的核心流程基本一致，都建立在高效的化学分离和高精度的 MC-ICP-MS 分析之上。

首先，进行试样制备，核心目标是彻底消解样品、释放全部铜，并最大程度降低污染。国内外均以密闭酸消解为主流方法，采用强效混合酸（如  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$  或  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）来高效分解硅酸盐和有机质等复杂基体。分离纯化旨在将铜从大量基体元素（Na、K、Ca、Mg、Fe、Al）和关键干扰元素（尤其是 Zn，因其  $^{64}\text{Zn}^+$  干扰  $^{64}\text{Ni}^+$ ，且需要极高 Cu/Zn 比  $>10^4$ ）中高效分离。阴离子交换色谱法是国内外当前土壤和沉积物铜同位素分离纯化的主要方法，国内外均以此为主流。铜同位素比值分析主要采用多接收电感耦合等离子体质谱仪。其原理是将溶液样品电离后，同时接收  $^{63}\text{Cu}$  和  $^{65}\text{Cu}$  离子信号。

对于铜同位素测定，国内外研究中也主要采用内标法和标准-样品-标准间插法校正仪器质量歧视效应。

#### d) 铅同位素分析测试方法

涉及铅同位素测定方法的标准主要有 8 个，其中国外 1 个，由美国给水工程协会发布；国内发布 7 个，包括 2 个国标、4 个行业标准和 1 个团体标准。具体见下表 4 所示。

表 4 国内外现有铅同位素测定标准方法情况对比

序号	标准名称	标准号	发布单位	样品制备/ 前处理和净 化/纯化	质量保证 和质量控 制	分析仪器	发布日期	适用 样品 类型
1	Determination of Stable Lead Isotopes in Sequentially Obtained Tap Water Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	AWWA ACE94169	美国给水工程协会 (US-AWWA)	/	/	ICP-MS	1994-1-1	水样
2	水中锌、铅同位素丰度比的测定多接收电感耦合等离子体质谱法	GB/T 31231-2014	原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国 国家标准化管理委员会	试样制备： 样品为水溶 液样品或经 化学处理后 转化为水溶 液。	平行试 验：对同 一样品进 行6次平 行试验测 定； 精密密度： 按照 GB/T637 9.1和 GB/T637 9.2规定 确定。	MC-ICP-MS	2014-9-30	水样
3	岩石中铅、铀、钍同位素测定方法	GB/T 17672-1999	国家质量技术监督局	分离纯化： 离子色谱。	/	TIMS	1999-2-10	岩石
4	地质样品同位素分析方法 第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法	DZ/T 0184.15-2024	中华人民共和国自然资源 部	试样制备： 酸消解； 分离纯化： 离子色谱。	空白：符 合 DZ/T013 0.8要求。	TIMS	2024-8-2	矿 物、 岩石

序号	标准名称	标准号	发布单位	样品制备/ 前处理和净 化/纯化	质量保证 和质量控 制	分析仪器	发布日期	适用 样品 类型
					相对标准 偏差和准 确度：满 足DZIT 0130.8相 关要求。			
5	地质样品同位素分析方法 第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法	DZ/T 0184.2-2024	中华人民共和国自然资源部	试样制备： 酸消解； 分离纯化： 离子色谱。	净化度： 实验室及 净化工作 台内净化 度； 过程空 白：不高 于5* 10 <sup>-10</sup> ； 准确度： 用标准物 质进行检 查测定。	TIMS	2024-8-2	单矿 物
6	含铀岩石中铅同位素发射光谱测定	EJ/T 860-1994	核工业	/	/	/	1994-7-18	岩石
7	锆石铀-铅同位素地质年龄测定	EJ/T 756-1993	核工业	试样制备： 酸消解； 分离纯化： 离子色谱。	/	/	1993-4-14	单矿 物

序号	标准名称	标准号	发布单位	样品制备/ 前处理和净 化/纯化	质量保证 和质量控 制	分析仪器	发布日期	适用 样品 类型
8	土壤和沉积物 铅稳定同位素比值的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法	T GDSES 14— 2024	广东省环境科学学会	试样制备： 酸消解。 分离纯化： 离子色谱。	空白样 品：空白 样品绝对 含量低于 该批次最 低浓度的 1%； 平行样 品：每批 样品测试 不少于总 数10%的 平行样 品。	MC-ICP-MS	2024-7-31	土壤 和沉 积物

关于试样制备，国内外均以密闭酸消解为主流方法，采用强效混合酸（如  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$  或  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）来高效分解硅酸盐和有机质等复杂基体。目前国外使用的铅同位素分离富集方法有两类：一类是使用特效树脂分离法，另一类是利用阴离子交换树脂分离法。特效树脂法树脂价格较为昂贵，而且树脂基本不重复使用。阴离子交换树脂法操作简单，本底低，应用较为广泛。早期通常用电感耦合等离子体质谱仪测试铅同位素比值，随着对样品精度要求的提高，目前主要采用多接收电感耦合等离子体质谱仪。

在仪器测量过程中，国内外主要采用国内外研究中均主要采用内标法和标准-样品-标准间插法校正仪器质量歧视效应。元素内标法就是在待测 Pb 溶液中加入 Tl 元素，通过监控 Tl 的同位素仪器质量分馏来校正 Pb 同位素的质量分馏。由于自然界中铊只有两种同位素  $^{203}\text{Tl}$  和  $^{205}\text{Tl}$ ，而且这两个同位素都是稳定同位素，并且与 Pb 的质量数接近，非常适合作为 Pb 同位素仪器校正的方法，而且校正过程更加简单，应用更广泛。

#### e) 镉同位素分析测试方法

目前国内外均没有关于土壤和沉积物样品中镉同位素测定的标准方法。但是，在科学研究中镉同位素的测试方法已经较为成熟。国内外针对镉同位素分析测试主要包括两类，一是高效的化学分离和高精度的 MC-ICP-MS 分析，广泛应用于土壤和沉积物等环境样品，二是 TIMS 分析，主要适用于地质样品。对于第一类方法，样品经高温密闭消解后，采用 AG-MP-1M 阴离子树脂对镉进行选择分离纯化，并利用二次纯化技术针对性处理含有 Sn 等干扰元素的样品，显著提升低含量样品的信噪比。该方法在土壤、沉积物等高有机质和高盐基质样品中表现出卓越稳定性，回收率达 95%~105%，流程空白  $\leq 0.05 \text{ ng}$ ，远低于测试所需量 ( $>150 \text{ ng}$ )。通过 BAM I012 镉标样持续监控 ( $\delta^{114/110}\text{Cd} = -1.32\% \pm 0.06\%$ , 2SD,  $n=74$ )，与国际文献值一致。NIST SRM 2709a 土壤标样测试结果为  $\delta^{114/110}\text{Cd} = -0.23\% \pm 0.01\%$  (2SD,  $n=3$ )，吻合文献报道值 ( $-0.22\% \pm 0.05\%$ )。目前此方法已被天津大学等单位应用于土壤样品镉同位素的分析测试。采用多接收电感耦合等离子体质谱仪进行测定，其原理是将溶液样品电离后，同时接收  $^{108}\text{Cd}$ 、 $^{110}\text{Cd}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{112}\text{Cd}$ 、 $^{113}\text{Cd}$  和  $^{114}\text{Cd}$  离子信号。

国内外研究中采用双稀释剂法和标准-样品-标准间插法校正仪器质量歧视效应。双稀释剂法是在样品消解前加入两种同位素  $^{111}\text{Cd}$  和  $^{113}\text{Cd}$  作为双稀释剂来

校正仪器的质量歧视效应。标准-样品-标准间插法是交替分析样品与标准物质，通过相邻标准测量值校正样品的测量值。

#### f) 铬同位素分析测试方法

目前国内外均没有关于土壤和沉积物样品中铬同位素测定的标准方法。但是，在科学研究中土壤和沉积物中铬同位素的测试方法已经较为成熟。国内外针对铬同位素分析测试的核心流程基本一致，都建立在高效的化学分离和高精度的 MC-ICP-MS 分析之上。

用于铬同位素分析测试的试样制备均以密闭酸消解为主流方法，采用强效混合酸（ $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）来高效分解硅酸盐和有机质等复杂基体。消解液加入  $^{50}\text{Cr}$ - $^{54}\text{Cr}$  双稀释剂后，样品溶液采用阴离子交换色谱法进行铬同位素分离纯化。国内外铬同位素比值均采用多接收电感耦合等离子体质谱仪进行测定。其原理是将溶液样品电离后，同时接收  $^{50}\text{Cr}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{53}\text{Cr}$  和  $^{54}\text{Cr}$  离子信号。

国内外研究中采用双稀释剂法和标准-样品-标准间插法校正仪器质量歧视效应。双稀释剂法（ $^{50}\text{Cr}$ - $^{54}\text{Cr}$ ）通过精准添加富集同位素、优化化学提纯流程，有效校正质谱质量歧视与流程分馏效应，显著降低高基体样品（如铁矿、土壤）的干扰，极大程度增加了前处理和分析测试的稳定性，回收率稳定至 95%~102%（2SD, n=100），流程空白小于 0.5 ng，保障了铬同位素的测试精度，对于国内外土壤标准物质的铬同位素分析误差  $2\text{SD} \leq 0.06\%$ ，与高氯酸消解法精度持平，且抗 Fe、Ti、V 干扰能力提升 80%。通常在样品消解前加入两种同位素  $^{50}\text{Cr}$  和  $^{54}\text{Cr}$  作为双稀释剂来校正仪器的质量歧视效应。双稀释剂法已被天津大学、中科院壳幔物质与环境重点实验室和中国地质大学（北京）等单位广泛应用于土壤、沉积物、沉积岩和大气颗粒物等样品铬同位素的分析测试。标准-样品-标准间插法是交替分析样品与标准物质，通过相邻标准测量值校正样品的测量值。

### （2）同位素分析测试结果表征与解读方法

同位素检测结果主要用于分析同位素组分特征，进而识别其来源，一般采用如下三种方式表征：①元素同位素原子丰度比值在样品与标准参考物质中的千分差（ $\delta$ ），即  $\delta (\text{‰}) = (\text{R 样品}/\text{R 标准}-1) \times 1000$ ，其中 R 代表两个同位素原子丰度的比值，例如  $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{114}\text{Cd}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$  等；②原子丰度比值，如铅同位素原子丰度比值  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  等；③非质量分馏，仅适用于存在非质

量分馏的元素（如汞），主要计算实验测得的同位素值与基于理论质量分馏定律计算值的偏差，用 $\Delta$ 表示，例如 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 等。

在对同位素分析结果进行解读时需要使用同位素比值和元素浓度、不同元素的同位素比值等参数绘制二维散点图，并将测得的环境样品、潜在污染源、载体、介质和环境背景等数据进行投图，根据环境样品同位素的分布情况，判定环境中污染物与潜在污染源排放的污染物是否具有同源性。当环境样品位于潜在污染源范围内，则可初步判定同源性；当环境样品位于两个或多个潜在污染源范围间，则污染物可能来自多个污染源，可通过端元混合模型计算不同源的贡献比。在判定同源性时，还可根据同位素变化趋势和不同过程的同位素分馏特征，解析其在传输过程中受到过程的影响，如吸附、解吸、光还原反应、暗还原反应等。根据传输载体介质和环境样品的同位素值随距离污染源远近的梯度性变化，判定污染物在环境中的迁移路径。

### （3）小结

地质行业针对碳、氧等同位素的分析测试制定了一系列行业标准，但这些标准主要适用于矿物、岩石、水样等样品，对于土壤、沉积物、固体废物等样品而言，没有专门适用的同位素分析测试方法和标准。同样，对于金属同位素，相关的国家标准和行业标准也主要规定了矿物、岩石、水样的检测方法，但近年来相关研究逐渐重视土壤中重金属同位素的测定方法，且有部分团标对土壤和沉积物中铅等同位素的测定方法进行了标准化。

## 4.4 因果关系判定技术方法和标准

### （1）环境损害因果关系判定技术方法

环境损害因果关系判定和污染溯源需要解决的主要问题包括环境中的污染物是否来源于潜在污染源，以及污染物如何从污染源迁移到受损害的介质中。基于此，目前环境损害因果关系判定和污染溯源研究主要针对污染同源性分析和迁移路径分析两个关键环节。

#### 1) 同源性分析

同源性分析与污染源解析相似，目前该方面的研究可主要归类为两种数学模型：一种为对象主体是污染源的扩散型模型；一种为对象主体是污染地域的受体模型。两种理论框架的侧重点不同，所使用的方法也存在差异。目前同源性分

析主要采用的方法包括特征比值法、指纹图谱法、多元统计分析法、同位素技术、化学质量平衡法等，不同方法的适用范围和优缺点见表 5。

表 5 常用的源解析方法的适用范围及优缺点

方法	适用范围	优点	缺点	应用
特征比值法	多元素的污染源同源性分析	原理简单易懂、检测费用低	必须明确污染源中两种以上元素的浓度比值，不同污染源元素浓度比值间需要存在较大差异	PAHs 的污染源识别研究
指纹图谱法	宏观判断复杂化学物质组成的稳定性	对于特定的污染组分识别精准	往往只能定向识别已建立图谱的污染物	石油类污染来源鉴别
多元统计分析法	假设来自于同一污染源的污染物之间具有相关性	不需要提前对污染源进行调查分析	具有主观性，难以区分出相似的污染源，需要大量样品，计算比较繁琐	各类污染物分析，较多用于重金属污染分析
同位素技术	具有稳定同位素的元素	灵敏度高、结论准确可靠	能识别的同位素种类有限	铅 (Pb)、镉 (Cd)、锌 (Zn)、汞 (Hg)、碳 (C)、铜 (Cu) 等
化学质量平衡法	污染源数目较多，图谱明确的污染源定量解析	可计算各类排放源对受体的贡献	应用限制条件较多：化学成分稳定且有显著差异、污染源成分谱均为线性无关等	生化性质稳定的有机物或重金属的源解析

## 2) 迁移路径分析

迁移路径分析主要用于污染过程识别分析，常用的方法有示踪技术、污染迁移模拟等。示踪技术主要分为简易连通示踪（地下水）、颗粒连通示踪（地下水）、物理示踪、化学试剂示踪和人工放射性同位素示踪等，通过示踪试验实现；污染迁移模拟主要有解析法、数值法和实验法。

简易连通示踪试验方法多用于非专业性的小型工程地下水示踪；颗粒连通示踪试验，主要用于计算地下河流速和流量；物理示踪主要有声波示踪法等，依靠声波振动或声波成像识别介质情况；化学试剂示踪法常以易溶于水的化学试剂作为示踪试剂，它可以在均匀多孔介质、岩溶管道、裂隙岩体介质等几乎所有地下系统中发挥作用，常用的有电解质示踪剂、染料示踪剂、离子或者分子示踪剂；人工放射性同位素示踪适用于小范围内的渗漏等多孔示踪，示踪剂有  $^3\text{H}$ 、 $^{51}\text{Cr}$ 、 $^{58}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{82}\text{Br}$ 、 $^{131}\text{I}$  等，示踪距离数十到数百米。

目前，土壤、地下水污染迁移模拟研究较多。例如，使用 HYDRUS 软件可以模拟变量饱和和多孔介质的水流和溶质运移过程，其提供了二维和三维有限元计算功能，可以模拟水、热和多溶质在土壤中的运移过程；使用 Visual MODFLOW 软件模拟地下水流和污染物运移情况，进行基本分析和三维可视化展示，帮助解决局部区域范围内的水质、地下水补给和水源保护问题。此外，也可通过 2D 和 3D 试验设计研究污染物的迁移模拟过程，为迁移路径分析提供依据。

## **(2) 环境损害因果关系判定技术标准**

2014 年发布的《环境损害鉴定评估推荐方法（第 II 版）》指出，污染环境行为与环境损害间的因果关系判定包括环境暴露与环境损害间的因果关系判定和环境污染物从源到受体的暴露途径的建立与验证两部分。环境暴露与环境损害间的因果关系判定应符合以下一般原则：环境暴露与环境损害间存在时间先后顺序，环境暴露与环境损害间的关联具有合理性、一致性、特异性。在掌握污染源排放状况、区域环境质量状况等基础资料的基础上，提出污染来源的假设并建立和验证暴露途径。《生态环境损害鉴定评估技术指南 总纲和关键环节 第 1 部分：总纲》（GB/T 39791.1-2020，以下简称《总纲》）中明确了因果关系分析的一般内容：分析时间顺序、分析污染物同源性、分析迁移路径合理性、分析受体暴露可能性、排除其他因素、分析受体损害可能性。

此外，相关标准规范中也提到了因果关系判定的具体方法。《总纲》中提出了因果关系判定过程中污染物同源性分析的方法，如：采样分析污染源、环境介质和生物中污染物的成分、浓度、同位素丰度等，采用稳定同位素、放射性同位素、指纹图谱、多元统计分析等技术进行分析。《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第 1 部分：土壤和地下水》（GB/T 39792.1-2020）中概括性提出了应用于土壤与地下水损害同源性分析的同位素技术方法：对于损害持续时间较长，且特征污染物为铅、镉、锌、汞等重金属或含有氯、碳、氢等元素的有机物时，可采用同位素技术，对潜在污染源和受体端土壤和地下水样品进行同位素分析，根据同位素组成和比例等信息，结合多元统计分析等方法，判断受体端和潜在污染源的同源性，确定污染源。《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第 2 部分：地表水和沉积物》（GB/T 39792.2-2020）中对于同位素技术的应用同样有类似表述：对于损害时间较长，且特征污染物为含有铅、镉、锌、汞、氯、碳、氮等元素的重金属或有机物时，可对地表水和沉积物样品进行同位素分析，根据

同位素组成和比例等信息，判断受体端和潜在污染源的同源性，确定污染源。

上述指南中虽然提出了可将同位素技术应用于环境损害因果关系分析，但对于同位素技术的应用方法、数据分析方法等内容均未进行详细阐述，需要制定专门的技术文件进行规定。

2022年生态环境部发布了《地下水污染同位素源解析技术指南（试行）》（环办土壤〔2022〕16号），规定了地下水同位素源解析的工作流程与方法，但土壤、地表水、底泥、大气等同位素源解析方法的技术规范尚未出台，缺乏同位素应用于污染源解析和环境损害因果关系判定的具体指导。

## 5 标准主要技术内容和依据

### 5.1 适用范围

本标准规定了采用金属同位素进行生态环境损害因果关系判定溯源的工作程序、方法和技术要求。

由于环境损害案件具有隐蔽性和持久性,发现受到损害时可能难以直接锁定污染来源,通常需要通过多种技术手段进行污染溯源和因果关系分析。汞、镉、铬、铜、锌、铅等重金属是环境损害案件中最为常见的一类污染物,这些污染物都具有稳定同位素,可以通过同位素分析进行污染溯源。碳、氧等同位素虽然已广泛应用于大气污染、面源污染、海洋溢油污染的溯源分析或源清单建立,但由于存在土壤、沉积物、海水等样品同位素分析测试方法不明确、标准缺失等问题,目前还不具备用于因果关系判定的条件。因此本标准目前仅纳入在土壤和地下水等环境介质中应用较为广泛的金属同位素。

综上,规定本标准适用于地表水、沉积物、土壤、地下水等环境介质中汞、镉、铬、铜、锌、铅等金属损害案件因果关系判定污染溯源的情形。

此外,本标准不仅适用于环境损害案件因果关系判定中的污染溯源,也可以作为其他环境管理需要开展污染溯源的相关工作的指导。

和总纲保持一致,本标准不适用于核与辐射所致生态环境损害因果关系判定溯源分析。

### 5.2 规范性引用文件

由于本指南需要明确土壤、地下水、地表水、沉积物等介质中样品的采集方法和保存流程,因此,引用了《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)、《土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南》(GB/T 32722)、《地下水环境监测技术规范》(HJ 164)、《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2)、《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493)、《水质 采样技术指导》(HJ 494)等相关土壤、地下水、地表水、沉积物样品采集和保存技术指南。此外,对于潜在污染源样品采集、保存与运输,参照了《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20)、《污水监测技术规范》(HJ 91.1)等技术规范。

由于采集后的样品需要进行制备,针对沉积物样品的制备,本指南还引用了《海洋监测规范 第5部分:沉积物分析》(GB 17378.5)。

土壤和沉积物试样制备方法参照了《土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 1315）；固体废物试样制备参照了《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 766）；水样的试样制备参考了《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700）；测汞的土壤和沉积物样品试样制备参考了《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 680）；测汞同位素的固体废物试样制备还参考了《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 702）；测汞同位素的水样试样制备还参考了《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597）。质量保证与质量控制部分还参考了《同位素组成质谱分析方法通则》（GB/T 37847）。

前期准备部分参考了《生态环境损害鉴定评估技术指南 总纲和关键环节 第 2 部分：损害调查》（GB/T 39791.2）；因果关系判定部分还参考了《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第 1 部分：土壤和地下水》（GB/T 39792.1）和《生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第 2 部分：地表水和沉积物》（GB/T 39792.2）。

### 5.3 术语和定义

本指南对同位素、稳定同位素、同位素丰度、同位素丰度比值、 $\delta$ 值、同位素分馏、质量分馏、非质量分馏、 $\Delta$ 值、背景区、端元等11个关键术语进行了定义。

#### （1）同位素

指质子数相同而中子数不同的同一元素的不同核素。

该定义来源于《土壤质量 土壤与生物样品中有机碳含量与碳同位素比值、全氮含量与氮同位素比值的测定 稳定同位素比值质谱法》（GB/T 42490）中“同位素”定义。

《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750）中“同位素”定义为“指具有相同原子序数但质量数不同的核素”；《同位素组成质谱分析方法通则》（GB/T 37847）中“同位素”定义指具有相同质子数、不同中子数（或不同质量数）的同一元素的不同原子。不同标准间差异不大，最终按照《土壤质量 土壤与生物样品中有机碳含量与碳同位素比值、全氮含量与氮同位素比值的测定 稳定同位素比值质谱法》（GB/T 42490）中“同位素”定义。

## (2) 稳定同位素

指某元素中不发生或极不易发生放射性衰变的同位素，即半衰期大于1015年的元素的同位素。

该定义来源于《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750-2019）中“稳定同位素”定义。

## (3) 同位素丰度

指一种元素的所有同位素中，某特定同位素的原子数占该元素的总原子数百分比。

该定义改编自《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750-2019）中“同位素丰度”定义。

《同位素组成质谱分析方法通则》（GB/T 37847-2019）中“同位素丰度”的定义为“同位素原子在该元素总原子数中所占的百分比（%）”，由于《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750-2019）中的定义更明确，因此，采用《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750-2019）中的定义作为依据。

## (4) 同位素丰度比值

指某种元素的重同位素丰度与轻同位素丰度之比包括 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ， $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ， $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ， $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ ， $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等。

该定义改编自《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750-2019）中“同位素比值”定义。

《同位素组成质谱分析方法通则》（GB/T 37847-2019）中有“同位素比”的定义，指两种同位素的摩尔数、或原子个数、或离子个数的数量比，采用《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750-2019）中“同位素比值”定义更接近标准文本中同位素丰度比值的内涵。

## (5) $\delta$ 值

指用于描述同位素丰度微小变化的量，通常以某样品同位素丰度比值与某标准物质同位素丰度比值的千分差（ $\delta\%$ ）来表示，包括 $\delta^{65}\text{Cu}$ ， $\delta^{66}\text{Zn}$ ， $\delta^{114}\text{Cd}$ ， $\delta^{202}\text{Hg}$ ， $\delta^{53}\text{Cr}$ 等。 $\delta^{65}\text{Cu}$ 表示样品 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 相对于标准样品的千分偏差， $\delta^{66}\text{Zn}$ 表示样品 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 相对于标准样品的千分偏差， $\delta^{114}\text{Cd}$ 表示样品 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 相对于标准样品

的千分偏差， $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示样品 $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 相对于标准样品的千分偏差， $\delta^{53}\text{Cr}$ 表示样品 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 相对于标准样品的千分偏差。

该定义来源于《稳定同位素应用术语及产品命名规则》（GB/T 37750-2019）中“ $\delta$ 值”定义。

#### **（6）同位素分馏**

指在物理、化学、生物等因素影响下，某元素的同位素丰度在不同物质或同一物质的不同相态中发生变化的过程。

该定义来源于《稳定同位素地球化学》（作者：郑永飞，陈江峰）中“同位素分馏”定义。

#### **（7）质量分馏**

指服从质量分馏定律的同位素分馏。

该定义改编自《稳定同位素地球化学》（作者：郑永飞，陈江峰）中“同位素效应”定义。

#### **（8）非质量分馏**

指不服从质量分馏定律的同位素分馏，具有非质量分馏的同位素包括氧、硫、汞、锡等同位素。

该定义改编自《稳定同位素地球化学》（作者：郑永飞，陈江峰）中“非质量相关分馏”定义。

#### **（9） $\Delta$ 值**

指 $\delta$ 实测值与基于质量分馏定律计算得到的 $\delta$ 理论值的偏差，包括 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 等。

该定义来源于《Stable Isotope Geochemistry》（作者：Jochen Hoefs）中“ $\Delta$ 值”定义。

#### **（10）背景区**

指一定时间条件下，仅受地球化学生物过程和非点源输入影响，能代表自然源和交通等人为面源影响的区域。

该定义改编自《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600）中“土壤环境背景值”定义，并考虑了交通、农业面源等人为面源对自然背景值的影响。

#### **（11）端元**

指同位素关联污染物的自然源、人为点源或人为面源中的某一种。

该定义由标准编制团队根据术语在文本中的用途进行定义，需要考虑的污染源包括单纯的自然源、交通和农业面源等人为面源污染排放以及工业等人为点源污染排放。

#### 5.4 工作程序

基于金属同位素技术开展因果关系判定的工作程序包含前期准备、同位素样品采集与分析测试、结果表征、因果关系判定、贡献度分析。

因果关系判定污染溯源工作启动后，应基于资料收集、现场踏勘、人员访谈等方式，收集和分析污染物类型、潜在污染源、受污染环境介质等相关信息，分析可能的污染来源和污染过程，判断是否适合使用金属同位素技术进行溯源，制定调查方案。

按照方案中确定的同位素样品采集位置、采集深度、采集量、采集方法、保存方法、运输方法、分析检测方法、质量保证与质量控制方法，开展土壤、地下水、地表水、沉积物等环境样品的采集和测试。

测试完成后，根据溯源工作需要，对数据进行必要的统计分析，以图、表等方式展示同位素分析测试结果。

根据同位素分析检测结果或查询文献资料获取潜在污染源同位素特征信息。通过比对潜在污染源和受污染环境介质的同位素特征，分析潜在污染源与受体中污染物的同源性，判断受体端污染来源。在进行环境损害因果关系判定时，除了同位素溯源分析结论外，可能还需要结合其他方法的溯源分析结论，并开展时间先后顺序分析、迁移路径分析，综合论证因果关系。

必要且具备条件时，还应计算各污染源对环境介质污染的贡献度。可根据环境介质中污染物浓度、同位素组成及识别出的污染源中污染物浓度、同位素组成，计算分析各污染源的贡献度。

#### 5.5 前期准备

前期准备阶段重点是通过资料收集分析、文献查阅、座谈走访、问卷调查、现场踏勘等方式，掌握评估区域潜在污染源、污染过程、受体等相关信息，初步判断潜在污染源和受污染环境介质是否具备采样条件，相关方法直接参照GB/T 39791.2。结合前期环境质量调查监测结果，识别特征污染物，分析可能的污染来源和污染过程，提出潜在污染源清单。根据特征污染物、潜在污染源和受体相

关情况,判断是否适用金属同位素技术开展溯源分析。对于存在多个潜在污染源、特征污染物涉及同位素、可以通过采样检测或现有图谱查找等方式获得潜在污染源同位素丰度比值相关信息的情形,适合采用金属同位素技术开展溯源分析。

设计调查方案,研究确定具体方法,指导后续同位素样品采集和分析测试工作。制定调查方案时需要确定调查范围、样品类型、样品数量、样品采集位置、采集深度、采集方法、保存方法、运输方法、分析检测方法、质量保证与质量控制方法等。

为了实现受损区环境介质样品同位素特征与背景区和潜在污染源环境介质样品的对比,调查范围应包括受损区、背景区以及潜在污染源所在区域。受损区和潜在污染源所在区域参照GB/T 39791.2确定;当存在自然源时,调查范围还应包括背景区,关于背景区的确定主要参考相应监测技术规范,如土壤背景区参照HJ/T 166确定,地下水背景区参照《地下水环境背景值统计表征技术指南(试行)》确定,地表水和沉积物背景区参照HJ 91.2确定。相应的,样品类型包括受损区环境介质样品、背景区环境介质样品、潜在污染源样品三类。

样品数量应根据调查区域面积确定,为了避免因样品保存、运输、前处理等过程中操作不当等原因,导致某类样品缺少同位素分析测试数据,无法完成后面的溯源分析,指南规定每类样品至少采集3个,为了在溯源分析过程中,有足够数量的受体端同位素分析测试样点进行投图,从而分析受体端样点与污染源样点的接近程度,以得到合理的溯源分析结果,指南规定受体端样品至少采集10个。

样品采集位置和深度应该具有代表性,即所采样品应能够代表受损区和背景区环境介质特点和潜在污染源性质,原则上按照系统随机方式布设。

样品采集、保存、运输、分析测试、质量保证与质量控制方法在第6章有具体要求,方案编制时应参照第6章进行设计。

## 5.6 样品采集、保存和运输

同位素在污染溯源中的应用可能涉及同位素样品采集、同位素分析测试、同位素测定结果表征、溯源分析等环节,且对于不同的污染物、不同的环境介质,其同位素样品采集、分析测试方法均不同。由于用于同位素测量的样品采集、保存、运输和用于污染物浓度检测的样品采集保存运输方法和要求基本相同,因此,本标准中规定同位素样品采集、保存、运输主要参照现有的地表水、沉积物、土壤、地下水监测标准和规范中的相关方法。

### **(1) 土壤和沉积物**

《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）和 2024 年印发的《土壤环境监测技术规范》（征求意见稿）中对不同深度采样方法、不同检测项目采样方法、不同取土方式采样方法、采样量、采样记录等均做了详细规定，其中对于土壤样品采集量，检测无机物的样品采样量一般不低于 500 g，用于长期保存的样品一般不低于 2000 g。《土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南》（GB/T 32722）中对样品的短期和长期保存也进行了相关规定。因此，土壤样品的采集和保存参照 HJ/T 166、GB/T 32722。

对于沉积物样品的采样位置、采样方法、保存方法要求等，本指南主要参考了《水质采样技术指导》（HJ 494），该标准对河流、水库和湖泊中沉积物的采集位置、采样方法和保存方法作出了规定。

### **(2) 地表水**

《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2）规定了地表水样品采集的布点原则、采样频次与时间及采样要求，因此地表水样品的采集主要参考 HJ 91.2。《水质样品的保存和管理技术规定》（HJ 493）规定了地表水样品的保存方法，因此地表水样品的保存主要参考 HJ 493。

### **(3) 地下水**

《地下水环境监测技术规范》（HJ 164）中对地下水井建设、成井洗井、现场采样过程、样品保存运输、交接和贮存等进行了详细规定。因此地下水监测井建设、成井洗井、采样前洗井、样品运输等要求参照 HJ 164。

### **(4) 潜在污染源样品**

工业固体废物样品采集、保存、运输参照《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20），其他固体废物样品或原辅材料样品采集、保存、运输无相关标准规范，参照工业固体废物执行。污水样品采集、保存、运输参照《污水监测技术规范》（HJ 91.1），样品保存参照《水质样品的保存和管理技术规定》（HJ 493）。评估过程可能还会涉及其他污染源样品，其采集、保存、运输参照相关标准执行。

## **5.7 分析检测**

### **(1) 原理**

利用目标金属离子与样品基体中的干扰元素在特定化学介质（如不同浓度的盐酸或硝酸）中，与离子交换树脂等分离介质具有不同的吸附或络合能力，通过

选择性吸附与梯度淋洗，将目标金属高效、高纯度地分离出来，以消除质谱分析时的基体抑制与同质异位素干扰，确保测试结果的准确性与可靠性。

多接收电感耦合等离子体质谱高精度测定元素同位素组成的工作原理如下：待测元素通过高温等离子体（约 6000-10000K）被高效电离成正离子，生成的离子被处于负高压的采样锥和截取锥提取，通过离子透镜系统形成一束能量和方向高度集中的离子束进入磁场。离子束在磁场中发生偏转，不同质荷比的同位素离子因偏转半径不同而被分离开，分离后的不同离子束被一组并排排列的法拉第杯同时接收，法拉杯将接收到的离子流转换为微弱的电流信号，经过高增益的放大器放大后，由计算机系统采集和记录。

多接收电感耦合等离子体质谱可高精度测定元素同位素组成是由于其多接收器同时检测的设计克服了传统顺序扫描质谱仪的主要缺陷。等离子体信号存在瞬时波动，顺序扫描仪器在不同时间测量不同同位素，结果会受此波动干扰。而多接收电感耦合等离子体质谱同时测量所有同位素，降低信号波动在计算比值时的影响，从而获得稳定的比值数据。此外，多接收电感耦合等离子体质谱的高质量分辨率可减少同质异位素干扰，结合标准-样品-标准间插法、内标法和双稀释剂等校正方法，可以降低仪器本身由于质量歧视效应产生的系统误差，最终确保结果的准确性。

## **(2) 干扰和消除**

同位素分析检测过程的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰两类。一般通过对样品进行化学分离纯化、仪器参数调节等方法来降低或消除同量异位素、双电荷干扰、多原子干扰等质谱干扰；通过基体匹配、内标法和优化仪器条件等措施来降低或消除基体效应、质量歧视效应等非质谱干扰。

## **(3) 试剂和材料**

同位素分析检测过程所需要的试剂和材料较多，标准正文部分主要列举了部分试剂和材料，包括样品制备需要的试剂（如盐酸、硝酸、氢氟酸等）、分离纯化需要的材料（如离子交换树脂等）和分析测试需要的试剂（如同位素标准溶液等）。

## **(4) 仪器与设备**

同位素分析检测过程所需要的仪器与设备主要包括样品制备需要的设备（如天平、亚沸蒸馏器、电热板等）和分析测试需要的设备（如多接收电感耦合等离子体质谱仪 MC-ICP-MS、热电离质谱仪 TIMS 等）。

#### **（5）样品制备**

土壤、沉积物、固体废物样品在分析测试前需要进行干燥和研磨。《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）中对检测无机物的样品制备方法进行了规定，包括干燥、研磨 2 个阶段。HJ/T 166 规定样品干燥可采用自然风干和烘干（35℃）两种方式，本指南对于除汞以外的同位素土壤样品制备直接参考 HJ/T 166，由于汞具有挥发性，因此，对汞的土壤样品制备进行了特殊规定，即规定只能采用自然风干方式进行干燥。干燥后的样品，根据分析方法研磨至至少 100 目，室温下避光保存。

由于《水质采样技术指导》（HJ 494）中没有规定沉积物的样品制备方法，沉积物样品制备参照海洋沉积物标准《海洋监测规范第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5）执行。GB 17378.5 规定样品干燥采用烘干方式，且温度为 80~100℃，本指南对于除汞以外的同位素沉积物样品制备直接参考 GB 17378.5，由于汞具有挥发性，因此，同样对汞的沉积物样品制备进行了特殊规定，即只能采用自然风干方式进行干燥。干燥后的样品，同样根据分析方法研磨至至少 100 目。

固体废物样品制备参照《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20）执行。HJ/T 20 中分别规定了固态废物、液态废物和半固态废物的样品制备方法，并规定采用自然干燥的烘干方式，因此该指南同样适用于汞同位素。

地表水、地下水、污水样品的制备要求相同，需要使用孔径小于 0.45 μm 滤膜过滤。过滤后的水样 0~4℃ 冷藏避光保存。

#### **（6）试样和空白样品制备**

在进行汞、镉、铬、铜、锌、铅、镍等重金属同位素分析检测前，需要将水样中悬浮颗粒物样品以及研磨后的土壤、沉积物、固体废物制备为溶液。用于锌、铜、铅、镉、铬等重金属同位素检测的试样制备和用于金属元素浓度测试的试样制备要求相同，主要是在样品加入硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸，通过微波或者电热板进行消解。因此，标准规定其中土壤和沉积物试样制备参照《土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 1315），固体废

物试样制备参照《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 766）。

此外，地表水、地下水、废水及污水试样制备参照《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700）。

对于土壤和沉积物中汞同位素检测的试样制备主要参考《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 680）（酸消解），同时还可使用热解法进行试样制备，即加热样品，利用氮气或氧气吹扫释放出的  $Hg^0$  至酸性高锰酸钾溶液等捕集液，使其转化为  $Hg^{2+}$ ，将 Hg 从固体样品中分离富集；对于固体废物中汞同位素检测的试样制备主要参考《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 702）（酸消解），同时还可使用前面所述热解法进行试样制备；对于地表水、地下水、污水和废水中汞同位素检测的试样制备主要参考《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597-2011）（酸消解）。

此外，还应同时制备空白试样，不取样品，其他步骤与试样制备相同。

### （7）试样纯化

通过方法调研，铅、镉、铬、铜、锌等同位素试样通常采用离子交换色谱法进行分离纯化。铜、锌、镉同位素均使用 AG-MP-1M（100-200 目，最小湿载量 1.0 meq/mL）等强碱性阴离子交换树脂，并分别采用盐酸和过氧化氢溶液、硝酸溶液、盐酸溶液作为洗脱液进行分离纯化。铅同位素过程相对复杂一些，先使用 AG1-X8（200-400 目，最小湿载量 1.2 meq/mL）等强碱性阴离子交换树脂，并采用盐酸作为洗脱液进行洗脱，纯化后的溶液再采用 AG50W-X8（200-400 目，最小湿载量 1.7 meq/mL）等强碱性阴离子交换树脂，并采用盐酸、氢氟酸和硝酸溶液作为洗脱液进行分离纯化。

此外，汞同位素试样通过离子交换色谱法/吹扫捕集法进行分离纯化。离子交换色谱法使用 AG1-X4（200-400 目，最小湿载量 1.2 meq/mL）等强碱性阴离子交换树脂，采用半胱氨酸和硝酸溶液作为洗脱液进行分离纯化；吹扫捕集法通过向水体中加入氯化亚锡等还原剂将  $Hg^{2+}$  还原为  $Hg^0$ ，利用氮气或氩气将释放出的  $Hg^0$  吹扫至酸性高锰酸钾溶液等捕集液，使其转化为  $Hg^{2+}$ ，实现分离纯化。

### （8）分析检测

#### 1) 目标同位素

本标准所列金属元素的目标同位素包括  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 、 $^{108}\text{Cd}$ 、 $^{110}\text{Cd}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{112}\text{Cd}$ 、 $^{113}\text{Cd}$ 、 $^{114}\text{Cd}$ 、 $^{50}\text{Cr}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{53}\text{Cr}$ 、 $^{54}\text{Cr}$ 、 $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{64}\text{Zn}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{67}\text{Zn}$ 、 $^{68}\text{Zn}$ 、 $^{70}\text{Zn}$ 、 $^{198}\text{Hg}$ 、 $^{199}\text{Hg}$ 、 $^{200}\text{Hg}$ 、 $^{201}\text{Hg}$ 、 $^{202}\text{Hg}$ 、 $^{204}\text{Hg}$  等，溯源时根据工作目的和案件特征选择相应的目标同位素组成进行测定。

## 2) 分析仪器

对于铜、锌、汞、铬、镉等同位素样品的检测，常用分析仪器主要为多接收电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）；对于铅同位素样品的检测，常用分析仪器包括 MC-ICP-MS 和热电离质谱仪（TIMS）等仪器。

## 3) 通用标准物质

根据调研，铜同位素常用标准物质为 ERM AE 647；锌同位素常用标准物质为 NIST SRM 683 等；铅同位素常用标准物质为 NIST SRM 981、NIST SRM 982 等；铬同位素常用标准物质为 NIST SRM 3112a、NIST SRM 979 等；镉同位素常用标准物质为 NIST SRM 3108、BAM-I012、NIST SRM 2709a、NIST SRM 2710a 等；汞同位素常用标准物质为 NIST SRM 3133 等。

表 6 部分通用标准物质信息

序号	标准物质名称	浓度	同位素组成	丰度值
1	NIST SRM 981	/	$^{204/206}\text{Pb}$ : 0.059042 ± 0.000037; $^{207/206}\text{Pb}$ : 0.91464 ± 0.00033; $^{208/206}\text{Pb}$ : 2.1681 ± 0.0008	$^{204}\text{Pb}$ : 1.4255 ± 0.0012; $^{206}\text{Pb}$ : 24.1442 ± 0.0057; $^{207}\text{Pb}$ : 22.0833 ± 0.0027; $^{208}\text{Pb}$ : 52.3470 ± 0.0086;
2	NIST SRM 981	/	$^{204/206}\text{Pb}$ : 0.027219 ± 0.000027; $^{207/206}\text{Pb}$ : 0.46707 ± 0.00020; $^{208/206}\text{Pb}$ : 1.00016 ± 0.00036	$^{204}\text{Pb}$ : 1.0912 ± 0.0012; $^{206}\text{Pb}$ : 40.0890 ± 0.0072; $^{207}\text{Pb}$ : 18.7244 ± 0.0023; $^{208}\text{Pb}$ : 40.0954 ± 0.0077
3	NIST SRM 3108	Cd:10.005mg/g ± 0.019 mg/g	/	/
4	NIST SRM 3133	Hg:10.00mg/g ± 0.02 mg/g	/	/
5	NIST SRM 3112a	Cr:9.922mg/g ± 0.025 mg/g	/	/

#### 4) 校准

根据调研，铜、锌、汞和铅等同位素通常采用内标法和标准—样品—标准间插法；铬和镉等同位素通常采用双稀释剂法和标准—样品—标准间插法。以汞同位素测试为例，测试过程中采用铊内标法和标准-样品-标准间插法校正仪器质量歧视效应。铊内标法指通过监测与汞质量数相近的铊同位素  $^{203}\text{Tl}$  和  $^{205}\text{Tl}$ ，利用已知铊同位素真实比值计算仪器分馏因子，进而校正汞同位素的质量歧视效应。标准-样品-标准间插法是交替分析样品与标准物质，通过相邻标准测量值校正样品的测量值。除了上述两种方法，双稀释剂法可通过精准添加已知量的、具有异常同位素组成的稀释剂，有效校正质谱质量歧视与流程分馏效应，例如在铬同位素分析过程中，通常在样品消解前加入两种同位素  $^{50}\text{Cr}$  和  $^{54}\text{Cr}$  作为双稀释剂。

#### 5) 干扰和消除

采用对样品进行化学分离纯化、仪器参数调节等方法降低或消除同量异位素、双电荷干扰、多原子干扰等质谱干扰。采用基体匹配、内标法和优化仪器条件等措施降低或消除基体效应、质量歧视效应等非质谱干扰。以铜、锌同位素测试为例，通过测定已知同位素组成的内部监控标样 CAGS Cu 和 NIST SRM 683 Zn 的测定值来监测仪器状态。为避免基体效应，样品和标样基质均采用 3%硝酸溶液。同时，测试前需在电感耦合等离子体质谱上测试样品中铜、锌的浓度，使样品与标样浓度匹配。每次测试进行参数调整和优化，为优化放大器信噪比，点火后需进行 Gain 校正，每个测试序列前进行 Baseline 校正。两次测试之间使用 3%硝酸溶液进行清洗，将  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{64}\text{Zn}$  信号降至 1 mV 以下，避免样品之间的交叉污染。为保证数据可靠性，每个样品至少平行测试三遍；每次样品测试开始前，测试 3~5 次实验室内部标样，检测仪器稳定性。

### 5.8 质量保证与质量控制

#### 5.8.1 样品采集、保存和运输

为保证利用金属同位素技术进行污染溯源结果的准确性，质量控制与质量保证应贯穿样品采集、保存、运输、分析测试全过程。用于同位素分析测试的样品采集、保存、运输过程质量保证与质量控制同用于污染物浓度分析测试的要求相同，主要参照现有环境监测技术指南中的相关要求。指南涉及土壤、地下水、地表水、沉积物、固体废物、污水等多种样品类型，其中，土壤样品采集和保存质量保证与质量控制参照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）、《土壤质量 土

壤样品长期和短期保存指南》(GB/T 32722)要求执行;沉积物样品参照《水质采样技术指导》(HJ 494)要求执行;地表水样品参照《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2)和《水质样品的保存和管理技术规定》(HJ 493)要求执行;地下水样品参照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164)要求执行。

潜在污染源样品采集、保存、运输同样参考相关监测规范。污水样品采集和保存过程质量控制参照《污水监测技术规范》(HJ 91.1)和《水质样品的保存和管理技术规定》(HJ 493)要求执行;固体废物样品采集和保存过程质量控制参照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20)要求执行。

### 5.8.2 分析检测

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168)要求,应针对方法标准的特点,说明质量保证和质量控制的措施和要求,以及过程失控时,应采取的措施。质量保证和质量控制可包括但不限于仪器性能的检查方法和控制指标、空白实验的具体要求和具体指标、校准的控制指标(如标准曲线相关系数)、精密度控制指标要求(如平行样品测定偏差)、正确度控制指标要求(如加标回收率范围、有证标准物质/标准样品测定值)、质量控制图的绘制等内容。

#### (1) 样品前处理

Pb 在样品分离纯化过程中不会发生分馏。

Pontér 等(2016)、zhu 等(2018)、Qin 等(2024)在研究 Cr 同位素时,得到的回收率分别为 80-101%、80-99%、80%。

此外, Gao 等(2023)在处理土壤剖面样品时 Hg 回收率为  $101\pm 13\%$ ; Matthias 等(2016)在测定土壤标样 Cd 同位素时回收率为  $96\pm 3\%$ ; Chen 等(2009)在测定河水样品 Zn 同位素时回收率为  $100\pm 1\%$ ; Quitte 和 Oberli (2006)在测定岩石样品如洋中脊玄武岩和花岗岩 Ni 同位素时回收率接近 100%; Yao 等(2025)对岩石样品 Cu 同位素的测定回收率可达到  $99\pm 1\%$ 。

因此,指南规定“分离纯化阶段 Pb 同位素无回收率要求, Cr 同位素回收率应  $\geq 80\%$ ; 其他同位素回收率应  $\geq 90\%$ ”。

#### (2) 同位素组成测定

Chen 等(2009)所建立的 Zn 同位素前处理方法空白为 7 ng Zn, 远小于测试所需的 1  $\mu\text{g}$  Zn, 空白信号为样品的 0.7%。Chen 等(2010)所建立的 Hg 同位素前处理方法空白为 20 pg Hg, 远小于测试所需的 40 ng Hg, 空白信号为样品的

0.05%。Bonnand 等（2011）所建立的 Cr 同位素前处理方法空白为 0.2 ng Cr，远小于测试所需的 250 ng Cr，空白信号为样品的 0.08%。

Chen 等（2012）在研究大气降雨中 Hg 同位素时发现 2SD 为 0.1%；Li 等（2018）在测定土壤和沉积物标准样品 Cd 同位素时 2SD 为 0.05%；Chen 等（2009）在测定河水体样品 Zn 同位素时发现 2SD 为 0.04%；Ratié（2018）在测定土壤 Ni 同位素时 2SD 为 0.05%。Liu 等（2014）对玄武岩 Cu 同位素的测定 2SD 为 0.05%。Bonnand 等（2011）使用双稀释剂法测定碳酸盐岩中 Cr 同位素时的 2SD 为 0.06%。Weiss 等（2004）、Tanimizut 和 Ishikawa（2006）、Rodríguez-Seijo 等（2015）、Usman 等（2018）、Huang 等（2020）、黄国锋等（2025）在研究铅同位素时，得到的 2SD 分别为 1.69%、0.1%、0.61%、1.28%、0.44%、1.53%。

GB/T 37847 对质谱分析测试过程的质量控制要求进行了明确，具体内容包括：a)对被测量的元素同位素应做好预研究实验,对灵敏度、检出限、本底、干扰、测量精度等方面进行优化实验，确定该元素同位素的质量歧视变化特点或规律；b)在使用校正测量方法时，宜根据被测量的元素的同位素数目及天然同位素丰度，筛选和确定所用浓缩同位素的种类和数量，并根据其物理化学性质确定浓缩同位素试剂的化学形态；c)在使用相对测量方法时，宜使用具有溯源性的有证标准物质，或国际公认的同位素标准物质包括国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐的同位素标准物质，以保证测量结果的溯源性和可比性；d)使用具有与被测物相同或相近基体、形态的同位素标准物质，或参加相关的比对、能力验证，以验证方法的可靠性。方法验证参见 GB/T27417-2017；e)操作人员应具备从事相应实验技术的能力；f)分析中所用仪器设备应具有有效的计量检定或校准证书，参见 JF1120-2004、JJF1158-2006 和 JJF1159-2006。GB/T 37847 规定了物质中元素同位素组成质谱仪分析的一般方法，适用于热电离质谱仪(TIMMS)等类型仪器测量同位素过程。因此，为保证分析测试准确度，指南规定“同位素组成测量结果的不确定度评定和质量保证/质量控制应满足 GB/T 37847”。

## 5.9 结果表征

元素的同位素丰度在不同物质或同一物质的不同相态中变化极小，直接采用同位素丰度比值  $R$  难以直观表示数值变化；测试所得同位素丰度比值在不同仪器设备之间也存在着差异，需要使用同一标准参考物质进行标准化，从而使得结果可与其他数据进行比对。因此，同位素分析检测结果通常采用样品与标准参考物

质中元素同位素丰度比值的千分差 ( $\delta$ ) 表示, 例如 $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{114}\text{Cd}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\delta^{53}\text{Cr}$  等, 即:

$$\delta = (R_Y/R_S - 1) \times 1000$$

式中,  $R_Y$ ——代表样品的同位素丰度比值;  $R_S$ ——代表标准物质的同位素丰度比值。

铅同位素体系具有放射成因同位素  $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  和稳定同位素  $^{204}\text{Pb}$ , 放射成因铅同位素是铀和钍放射性同位素衰变产物。因此, 铅的同位素丰度在不同物质或同一物质的不同相态中有着较大的变化范围, 缺少用于标准化的标准参考物质, 直接采用同位素丰度比值例如  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  等即可直观表示其数值变化。

元素的同位素分馏过程通常服从质量分馏定律, 即同位素分馏的程度 ( $\delta$ 值) 与同位素之间的质量差成正比, 例如:  $\delta^{199}\text{Hg} = 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg}$ 。汞同位素分析测试结果可能不服从质量分馏定律, 即存在非质量分馏。此时, 还可采用 $\Delta$ 表示 $\delta$ 实测值与基于质量分馏定律计算得到的 $\delta$ 理论值的偏差, 例如:

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg}$$

文中根据 $\delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\delta^{200}\text{Hg}$ 、 $\delta^{201}\text{Hg}$ 、 $\delta^{204}\text{Hg}$  理论值, 给出了  $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{204}\text{Hg}$  的计算公式。

因此, 文中给出三种表征方式, 分别为同位素丰度比值、 $\delta$ 和 $\Delta$ 。

## 5.10 因果关系判定

### (1) 同位素特征信息获取

由于存在无法采集到潜在污染源端样品的情况, 因此, 需要通过文献资料查询等方式获取与潜在污染源类型相同的物质的同位素丰度比值、同位素 $\delta$ 值或 $\Delta$ 值。

### (2) 数据制图

在获取了潜在污染源和受体同位素特征后, 进行制图。需要结合浓度和同位素 ( $\delta$ 值和 $\Delta$ 值) 两个维度的数据进行分析, 所以通常使用二维散点图对受损环境介质样品、潜在污染源和自然源等不同端元样品同位素分析检测数据进行可视化分析。二维散点图能够清晰显示同一元素的浓度和同位素数据点、不同元素浓度比值和同位素数据点的分布特征, 便于识别不同潜在污染源, 根据环境介质数据点的聚集特征, 初步判定受污染环境介质中污染物与潜在污染源排放的污染物是

否具有同源性。

仅存在两个潜在污染源且两者具有明显不同的同位素 $\delta$ 值时,可选取同位素 $\delta$ 值和元素浓度数据作图,即元素浓度数据或浓度倒数为横坐标,同位素 $\delta$ 值为纵坐标,例如  $\text{Cu}-\delta^{65}\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}-\delta^{66}\text{Zn}$ ,  $\text{Hg}-\delta^{202}\text{Hg}$  等,见正文图 1 和 A.1、A.2 案例。

当存在三个及以上潜在污染源时,也可以选取同位素 $\delta$ 值和元素浓度数据作图,但使用同一元素和同位素进行投图可能无法区分污染来自单一污染源或多个污染源,此时,还可选取同位素 $\delta$ 值和两种元素浓度比值作图,即两种元素浓度比值为横坐标,同位素 $\delta$ 值为纵坐标,例如  $\text{Cu}/\text{Zn}-\delta^{66}\text{Zn}$  等,以区分三个潜在污染源在二维散点图中的范围,见正文图 2 和 A.3 案例;对于这种情况,如果分析的是汞同位素,还可以选用同位素 $\delta$ 值和非质量分馏 $\Delta$ 值作图,非质量分馏 $\Delta$ 值为横坐标,同位素 $\delta$ 值为纵坐标,例如  $\delta^{202}\text{Hg}-\Delta^{199}\text{Hg}$  等,见正文图 3 和 A.4 案例。

当上述方法无法识别污染来源,还可使用多元同位素体系解析污染物来源,选取不同元素的同位素 $\delta$ 值作图,例如  $\delta^{65}\text{Cu}-\delta^{66}\text{Zn}$ ,见正文图 4。

对于铅,上述 $\delta$ 值用同位素丰度比值  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  替代。

### (3) 潜在污染源与受体同位素特征对比分析

基于受体和不同端元同一同位素二维散点图、不同端元不同同位素二维散点图,可以分析受体和不同端元某一同位素特征相似性和差异以及不同端元不同同位素分馏的相似性和差异,得出污染来源分析结论。对于上述三种类型的二维散点图,具体进行溯源分析的方法可以统一为:在二维散点图上标出不同端元(包括潜在污染源和背景样品)数据点的分布范围,如果受体样品数据点在两个端元间呈现呈线性趋势,表明受体样品污染物主要来源于这两个端元,见正文图 1 和 A.1 案例;如果受体样品的数据点呈离散分布,且分布在以三个端元分布范围作为顶点的三角形区域,表明受体样品污染物来源于这三个端元,见正文图 2 和图 3 以及 A.2、A.3、A.4 案例。理论上,如果出现更多污染源的情况,点位分布可能形成四边形区域、五边形区域等,因此,标准中统一规定为:如果受体样品的数据点呈离散分布,且分布在以多个端元作为顶点的多边形区域,表明这几个端元对受体样品污染物均有贡献,见正文图 4。当不存在上述规律时,表明污染不是主要来源于这些端元。

### (4) 同位素关联污染物与其他污染物来源佐证分析

当通过上述分析识别了某种污染物的来源后,还可以基于不同污染物之间的

相关性，分析与之相关的其它污染物的来源。如某同位素关联污染物 A 与其他污染物 B 之间存在强相关关系，通常要求相关系数 $>0.8$ ，可根据 A 的同位素溯源结果，判断 B 的来源，即 B 也来源于和 A 同样的污染源；或者根据 B 的溯源结果，验证 A 的同位素溯源结果，可能存在追溯的 A 污染源和 B 相同或者不同的结果，如果不同，则应进一步分析原因。

### (5) 因果关系综合判定

在进行污染溯源时，除了使用同位素以外，还可以使用特征比值法、指纹图谱法、多元统计分析法、化学质量平衡法等其他方法。此外，根据 GB/T 39792.1、GB/T 39792.2 等指南，因果关系判定过程还需要进行时间先后顺序分析、迁移路径分析等工作。因此，在同位素溯源后，可结合其他方法进行溯源分析的结论，以及时间先后顺序分析结果、迁移路径分析结论等，对照 GB/T 39792.1、GB/T 39792.2 中的因果关系判定原则，综合判定因果关系。

### 5.11 贡献度分析

当上述溯源分析识别出两个或两个以上污染源（包含自然源）时，可以对不同污染源的贡献度进行计算。指南给出了不同污染源数量对应的贡献度计算方法。存在两个或三个污染源的情况，给出了具体的计算公式。

当存在两个污染源（包含自然源）时，可以基于以下二元一次方程（1）和（2），得到不同污染源贡献率  $f_1$  和  $f_2$ ，标准正文中根据解二元一次方程结果，给出了  $f_1$  和  $f_2$  计算的具体公式：

$$\delta_s = f_1\delta_1 + f_2\delta_2 \quad (1)$$

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (2)$$

当存在三个污染源（包含自然源）时，可以基于以下三元一次方程（3）（4）（5），得到不同污染源贡献率  $f_1$ 、 $f_2$ 、 $f_3$ ，标准正文中根据解三元一次方程结果，给出了  $f_1$ 、 $f_2$  和  $f_3$  计算的具体公式：

$$\delta_s = f_1\delta_1 + f_2\delta_2 + f_3\delta_3 \quad (3)$$

$$C_s = f_1C_1 + f_2C_2 + f_3C_3 \quad (4)$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (5)$$

$\delta_s$ ——环境介质中特征污染物的某一种元素的同位素丰度比值， $\delta_1$ 、 $\delta_2$ 、 $\delta_3$

分别为主要污染源的该种同位素丰度比值；

$C_s$ ——环境介质中特征污染物的浓度， $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  分别为主要污染源的该种污染物浓度；

$f_1$ 、 $f_2$ 、 $f_3$ ——分别为主要污染源的贡献度。

对于铅，式中的 $\delta$ 用  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  替代。

存在更多污染源的情况实践中也会比较少见，计算过程相对复杂，标准中主要提出了 MixSIAR 或 IsoSource 等可用的稳定同位素溯源混合模型工具包，（Stock et al, 2018; Wang et al., 2022），计算不同污染源贡献度。

### 5.12 不确定性分析

根据分析，利用金属同位素技术开展因果关系判定溯源，其不确定性主要来源于采样点位布设过程的不确定性、样品分析测试过程的不确定性以及溯源分析过程的不确定性。

采样点位布设过程的不确定性主要为污染物分布空间异质性导致的不确定性以及采样点位置和深度代表性不足等引起的不确定性等，污染物空间分布本身存在较大的异质性，尤其是重金属，因此，不同点位采集的样品同位素测定结果本身就可能存在一定差异，这是因果关系判定结果不确定性的主要来源之一；此时，如果样品代表性不足的话，不确定性会被进一步放大。

样品分析测试过程的不确定性主要为干扰消除不充分导致的不确定性、分离纯化过程样品损失导致的不确定性等。干扰消除不充分可能导致同位素分析测试结果存在偏差，分离纯化过程样品损失也会导致同位素测定结果偏离真实水平，因此，需要对分析测试过程的不确定性进行分析。

此外，由于溯源分析过程涉及到要将潜在污染源与受体同位素特征信息投到二维图中进行比对，比对过程为人为主观定性判断，因此，该过程也会存在一定的不确定性。

由于上述过程的不确定性难以用量化方法表征，因此，标准规定主要采用定性描述方法对相关过程中的不确定性进行分析。

### 5.13 报告编制

基于金属同位素技术进行因果关系判定污染溯源工作完成后，应编制调查分析报告。标准在附录 A 给出了报告的模板，以及每一部分的编制要求。

## 6 对实施本标准的建议

本指南属于技术指导性文件，主要用于存在污染源不详，特征不清，过程不明等突出问题情况下，规范利用金属同位素技术开展生态环境损害因果关系判定的污染溯源或环境管理相关工作中需要的污染溯源。同时给出了不同污染源贡献比例的计算方法。

基于金属同位素的生态环境损害因果关系判定工作与农用地土壤、建设用地土壤和地下水污染调查、环境监测技术、重金属浓度检测技术等工作具有紧密的联系，对于其它标准中已经规定的内容，本指南中直接引用，不再赘述。

为了保证本指南随着技术方法的革新不断完善，建议生态环境部门、科技部门加强对生态环境损害因果关系判定、污染溯源、同位素技术研究的支持力度，为生态环境损害赔偿制度改革、环境管理、司法审判等提供更有力的技术支撑。

建议加大指南的宣传，扩大指南的影响力，促进指南在环境管理、司法实践以及其他领域的应用。

本指南是第一次发布，还有诸多不完善的地方，建议在实践中不断修订完善。

## 7 参考文献

- [1] Andrés Rodríguez-Seijo, Arenas-Lago D ,María Luisa Andrade,et al. Identifying sources of Pb pollution in urban soils by means of MC-ICP-MS and TOF-SIMS[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(10):7859-7872. DOI:10.1007/s11356-014-4027-9.
- [2] Axel Horst, Julian Renpenning, Hans-Hermann Richnow, et al. Compound Specific Stable Chlorine Isotopic Analysis of Volatile Aliphatic Compounds Using Gas Chromatography Hyphenated with Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Anal. Chem*, 2017. DOI:10.1021/acs.analchem.7b01875.
- [3] Bonnand, P., Parkinson, I.J., James, R.H., et al., Accurate and precise determination of stable Cr isotope compositions in carbonates by double spike MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 528-535.
- [4] Blum, J.D. and Bergquist, B.A. (2007) Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 353-359.
- [5] Blum, J.D., Sherman, L.S. and Johnson, M.W. (2014) Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences, in: Jeanloz, R. (Ed.), *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol 42. Annual Reviews, Palo Alto, pp. 249-269.
- [6] Chen, J.B., Hintelmann, H., Feng, X.B. and Dimock, B. (2012) Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 90, 33-46.
- [7] Chen, J.B., Hintelmann, H., Zheng, W., Feng, X.B., Cai, H.M., Wang, Z.H., Yuan, S.L. and Wang, Z.W. (2016) Isotopic evidence for distinct sources of mercury in lake waters and sediments. *Chem. Geol.* 426, 33-44.
- [8] Chen, J.B., Hintelmann, H., Dimock, B. Chromatographic pre-concentration of Hg from dilute aqueous solutions for isotopic measurement by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 1402-1409.
- [9] Chen, J.B., Louvat, P., Gaillardet, J., et al. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 2009, 259, 120-130. DOI: 10.1016/j.chemgeo. 2008.10.040.
- [10] Chen J B , Hintelmann H , Feng X B ,et al. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 90:33-46. DOI:10.1016/j.gca.2012.05.005.
- [11] Cloquet, C., Rouxel, O., Carignan, J. and Libourel, G. (2005) Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 95-106.
- [12] Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E. and Donard, O.F.X. (2009) Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2693-2711.
- [13] Gao, B., Zhou, H.D., Liang, X.R. and Tu, X.L. (2013) Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments. *Environ. Pollut.* 181, 340-343.
- [14] Gao X., Yuan W., Chen J., Huang F., Wang Z., Gong Y., Zhang Y., Liu Y., Zhang T. and Zheng W.\* 2023 Tracing the source and transport of Hg during pedogenesis in strongly weathered tropical soil using Hg isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 361,101-112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.10.009>.
- [15] Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., et al. Nickel Isotope Variations in Terrestrial Silicate Rocks and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2013, 37(3):297-317. DOI:10.1111/j.1751-908X.2013.00209.x.
- [16] Huang Y , Zhang S , Chen Y ,et al. Tracing Pb and Possible Correlated Cd Contamination in Soils by Using Lead Isotopic Compositions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385(Mar.5):121528.1-121528.9. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121528.
- [17] Jiskra, M., Wiederhold, J.G., Bourdon, B. and Kretzschmar, R. (2012) Solution Speciation Controls Mercury Isotope Fractionation of Hg(II) Sorption to Goethite. *Environmental Science & Technology* 46, 6654-6662.
- [18] Keppler F , Barnes J , Horst A ,et al. Chlorine Isotope Fractionation of the Major Chloromethane Degradation Processes in the Environment.[J]. *Environmental science & technology*, 2019. DOI:10.1021/acs.est.9b06139.

- [19] Langping, Wu, et al. A concept for studying the transformation reaction of hexachlorocyclohexanes in food webs using multi-element compound-specific isotope analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019. DOI:10.1016/j.aca.2019.03.030.
- [20] Li, D., Li, M.L., Liu, W.R., et al. Cadmium Isotope Ratios of Standard Solutions and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(4). DOI:10.1111/ggr.12236.
- [21] Li, P., Du, B.Y., Maurice, L., Laffont, L., Lagane, C., Point, D., Sonke, J.E., Yin, R.S., Lin, C.J. and Feng, X.B. (2017) Mercury Isotope Signatures of Methylmercury in Rice Samples from the Wanshan Mercury Mining Area, China: Environmental Implications. *Environmental Science & Technology* 51, 12321-12328.
- [22] Liu, S.A., Li, D., Li, S.G., et al. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29,122.
- [23] Liu Y, Steffen Kümmel, Yao J, et al. Dual C–Cl isotope analysis for characterizing the anaerobic transformation of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$ -hexachlorocyclohexane in contaminated aquifers[J]. *Water Research*, 2020, 184:116128. DOI:10.1016/j.watres.2020.116128.
- [24] Louchouart, P., Kuo, L.J., Brandenberger, J.M., Marcantonio, F., Garland, C., Gill, G.A. and Cullinan, V. (2012) Pyrogenic Inputs of Anthropogenic Pb and Hg to Sediments of the Hood Canal, Washington, in the 20th Century: Source Evidence from Stable Pb Isotopes and PAH Signatures. *Environmental Science & Technology* 46, 5772-5781.
- [25] Matthias, Wiggnerhauser, Moritz, et al. Cadmium Isotope Fractionation in Soil–Wheat Systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17):9223-9231. DOI:10.1021/acs.est.6b01568.
- [26] Poitrasson, F., Rémi, F. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 2005, 222(1-2):132-147. DOI:10.1016/j.chemgeo.2005.07.005.
- [27] Qin X, Guinoiseau D, Ren Z, et al. Redox control of chromium in the red soils from China evidenced by Cr stable isotopes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024(Mar.5):465. DOI:10.1016/j.jhazmat.2023.133406.
- [28] Quitte', G. and Oberli, F. Quantitative extraction and high precision isotope measurements of nickel by MC-ICPMS. *Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21, 1249–1255. DOI: 10.1039/b607569j.
- [29] Ratié, G., Garnier J, Calmels D, et al. Nickel distribution and isotopic fractionation in a Brazilian lateritic regolith: coupling Ni isotopes and Ni K-edge XANES.[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2018:S0016703718301868. DOI:10.1016/j.gca.2018.03.026.
- [30] Renpenning, J., Horst, A., Schmidt, M., et al. Online isotope analysis of  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  universally applied for semi-volatile organic compounds using GC-MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018:10.1039/C7JA00404D. DOI:10.1039/C7JA00404D.
- [31] Shiel, A.E., Weis, D. and Orians, K.J. (2012) Tracing cadmium, zinc and lead sources in bivalves from the coasts of western Canada and the USA using isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 76, 175-190.
- [32] Simon Pontér, Pallavicini N, Engström E, et al. Chromium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(7). DOI:10.1039/C6JA00145A.
- [33] Tanimizu, M., Ishikawa, T. Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples. *Geochemical Journal*, 2006, 40(2):121-133. DOI:10.2343/geochemj.40.121.
- [34] Thapalia, A., Borrok, D.M., Van Metre, P.C., Musgrove, M. and Landa, E.R. (2010) Zn and Cu Isotopes as Tracers of Anthropogenic Contamination in a Sediment Core from an Urban Lake. *Environmental Science & Technology* 44, 1544-1550.
- [35] Usman A, Ander E L, Bailey E H, et al. Optimisation of a current generation ICP-QMS and benchmarking against MC-ICP-MS spectrometry for the determination of lead isotope ratios in environmental samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(12):2184-2194. DOI:10.1039/c8ja00290h.
- [36] Weiss D J, Kober B, Dolgoplova A, et al. Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 232(3):205-215. DOI:10.1016/j.ijms.2004.01.005.

- [37] Yao J, Yuan W, Wang Z, et al. Copper isotope evidence for recycled crustal sulfides in deep mantle plume source[J]. *Communications Earth & Environment*, 2025, 6(1). DOI:10.1038/s43247-025-02468-x.
- [38] Yin, R.S., Feng, X.B. and Meng, B. (2013a) Stable Mercury Isotope Variation in Rice Plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan Mercury Mining District, SW China. *Environmental Science & Technology* 47, 2238-2245.
- [39] Yin, R.S., Feng, X.B., Wang, J.X., Bao, Z.D., Yu, B. and Chen, J.B. (2013b) Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China. *Chem. Geol.* 336, 80-86.
- [40] Yuan, S.L., Zhang, Y.Y., Chen, J.B., Kang, S.C., Zhang, J., Feng, X.B., Cai, H.M., Wang, Z.H., Wang, Z.W. and Huang, Q. (2015) Large variation of mercury isotope composition during a single precipitation event at Lhasa City, Tibetan Plateau, China, 11th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG). Elsevier Science Bv, French Geol Survey, Orleans, FRANCE, pp. 282-286.
- [41] Zdanowicz, C., Karlsson, P., Beckholmen, I., Roach, P., Poulain, A., Yumvihoze, E., Martma, T., Ryjkov, A. and Dastoor, A. (2018) Snowmelt, glacial and atmospheric sources of mercury to a subarctic mountain lake catchment, Yukon, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 238, 374-393.
- [42] Zhang, K., Zheng, W., Sun, R.Y., He, S., Shuai, W.C., Fan, X.F., Yuan, S.L., Fu, P.Q., Deng, J.J., Li, X.D., Wang, S.X. and Chen, J.B. (2022) Stable Isotopes Reveal Photoreduction of Particle-Bound Mercury Driven by Water-Soluble Organic Carbon during Severe Haze. *Environmental Science & Technology* 56, 10619-10628.
- [43] Zhang, Y.Y., Chen, J.B., Zheng, W., Sun, R.Y., Yuan, S.L., Cai, H.M., Yang, D.A., Yuan, W., Meng, M., Wang, Z.W., Liu, Y.L. and Liu, J.F. (2020) Mercury isotope compositions in large anthropogenically impacted Pearl River, South China. *Ecotox. Environ. Safe.* 191, 10.
- [44] Zheng, J., Tan, M.G., Shibata, Y., Tanaka, A., Li, Y., Zhang, G.L., Zhang, Y.M. and Shan, Z. (2004) Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline. *Atmos. Environ.* 38, 1191-1200.
- [45] Zheng, W., Demers, J.D., Lu, X., Bergquist, B.A., Anbar, A.D., Blum, J.D. and Gu, B.H. (2019) Mercury Stable Isotope Fractionation during Abiotic Dark Oxidation in the Presence of Thiols and Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 53, 1853-1862.
- [46] Zheng, W., Foucher, D. and Hintelmann, H. (2007) Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1097-1104.
- [47] Zheng, W. and Hintelmann, H. (2009) Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6704-6715.
- [48] Zheng, W. and Hintelmann, H. (2010a) Isotope Fractionation of Mercury during Its Photochemical Reduction by Low-Molecular-Weight Organic Compounds. *J. Phys. Chem. A* 114, 4246-4253.
- [49] Zheng, W. and Hintelmann, H. (2010b) Nuclear Field Shift Effect in Isotope Fractionation of Mercury during Abiotic Reduction in the Absence of Light. *J. Phys. Chem. A* 114, 4238-4245.
- [50] Zhu J M, Wu G, Wang X, et al. An improved method of Cr purification for high precision measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(5):809-821. DOI:10.1039/C8JA00033F.
- [51] 黄国锋,王中伟,谢志宜,等.高精度铅同位素比值 MC-ICP-MS 测试方法及土壤标准物质铅同位素组成[J]. *分析测试学报*, 2025, 44(1):116-125.
- [52] Coffin, R.B., Miyares, P.H., Kelley, C.A., Cifuentes, L.A., Reynolds, C.M., 2001.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  isotope analysis of TNT; twodimensional source identification. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (12), 2676-2680.
- [53] Dempster, H.S., Sherwood Lollar, B., Feenstra, S., 1997. Tracing organic contaminants in groundwater: a new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environmental Science and Technology* 31 (11), 3193-3197.

- [54] Drenzek, N.J., Tarr, C.H., Eglinton, T.I., Heraty, L.J., Sturchio, N.C., Shiner, V.J., Reddy, C.M., 2002. Stable chlorine and carbon isotopic compositions of selected semivolatile organochlorine compounds. *Organic Geochemistry* 33 (4), 437-444.
- [55] Hammer, B.T., Kelley, C.A., Coffin, R.B., Cifuentes, L.A., Mueller, J.G., 1998.  $^{13}\text{C}$  values of polycyclic aromatic hydrocarbons collected from two creosote-contaminated sites. *Organic Geochemistry* 152 (1-2), 43-58.
- [56] Hunkeler, D., Meckenstock, R., Sherwood-Lollar, B., Schmidt, T.C., Wilson, J.T., 2008. A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). USEPA, Ada, Oklahoma.
- [57] Kuder, T., Wilson, J.T., Kaiser, P., Kolhatkar, R., Philp, P., Allen, J., 2005. Enrichment of stable carbon and hydrogen isotopes during anaerobic biodegradation of MTBE: microcosm and field evidence. *Environmental Science and Technology* 39 (1), 213-220.
- [58] Numata, M., Nakamura, N., Koshikawa, H., Terashima, Y., 2002. Chlorine isotope fractionation during reductive dechlorination of chlorinated ethenes by anaerobic bacteria. *Environmental Science and Technology* 36 (20), 4389-4394.
- [59] Philp, R.P., Allen, J., Kuder, T., 2002. The use of the isotopic composition of individual compounds for correlating spilled oils and refined products in the environment with suspected sources. *Environmental Forensics* 3 (3-4), 341-348.
- [60] Reddy, C.M., Heraty, L.J., Holt, B.D., Sturchio, N.C., Eglinton, T.I., Drenzek, N.J., Xu, L., Lake, J.L., Maruya, K.A., 2000. Stable carbon isotope compositions of Aroclors and Aroclor contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 34(13), 2866-2870.
- [61] Sakaguchi-Söder, K., Jager, J., Grund, H., Matthaus, F., Schüth, C., 2007. Monitoring and evaluation of dechlorination processes using compound-specific chlorine isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 21, 3077-3084.
- [62] Shouakar-Stash, O., Frappe, S.K., Drimmie, R.J., 2003. Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Journal of Contaminant Hydrology* 60 (3-4), 211-228.
- [63] Shouakar-Stash, O., Drimmie, R.J., Frappe, S.K., 2005. Determination of inorganic chlorine stable isotopes by conditions flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19, 121-127.
- [64] Smallwood, B.J., Philp, R.P., Burgoyne, T.W., Allen, J., 2001. The use of stable isotopes to differentiate specific source markers for MTBE. *Journal of Environmental Forensics* 2, 215-221.
- [65] Warmerdam, E.M., Frappe, S.K., Aravena, R., Drimmie, R.J., Flatt, H., Cherry, J.A., 1995. Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Applied Geochemistry* 10 (5), 547-552.
- [66] Wilson, J.T., Adair, C., 2007. Monitored Natural Attenuation of Tertiary Butyl Alcohol (TBA) in Ground Water at Gasoline Spill Sites. USEPA, Ada, Oklahoma.
- [67] Yanik, P.J., O'Donnell, T.H., Macko, S.A., Qian, Y., Kennicutt II, M.C., 2003. Source apportionment of polychlorinated biphenyls using compound specific isotope analysis. *Organic Geochemistry* 34 (2), 239-251.
- [68] JUNG C C, SU H J. Chemical and stable isotopic characteristics of PM<sub>2.5</sub> emitted from Chinese cooking [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115577.
- [69] GUO Q J, WANG C Y, WEI R F, et al. Qualitative and quantitative analysis of source for organic carbon and nitrogen in sediments of rivers and lakes based on stable isotopes [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 195: 110436.
- [70] GUO Q J, ZHU G X, CHEN T B, et al. Spatial variation and environmental assessment of soil organic carbon isotopes for tracing sources in a typical contaminated site [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 175: 11-17.
- [71] NIJENHUIS I, SCHMIDT M, PELLEGGATTI E, et al. A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethene plumes at a complex multi-contamination events urban site [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 153: 92-105.
- [72] WANG Y P, ZHANG R, SONG Y H, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon at the western coastal areas of the Yellow Sea based on isotopic signatures [J]. *Ecological Indicators*, 2021, 127: 107725.

- [73] Mayer B, Fritz P, Prietzel J, et al. The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils[J]. *Applied geochemistry*, 1995, 10(2): 161-173.
- [74] Otero N, Soler A. Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain)[J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 3989-4000.
- [75] 郭庆军,陈同斌,杨军,等.利用不同形态硫同位素组成辨识土壤污染过程的方法初探[J].*环境科学学报*,2011,31(08):1730-1735.DOI:10.13671/j.hjkxxb.2011.08.026.
- [76] 任坤,潘晓东,兰干江,等.硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源[J].*环境科学*,2021,42(09):4267-4274.DOI:10.13227/j.hjkx.202101225.
- [77] Kim D M, Lim W L, Kwon H L, et al. Assessing soil contamination sources and pathways in mining area using Cu, Pb, Zn, and S isotopes[C]. 2022 Goldschmidt Conference. GOLDSCHMIDT, 2022.
- [78] Horst A, Renpenning J, Richnow H H, et al. Compound specific stable chlorine isotopic analysis of volatile aliphatic compounds using gas chromatography hyphenated with multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(17): 9131-9138.
- [79] Palau J, Cretnik S, Shouakar-Stash O, et al. C and Cl isotope fractionation of 1, 2-dichloroethane displays unique  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{37}\text{Cl}$  patterns for pathway identification and reveals surprising C-Cl bond involvement in microbial oxidation[J]. *Environmental science & technology*, 2014, 48(16): 9430-9437.
- [80] Palau J, Shouakar-Stash O, Hatijah Mortan S, et al. Hydrogen isotope fractionation during the biodegradation of 1, 2-dichloroethane: Potential for pathway identification using a multi-element (C, Cl, and H) isotope approach[J]. *Environmental science & technology*, 2017, 51(18): 10526-10535.
- [81] Rosell M, Palau J, Mortan S H, et al. Dual carbon-chlorine isotope fractionation during dichloroelimination of 1, 1, 2-trichloroethane by an enrichment culture containing *Dehalogenimonas* sp[J]. *Science of the total environment*, 2019, 648: 422-429.
- [82] Wang Y N, Li Y R, Yang S Y, et al. Source apportionment of soil heavy metals: A new quantitative framework coupling receptor model and stable isotopic ratios. *Environmental Pollution*, 2022,314. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120291>.
- [83] Stock B C, Jackson A L, Ward E J, et al. Analyzing mixing systems using a new generation of Bayesian tracer mixing models. *Other*, 2018(6). DOI:10.7287/peerj.preprints.26884v1.

## 附录 A 基于金属同位素技术进行污染溯源的典型案例

### A.1 选取同位素 $\delta$ 值和元素浓度数据作图、受体样品与污染源数据点呈线性趋势的污染溯源案例

#### A.1.1 案例基本情况

项目研究区位于某市，土壤样品汞浓度最高达 820 ng/g，远高于区域背景值 40 ng/g。通过现场踏勘识别主要潜在源为燃煤燃气电厂（CGFPP）和生活垃圾焚烧厂（MSWI）。研究区西南侧、东南侧和北侧各建有一个燃煤或燃气电厂（CGFPP）（生产时间分别为 1961-1992、1984 以来、1997 以来，北侧燃煤或燃气电厂 2002 年排放量为 16kg.y-1），西南侧建有一个城市固体废物焚烧厂（MSWI）（生产时间为 1969-1997 和 2001 以来）。

#### A.1.2 同位素样品采集与分析测试

采样区域面积为 3 km<sup>2</sup>，按照 20 cm\*20 cm 采集表层 3 cm 土壤。土壤钻探和土壤样品采集、保存参照 HJ/T 166、HJ 25.2。土壤样品流转参照 HJ/T 166。土壤、固体废物样品先进行干燥和研磨，土壤样品和固体废物样品前处理具体要求参照 HJ/T 166。

#### A.1.3 结果表征

采用样品与标准参考物质（NIST SRM 3133 Hg 溶液）中 Hg 元素同位素丰度比值的千分差( $\delta$ )表示同位素分析检测结果，定义为 $\delta^{202/198}\text{Hg}$ （‰）。

$$\delta^{202/198}\text{Hg}(\text{‰}) = \left( \frac{^{202/198}\text{Hg}_{\text{sample}}}{^{202/198}\text{Hg}_{\text{NIST3133}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{A.1})$$

式中： $\delta^{202/198}$ （‰）——样品与标准参考物质中 Hg 元素同位素丰度比值的千分差；

$^{202/198}\text{Hg}_{\text{sample}}$ ——样品中 Hg 元素轻（<sup>198</sup>Hg）、重（<sup>202</sup>Hg）两个同位素丰度比值；

$^{202/198}\text{Hg}_{\text{NIST3133}}$ ——标准参考物质中 Hg 元素轻（<sup>198</sup>Hg）、重（<sup>202</sup>Hg）两个同位素丰度比值。

根据计算，背景区表层土壤 $\delta^{202/198}\text{Hg}$ 均值为 $-0.82 \pm 0.22\%$ （2SD，n=3），城市表层土壤中测得的 $\delta^{202/198}\text{Hg}$ 值范围为 $-0.90 \sim 0.16\%$ 。

#### A. 1. 4 溯源分析

##### A. 1. 4. 1 同位素特征信息获取

未获得该燃煤或燃气电厂使用的煤炭相关数据和 Hg 排放通量的信息。根据文献资料，与全球燃煤相关的汞排放量按国家进行标准化， $\delta^{202}\text{Hg}$  的值约为  $-1.07\text{‰}$ 。

##### A. 1. 4. 2 数据制图

根据研究区土壤样品汞浓度和同位素特征，选取同位素丰度比值和元素浓度数据（如浓度的倒数等）作散点图，即  $1/\text{Hg}-\delta^{202}\text{Hg}$ 。

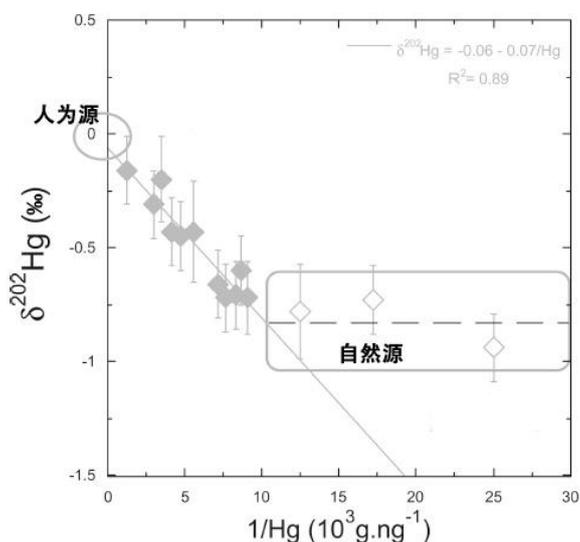


图 A. 1 表层土壤汞浓度与同位素丰度比值关系图（修改自 Estrade, 2011）

##### A. 1. 4. 3 潜在污染源与受体同位素特征对比分析

根据二维散点图中受污染环境介质样品同位素样品与潜在污染源样品、背景样品在图中的分布情况和接近程度，判定受污染环境介质中污染物与潜在污染源排放的污染物是否具有同源性。

汞浓度大于  $100 \text{ ng.g}^{-1}$  的样品  $1/\text{Hg}$  与  $\delta^{202}\text{Hg}$  呈线性关系 ( $r^2=0.89$ ，回归中排除了背景表层土)，受体样品数据点以某一潜在污染源和背景样品的分布范围为两端元呈线性分布，表明受体样品污染物主要来源于该污染源，表明城市表层土壤中的汞来自端元约为  $-0.05\text{‰}$  ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ) 的人为源和自然源的混合。

研究区多个燃煤燃气电厂和生活垃圾焚烧厂等人为源的汞同位素组成相对均一，说明主要来源于上述场地中的一类。根据文献资料，全球不同地区燃煤燃气电厂排放汞的同位素  $\delta^{202}\text{Hg}$  值在  $-1.07\text{‰}$  左右，与本案例所研究的城市土壤中汞

同位素估计值-0.05‰明显不同,所以燃煤或燃气电厂不是研究区表层土壤汞的主要来源。因此,判断生活垃圾焚烧厂是研究区表层土壤的主要污染源。

#### A. 1. 4. 4 贡献度分析

采用两个端元来分析人为源和自然源的贡献度:

$$\delta^{202}\text{Hg}_{\text{sample}} = f_A \delta^{202}\text{Hg}_A + f_B \delta^{202}\text{Hg}_B \quad (\text{A.2})$$

$$1 = f_A + f_B \quad (\text{A.3})$$

式中:  $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{sample}}$ ——土壤样品端元的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值;

$\delta^{202}\text{Hg}_A$ ——人为源端元的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值;

$\delta^{202}\text{Hg}_B$ ——自然源端元的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值;

$f_A$ ——污染源的贡献比例;

$f_B$ ——自然源的贡献比例。

根据人为源和自然源两个端元的同位素组成 ( $\delta^{202}\text{Hg}_A = -0.05\%$ 和 $\delta^{202}\text{Hg}_B = -0.82\%$ ), 计算得出人为源 ( $f_A$ ) 和自然源 ( $f_B$ ) 对表层土壤样品中汞的贡献度。在研究区表层土壤样品中,  $f_A$  的变化范围从背景区 0%到受影响最严重的土壤的 86%。研究区西南侧采样点中人为源贡献比较高, MC10 (48%)、SJ30 (51%)、SJ52 (66%)、SJ40 (81%), MB05 (51%) 和 SJ21 (86%)。



图 A. 2 表层土壤汞浓度及不同源贡献比示意图 (修改自 Estrade 等, 2011)

## A. 2 选取同位素 $\delta$ 值和元素浓度数据作图、受体样品与污染源数据点呈三角形分布的污染溯源案例

### A. 2.1 案例基本情况

研究区域位于中国某市。周围有许多金属矿山和煤矿，市内建有一些矿石冶炼厂和燃煤电厂。

通过调查分析表层土壤的 Cu 含量、同位素组成以及两个土壤剖面不同深度 Cu 浓度，结合潜在的 Cu 来源（尾矿、冶炼煤灰、煤、燃煤飞灰和地质成因土壤等），识别污染土壤中 Cu 的主要来源。

### A. 2.2 同位素样品采集与分析测试

采集区域六个可能主要污染源的土壤样品，包括冶炼厂（PG）、煤矿（BD）、燃煤电厂（HMK）、钒冶炼厂（PC）、钒钛磁铁矿区（LJ）和钒钛磁铁矿区（ZJ）。同时，在炼钢厂附近收集人为源样品，包括（1）冶炼厂的冶炼渣（PGZ）；（2）煤矿的煤样（BDM01）；（3）电厂燃煤烟气飞灰取样（HF1）；（4）钢厂除尘器冶炼粉尘收集的飞灰（HF2）；（5）钒钛磁铁矿区钒钛磁铁铁矿石（ZJK34），汽油（E1）和柴油尾气（E2）。

选取远离工业、交通等人为活动区域的土壤作为背景土壤。在污染区和背景区各布设了一个土壤剖面（PGS15 和 HS08），每个剖面采集 3 组样品（分别在地表以下 10-15 cm、50-55 cm 和 90-95 cm 深度取样），分别代表表层土、中层土和深层土。

土壤样品在 50 °C 的烘箱中烘干 24 h，挑出样品中的植物根系等杂质。将样品在玛瑙研钵中研磨至完全通过 200 目（75  $\mu\text{m}$ ）筛。在超净实验室中进行消解和净化。采用 Neptune Plus MC-ICPMS 进行 Cu 同位素分析。

选取与背景区土壤具有相近铜浓度的样品，测定其同位素值，作为自然源同位素组成。

### A. 2.3 结果表征

采用样品与标准参考物质（SRM NIST 976）中 Cu 元素同位素丰度比值的千分差( $\delta$ )表示同位素分析检测结果，定义为 $\delta^{65}\text{Cu}$ （‰）。

$$\delta^{65}\text{Cu}(\text{‰}) = \left( \frac{{}^{65}\text{Cu}_{\text{sample}}}{{}^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{A.4})$$

式中： $\delta^{65}\text{Cu}(\text{‰})$ ——样品与标准参考物质中 Cu 元素同位素丰度比值的千分差；

$^{65}\text{Cu}_{\text{sample}}$ ——样品中 Cu 元素轻、重两个同位素丰度比值；

$^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ ——标准参考物质中 Cu 元素轻、重两个同位素丰度比值。

根据计算，背景土壤 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为表层土壤（HS08A） $0.10 \pm 0.01 \text{‰}$ ，中层土壤（HS08B） $0.08 \pm 0.02 \text{‰}$ ，深层土壤（HS08C） $0.10 \pm 0.04 \text{‰}$ 。 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值较高，且垂直剖面上变化较小，反映出自然来源的均一性。

污染区表层土壤 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围为 $-0.17 \pm 0.01 \text{‰} \sim 0.18 \pm 0.01 \text{‰}$ ，平均值为 $0.00 \pm 0.25 \text{‰}$ （2SD, n=6）。PGS15 剖面表层土壤的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.10 \text{‰}$ ，中层土壤和深层土壤的 Cu 同位素值 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分别为  $0.03 \text{‰}$ 和  $0.04 \text{‰}$ 。

人为源样品的 $\delta^{65}\text{Cu}(\text{‰})$ 分别为：冶炼渣（ $1.29 \pm 0.08 \text{‰}$ ）、矿石（ $1.34 \pm 0.07 \text{‰}$ ）、冶炼飞灰（ $0.04 \pm 0.03 \text{‰}$ ）、煤（ $2.44 \pm 0.09 \text{‰}$ ）、煤飞灰（ $0.34 \pm 0.03 \text{‰}$ ）、汽油尾气（ $-0.06 \pm 0.02 \text{‰}$ ）、柴油尾气（ $-0.33 \pm 0.01 \text{‰}$ ）和背景土壤（ $0.10 \pm 0.03 \text{‰}$ ）。

## A. 2. 4 溯源分析

### A. 2. 4. 1 同位素特征信息获取

同位素特征信息主要通过上述样品检测获得。

### A. 2. 4. 2 数据制图

根据研究区土壤样品铜浓度和同位素特征，选取同位素比值和浓度的倒数作散点图，即  $1/\text{Cu}-\delta^{65}\text{Cu}$  浓度三维分布图。

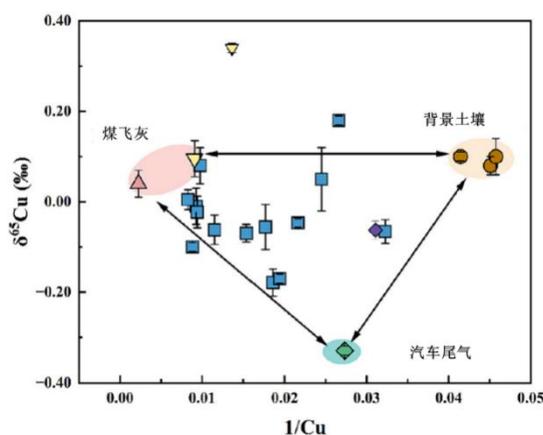


图 A. 3 铜浓度和同位素关系图（修改自 Xia 等，2023）

#### A. 2. 4. 3 潜在污染源与受体同位素特征对比分析

5 个端元样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$  值差异较大。污染区表层土壤具有较轻的铜同位素组成, 介于冶炼飞灰、煤飞灰、汽车尾气和背景土壤之间。 $\delta^{65}\text{Cu}$  和  $1/\text{Cu}$  二维图也表明污染土壤中的 Cu 来自三个端元: 冶炼飞灰和煤飞灰、汽车尾气和背景土壤。

使用铜含量和铜同位素混合模型进行源解析。土壤铜主要影响端元为背景土壤(端元 A, Cu 含量低,  $\delta^{65}\text{Cu}$  值高)、冶炼飞灰和煤飞灰(端元 B, Cu 含量高,  $\delta^{65}\text{Cu}$  值相对较高)和柴油尾气(端元 C, Cu 浓度中等,  $\delta^{65}\text{Cu}$  值较低)。

#### A. 2. 4. 4 贡献度分析

使用如下方程量化三个端元的贡献率:

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sample}} = f_{\text{A}}\delta^{65}\text{Cu}_{\text{A}} + f_{\text{B}}\delta^{65}\text{Cu}_{\text{B}} + f_{\text{C}}\delta^{65}\text{Cu}_{\text{C}} \quad (\text{A.5})$$

$$C_{\text{sample}} = f_{\text{A}}C_{\text{A}} + f_{\text{B}}C_{\text{B}} + f_{\text{C}}C_{\text{C}} \quad (\text{A.6})$$

$$1 = f_{\text{A}} + f_{\text{B}} + f_{\text{C}} \quad (\text{A.7})$$

式中:  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sample}}$ ——土壤样品端元的 $\delta^{65}\text{Cu}$  值;

$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{A}}$ ——飞灰端元的 $\delta^{65}\text{Cu}$  值;

$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{B}}$ ——汽车尾气端元的 $\delta^{65}\text{Cu}$  值;

$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{C}}$ ——背景土壤端元的 $\delta^{65}\text{Cu}$  值;

$C_{\text{sample}}$ ——土壤样品中的 Cu 含量;

$C_{\text{A}}$ ——飞灰样品中的 Cu 含量;

$C_{\text{B}}$ ——汽车尾气样品中的 Cu 含量;

$C_{\text{C}}$ ——背景土壤中的 Cu 含量;

$f_{\text{A}}$ ——飞灰源的贡献比例;

$f_{\text{B}}$ ——汽车尾气源的贡献比例;

$f_{\text{C}}$ ——自然源的贡献比例。

根据计算, 区域土壤中铜的主要来源是背景土壤, 贡献率为 46%, 范围 23.0%~84.0%; 飞灰(冶炼飞灰和煤飞灰)对土壤 Cu 的贡献率在 1.64%~32.32% 之间, 平均为 29%; 汽车尾气对区域土壤 Cu 的贡献率约为 25%。

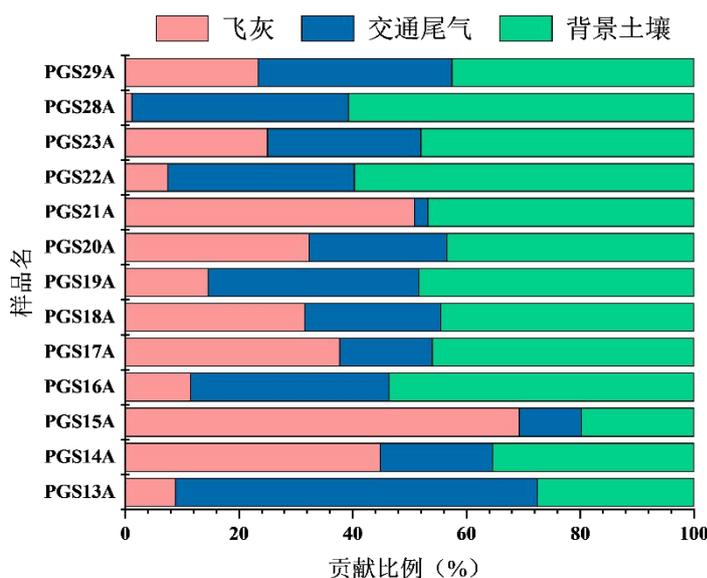


图 A.4 土壤铜源贡献图 (修改自 Xia 等, 2023)

### A.3 选取同位素 $\delta$ 值和两种元素浓度比值作图、受体样品与污染源数据点呈三角形分布的污染溯源案例

#### A.3.1 案例基本情况

研究区为法国塞纳河流域，总面积约 79,000 km<sup>2</sup>，流域内约居住 1600 万人口，平均人口密度达 215 人/km<sup>2</sup>，是欧洲受人类活动影响最严重的河流系统之一。流域地质以碳酸盐岩为主，南部小范围出露火成岩。大部分区域为农业用地，工业活动主要集中在巴黎及下游区域。

塞纳河河水溶解锌浓度介于 1–74 nmol/L 之间，显著高于世界大型河流的背景值，反映强烈的人为锌输入。潜在污染源包括：城市屋顶锌板淋溶（屋顶径流）、道路径流、生活污水与工业废水、污水处理厂出水、农业来源（如化肥、污泥肥料）及大气沉降。本案例旨在利用锌同位素技术解析这些源对河水锌的贡献。

#### A.3.2 同位素样品采集与分析测试

样品于 2004 年 5 月至 2007 年 3 月期间采集自塞纳河流域，共分为三类：

时间序列样品：在巴黎段 IPGP 校园附近每月或每两月采样，涵盖不同水文期（流量 100–1100 m<sup>3</sup>/s），共 38 个样品；

空间断面样品：从塞纳河源头至河口，包括 2006 年 2 月洪水期和 2006 年 7 月枯水期两次采样，同时采集主要支流（Aube、Yonne、Marne、Oise 等）样品；

污染源样品：包括巴黎市区与农村地区（Morvan）雨水、屋顶径流、道路径流、未处理污水、污水处理厂出水（Noisy-le-Grand 和 Achères 处理厂）、化肥（氮、磷、钾肥）、石灰岩（白垩纪白垩）、花岗岩（Morvan）及屋顶锌板淋溶实验样品。

所有河水样品使用酸清洗的 2 L 采样器在水面下 1.5 m 处采集，立即经 0.2 μm 醋酸纤维素或 Millipore Express 滤膜过滤，滤液用超纯 HNO<sub>3</sub> 酸化至 pH=2，并于 4°C 冷藏保存。锌的化学分离采用经改进的离子色谱法，专为低浓度天然水体设计，有效去除了基质干扰。锌同位素分析在 ICP-MS 使用 Neptune 多接收器电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）完成，分析精度优于 0.04‰（2σ）。为验证方法的准确性，同步分析了标准物质（如 JMC-Zn、SRM916-Cu），并对高有机物样品进行了紫外辐照预处理，以排除有机物对分离流程的潜在影响。

### A. 3. 3 结果表征

样品的同位素组成以归一化为 δ<sup>66</sup>Zn 值报告，定义为样品与标准参考物质 JMC3-0749 LZn 的 <sup>66</sup>Zn/<sup>64</sup>Zn 比值千分差。

$$\delta^{66}\text{Zn}=[(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}/(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}-1]\times 1000 \quad (\text{A.8})$$

塞纳河河水溶解锌的 δ<sup>66</sup>Zn 值变化范围显著，介于 0.07‰ 至 0.58‰ 之间。空间上，上游源头地区（如 Aube 河 S31 样品）δ<sup>66</sup>Zn 最高（0.58‰），向河口方向逐渐降低，河口前样品（S38）达最低值（0.09‰）。时间上，巴黎段样品 δ<sup>66</sup>Zn 随流量增加而升高，枯水期值较低（<0.18‰），洪水期较高（0.20–0.30‰）。

### A. 3. 4 溯源分析

#### A. 3. 4. 1 同位素特征信息获取

通过系统测定流域内各类潜在源的锌同位素组成，建立了详细的源特征数据库。人为源如屋顶锌板、道路径流等具有低 δ<sup>66</sup>Zn 值（负偏），而自然风化源（如碳酸盐岩）具有高 δ<sup>66</sup>Zn 值（正偏）。污水处理厂出水与化肥等源具有中间值，但彼此间仍可区分。各类潜在污染源的锌同位素组成特征显著不同：屋顶径流：δ<sup>66</sup>Zn 为 -0.04‰（平均），锌浓度极高（平均 8431 nmol/L）；道路径流：δ<sup>66</sup>Zn 最低达 -0.11‰；污水处理厂出水：δ<sup>66</sup>Zn 为 0.07‰（溶解相），污泥为 0.31‰；化肥：δ<sup>66</sup>Zn 较高，介于 0.19–0.42‰；自然源：δ<sup>66</sup>Zn 为 0.88‰。

### A. 3. 4. 2 数据制图

为解析塞纳河水中锌的来源及混合过程，选取对人为污染指示性强的 Cu/Zn 摩尔比作为关键参数，绘制了  $\delta^{66}\text{Zn}$  与 Cu/Zn 的关系图。该图显示所有样品点落在自然端元与人为端元（污水处理厂出水）的混合区域内。

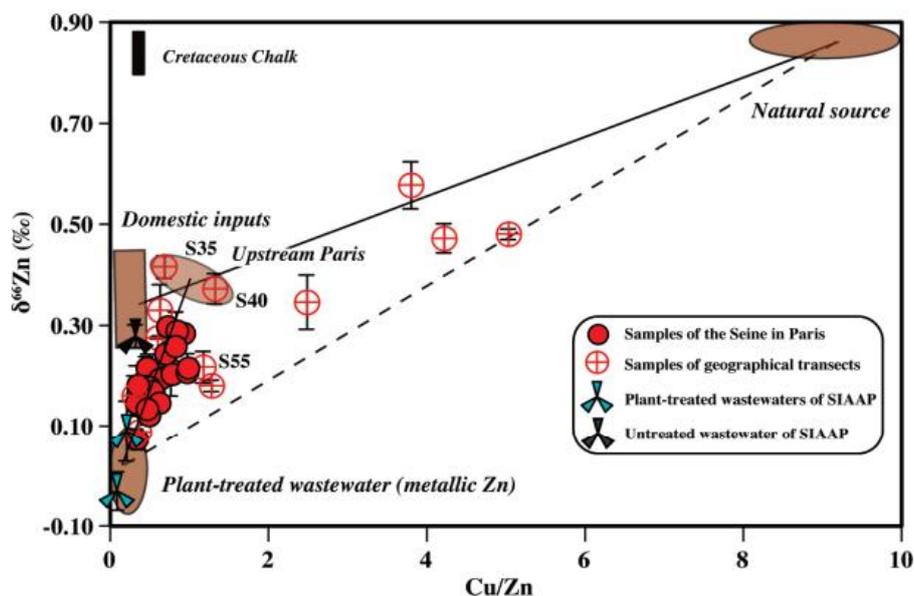


图 A. 5 塞纳河河水锌同位素与铜锌浓度比值关系图 (Chen, 2008)

### A. 3. 4. 3 潜在污染源与受体同位素特征对比分析

塞纳河水中  $\delta^{66}\text{Zn}$  与 Cu/Zn 比值之间存在明显的正相关关系，即随着 Cu/Zn 比值的降低（人为污染贡献的增加）， $\delta^{66}\text{Zn}$  值也相应降低（向轻同位素特征偏移），表明巴黎大都市区的人为活动是下游锌污染和同位素组成变化的主要驱动因素。具体而言：城市屋顶锌板是贡献最大的点源，其特征是极低的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值（约  $-0.04\text{‰}$ ）和极低的 Cu/Zn 摩尔比（约 0.16），这与自然风化端元（ $\delta^{66}\text{Zn} \approx 0.88\text{‰}$ ，Cu/Zn  $\approx 9$ ）形成鲜明对比。污水处理厂出水，虽然其  $\delta^{66}\text{Zn}$  值（约  $0.07\text{‰}$ ）高于纯粹的屋顶锌，但其 Cu/Zn 比值同样很低，表明其锌主要源自城市活动，经处理后其同位素组成可能因处理过程中的分馏或混合而发生变化。关于农业来源，尽管农业活动（如肥料施用、污泥农业利用）会向流域内输入锌（其  $\delta^{66}\text{Zn}$  值约为  $0.19\text{--}0.42\text{‰}$ ），但农村地区河流样品的 Cu/Zn 比值和  $\delta^{66}\text{Zn}$  值表明这些锌很少以溶解态直接进入河流，它们绝大部分被土壤胶体强烈吸附固定，导致了流域内锌的“源”（输入量）与“汇”（河流输出量）之间的巨大不平衡。因此，农业输入是重要的流域锌源，但不是溶解态河水中锌的直接主要来源。关于大气沉降，雨水

虽然具有一定的锌浓度 ( $\delta^{66}\text{Zn} \approx 0.20\text{‰}$ )，但其同样被土壤有效截留，且其 Cu/Zn 比值与城市源不同，表明它不是控制河水溶解态锌同位素组成的主要端元。

因此，塞纳河溶解态锌主要来源于城市人为活动，尤其是与金属锌使用相关的源（如屋顶材料），并经历了从上游自然源主导到下游人为源主导的混合过程。

#### A. 3. 4. 4 贡献度分析

基于同位素质量平衡模型，使用三元混合方程计算各端元的贡献比例：

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{sample}} = f_A \times \delta^{66}\text{Zn}_A + f_B \times \delta^{66}\text{Zn}_B + f_C \times \delta^{66}\text{Zn}_C \quad (\text{A.9})$$

$$(\text{Cu/Zn})_{\text{sample}} = f_A \times (\text{Cu/Zn})_A + f_B \times (\text{Cu/Zn})_B + f_C \times (\text{Cu/Zn})_C \quad (\text{A.10})$$

$$1 = f_A + f_B + f_C \quad (\text{A.11})$$

其中端元 A、B、C 分别代表自然风化源、城市污水锌、金属锌源（如屋顶径流）。选取代表性端元值：自然源 ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.88\text{‰}$ ,  $\text{Cu/Zn} = 9$ )、城市污水 ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.35\text{‰}$ ,  $\text{Cu/Zn} = 0.5$ )、金属锌源 ( $\delta^{66}\text{Zn} = -0.04\text{‰}$ ,  $\text{Cu/Zn} = 0.16$ )。

结果表明，在巴黎城市段，污水处理厂出水对锌的贡献在 35% 至 95% 之间，平均约 70%，且贡献率随流量减少而增加；自然源锌的贡献在整个流域均不超过 20%，在巴黎上游仅占约 7%；农村地区样品需引入第三端元（如农村生活污水或工业锌）才能解释其同位素组成，但其贡献相对较小。综上所述，塞纳河河水中的锌主要来源于人为活动 (>90%)，尤其是巴黎城市地区的屋顶锌释放和污水处理厂出水。

### A. 4 选取同位素 $\delta$ 值和非质量分馏 $\Delta$ 值作图、受体样品与污染源数据点呈三角形分布的污染溯源案例

#### A. 4. 1 案例基本情况

研究对象为中国近海岸表层沉积物中汞污染来源，包括渤海 (BS)、黄海 (YS)、东海 (ECS)、南海 (SCS) 四海域，四海域沿中国东部—南部经济密集带（环渤海、长三角、珠三角）与太平洋相连，气候、水文及沉积输入差异显著。渤海 (BS)：浅水（平均 18 m），近乎封闭，黄河输入巨量泥沙 ( $1.2 \times 10^9 \text{ t/yr}$ )，海水低盐 ( $\approx 30$ )、低温 ( $0 \sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ )，悬浮物高。黄海 (YS)：中等水深 (55 m)，旧黄河曾长期供沙 ( $3.0 \times 10^{12} \text{ t}$ )，水更清，盐度  $\approx 32$ ，温度  $15 \sim 24 \text{ }^\circ\text{C}$ 。东海 (ECS)：开阔（宽  $> 500 \text{ km}$ ，60 m 深），长江年输沙  $5.0 \times 10^8 \text{ t}$ ，亚热带气候，盐度高 ( $> 34$ )，温度  $20 \sim 26 \text{ }^\circ\text{C}$ 。南海 (SCS)：热带季风，全年高温 ( $25 \sim 28 \text{ }^\circ\text{C}$ )，丰雨 ( $1100 \sim 2500 \text{ mm/yr}$ )，珠江年输沙  $9.0 \times 10^7 \text{ t}$ ，河口污染显著。

#### A. 4.2 同位素样品采集与分析测试

采样：2011.6 与 2012.5 两航次，共 141 份 0~3 cm 表层沉积物（渤海 29、黄海 55、东海 37、长江口 20），另加南海 6 份、珠江口 37 份及大连工业区 7 份 0~2 cm 表层土壤；样品-20 °C 冷冻后-45 °C 冻干、研磨至<80 目。

分析测试：总汞（THg）使用 Hydra-C Hg 分析仪（EPA 7473）初测；王水 95 °C 消解后，ICP-MS 复测消解液浓度，验证其结果是否一致。消解液稀释至 1~3 ng·mL<sup>-1</sup>，利用 MC-ICP-MS（Nu-Plasma II）测定汞同位素；用 NIST-997 Tl 作为内标和 NIST-3133 Hg（标样间插）校正其质量歧视效应。UM-Almadén 和 GGBW07310（沉积物标准物质）2SD 不确定度代表了沉积物和土壤中汞同位素比值的典型分析不确定度，2SD 不确定度为 $\delta^{202}\text{Hg}$  0.14‰、 $\Delta^{199}\text{Hg}$  0.04‰、 $\Delta^{200}\text{Hg}$  0.03‰、 $\Delta^{201}\text{Hg}$  0.04‰。

#### A. 4.3 结果表征

汞同位素的质量分馏表示方法如下：

$$\delta^{202}\text{Hg}(\text{‰}) = \left( \frac{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{样品}}}{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{NIST SRM 3133-1}}} \right) \times 1000 \quad (\text{A.12})$$

其中  $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$  代表两个同位素原子丰度的比值。

当采用样品-标准间插法测试时，这些比值还需要通过与该样品相邻前后两个标准的同位素比值的平均值进行同位素的质量分馏计算，公式如下：

$$\delta^{202}\text{Hg}(\text{‰}) = \left( 2 \times \frac{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{样品}}}{\left( \frac{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{NIST SRM 3133-1}} + (^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{NIST SRM 3133-2}}}{2} \right)} \right) \times 1000 \quad (\text{A.13})$$

其中 NIST SRM 3133-1 和 NIST SRM 3133-2 分别为样品测试前后两个标准。

汞既有奇数又有偶数同位素非质量分馏，指的是实验测得的同位素值与基于理论质量分馏定律计算值的偏差，计算公式如下：

$$\Delta^{199}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{199}\text{Hg} - 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (\text{A.14})$$

$$\Delta^{200}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{200}\text{Hg} - 0.502 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (\text{A.15})$$

$$\Delta^{201}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{201}\text{Hg} - 0.752 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (\text{A.16})$$

表 A.1 边缘海域表层沉积物中 THg 浓度和同位素比率及样品信息统计

区域	N	值	TOC (%)	pH	深度 (m)	THg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{200}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)
渤海	29	最小值	0.08	7.91	12.5	9.7	-1.48	-0.01	-0.04	-0.04
		最大值	2.18	8.68	38.0	159.6	-0.09	0.19	0.08	0.10
		平均值	1.34	8.29	23.7	38.7	-0.93	0.09	0.02	0.05
黄海	55	最小值	0.16	7.7	20.7	7.0	-2.43	0.07	-0.02	-0.04
		最大值	2.78	8.58	79.0	47.4	-0.47	0.31	0.09	0.16
		平均值	1.38	8.13	53.7	24.2	-1.82	0.19	0.04	0.08
东海	37	最小值	0.51	8.02	39.5	8.9	-2.19	0.03	0.00	-0.02
		最大值	2.36	8.53	99.5	67.7	-1.13	0.22	0.07	0.14
		平均值	1.15	8.24	67.5	27.3	-1.63	0.12	0.03	0.06
长江口	20	最小值	0.67	7.93	10.0	8.2	-1.54	-0.08	-0.02	-0.07
		最大值	1.36	8.4	57.0	84.3	-0.74	0.01	0.04	0.00
		平均值	1.20	8.11	26.1	48.8	-0.98	-0.02	0.01	-0.03
南海	6	最小值	—	—	2918.0	66.0	-2.82	0.21	0.01	0.25
		最大值	—	—	3739.0	84.0	-2.10	0.45	0.09	0.39
		平均值	—	—	3402.0	75.5	-2.44	0.35	0.05	0.33
珠江口	37	最小值	—	—	3.0	38.0	-2.80	-0.15	-0.04	-0.16
		最大值	—	—	26.0	251.0	-0.68	0.16	0.06	0.17
		平均值	—	—	8.2	98.4	-1.60	-0.01	0.02	-0.02
城市土壤 (大连)	7	最小值	—	—	—	23.4	-0.67	-0.02	-0.03	-0.03
		最大值	—	—	—	912.7	-0.37	0.04	0.02	0.03
		平均值	—	—	—	295.5	-0.50	0.01	0.01	0.01

#### A. 4. 4 溯源分析

##### A. 4. 4. 1 同位素特征信息获取

工业排放输入：该研究以大连沿海工业区的表层土壤作为工业直接排放汞的端元样本，其汞同位素特征表现为  $\delta^{202}\text{Hg}=-0.50\pm 0.10\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.01\pm 0.02\text{‰}$ 。

河流陆源输入：对于河流输入的陆源汞，研究采用珠江三角洲受污染河流沉积物作为端元样本，其汞同位素特征为  $\delta^{202}\text{Hg}=-1.65\pm 0.54\text{‰}$ ， $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.11\pm 0.09\text{‰}$ 。

大气沉降：大气沉降汞的端元样本则选取自南海深海离岸沉积物，其汞同位素特征为  $\delta^{202}\text{Hg}=-2.44\pm 0.25\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}=0.35\pm 0.08\text{‰}$ 。

##### A. 4. 4. 2 数据制图

由于不同汞源具有可区分的同位素组成，可建立二元或三元混合模型来识别汞源并量化其贡献。该研究根据研究区海洋表层沉积物中汞同位素组成  $\delta^{202}\text{Hg}$  和  $\Delta^{199}\text{Hg}$ ，作散点图，构建三元混合模型。（图 A.6）。

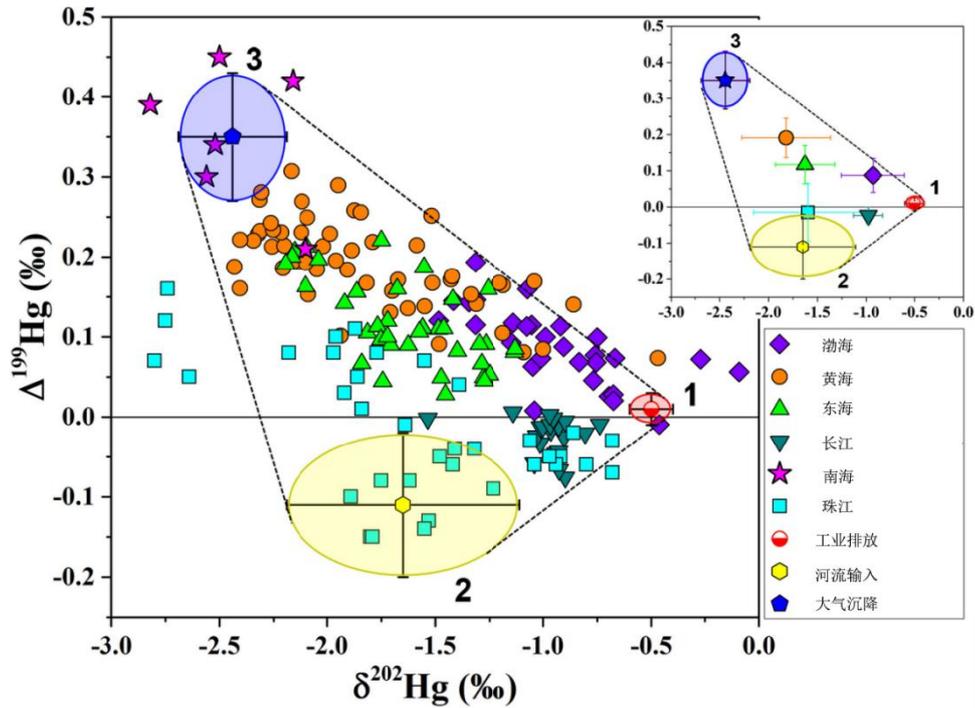


图 A.6 基于中国边缘海表层沉积物中  $\delta^{202}\text{Hg}$  和  $\Delta^{199}\text{Hg}$  值构建三元混合模型

#### A. 4. 4. 3 潜在污染源与受体同位素特征对比分析

在渤海（BS）、长江口及珠江口，陆源输入是沉积物中汞的主要来源，其中渤海以直接工业废水汞排放为主导，而这两个河口则以河流汞输入为主导。南海沉积物中的汞几乎完全来源于大气汞沉降，这是因为研究中已将南海深海离岸沉积物用作大气汞源的端元样本。在黄海（YS）的大部分沉积物中，大气汞沉降同样是最大的汞来源，但河流汞输入的贡献也较为显著。黄海中靠近山东、辽宁两省的部分沉积物，其汞的最大来源是工业排放。对于东海（ECS）而言，沉积物汞的主要贡献源呈现出明显的空间差异：河口沉积物中以陆源输入为主，而离岸沉积物中则转变为大气沉降为主。

#### A. 4. 4. 4 贡献度分析

研究区中国边缘海表层沉积物汞同位素变化是由于工业排放、河流输入和大气沉降以不同比例混合后的结果。因此，可以使用三个端元来描述该体系中的同位素质量平衡。

$$f_1 \times \delta^{202}\text{Hg}_1 + f_2 \times \delta^{202}\text{Hg}_2 + f_3 \times \delta^{202}\text{Hg}_3 = \delta^{202}\text{Hg}_{\text{sample}} \quad (\text{A.17})$$

$$f_1 \times \Delta^{199}\text{Hg}_1 + f_2 \times \Delta^{199}\text{Hg}_2 + f_3 \times \Delta^{199}\text{Hg}_3 = \Delta^{199}\text{Hg}_{\text{sample}} \quad (\text{A.18})$$

$$f_1 \times \Delta^{200}\text{Hg}_1 + f_2 \times \Delta^{200}\text{Hg}_2 + f_3 \times \Delta^{201}\text{Hg}_3 = \Delta^{201}\text{Hg}_{\text{sample}} \quad (\text{A.19})$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (\text{A.20})$$

式中 $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{sample}}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}_1$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}_2$ 和 $\delta^{202}\text{Hg}_3$ 分别代表海洋表层沉积物、工业排放、河流输入和大气沉降三个端元的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值； $f_1$ 、 $f_2$ 、 $f_3$ 分别代表工业排放、河流输入和大气沉降的贡献比例。

渤海沉积物中汞的陆源输入（ $f_1 + f_2$ ）贡献率超过 70%，其中工业废水直接排放（ $f_1 \approx 40\%$ ）为主要来源，河流输入（ $f_2 \geq 30\%$ ）次之，大气沉降（ $f_3 < 30\%$ ）贡献较低。在两大河口区域，汞污染输入呈现以河流主导的显著特征：河流输入（ $f_2$ ）占比 60%~80%，远高于直接工业排放（ $f_1$ ，约占 10%~20%）和大气沉降（ $f_3 < 10\%$ ）。黄海海域汞的来源以大气沉降（ $f_3 \approx 50\% \sim 60\%$ ）为主，河流输入（ $f_2 \approx 20\% \sim 30\%$ ）次之；仅在山东与辽宁近岸，工业直接排放（ $f_1 \approx 30\%$ ）贡献显著，形成局地工业主导型输入。东海汞输入呈现显著的空间分异特征：在长江口等河口区域，陆源输入（ $f_1 + f_2$ ）占主导，贡献率达 92.7%，且以河流输入为主；随离岸距离增加，至 E8、E9 等站位，大气沉降（ $f_3$ ）贡献上升至 50.9%，成为主要来源。南海沉积物中汞几乎完全来源于大气沉降（ $f_3$ 贡献趋近 100%），该结果虽与模型中将其设为大气端元有关，但更真实体现了其远洋属性：南海深海区（水深 > 2900 m）远离大陆，陆源输入可忽略。