

南极大气气溶胶中铅同位素比值的研究

郝春莉¹, 林奇², 张远辉², 陈立奇², 赵丽¹, 庄峙厦^{1,3} (1. 厦门华夏职业学院分析测试实验室, 福建 厦门 361024; 2. 国家海洋局第三海洋研究所, 国家海洋局海洋-大气化学与全球变化重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过对电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的工作条件和参数进行优化,建立了ICP-MS测定铅同位素比值的精确方法,测量了2007—2009年南极中山站采集到的气溶胶样品中 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值。结果表明,南极大气气溶胶中铅同位素比值在逐年缓慢地发生线性变化,线性相关系数为0.996 2;气溶胶铅同位素示踪揭示南极附近国家(除南非)释放的铅可能成为南极大气中铅的重要来源。

关键词: 南极; 气溶胶; 铅同位素比; 铅来源

中图分类号: X830.2 文献标志码: A 文章编号: 1002-6002(2012)04-0041-04

The Lead Isotope Ratios Study of Aerosol in Antarctica

HAO Chun-li¹, LIN Qi², ZHANG Yuan-hui², et al. (1. The Testing Lab of Xiamen Huaxia Vocational College, Xiamen 361024, China; 2. Third Institute of Oceanography, Key Laboratory of GCMAC, State Oceanic Administration, Xiamen 361005; China)

Abstract: By optimizing the operating parameters, a methodology for a precise and accurate determination of lead isotope ratios based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been developed. The developed method has been applied to determine the lead isotope ratios ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) in aerosol samples collected at the Antarctic Zhongshan Station during 2007—2009. The result indicated that lead isotope ratios of the Antarctica aerosol samples ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) increased linearly year by year from 2007 to 2009 with a linear correlation coefficient of 0.996 2. Moreover, the lead isotopic composition of the aerosol in Antarctica collected at the Zhongshan Station was close to the values of the countries surrounding Antarctica (except South Africa), suggesting that the important source of lead in Antarctica atmosphere might be the lead released in these countries.

Key words: Antarctica; Aerosol; Lead isotope ratios; Lead source

铅在自然界中存在 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 4种稳定同位素,除了 ^{204}Pb 为非放射性成因外,其他3种同位素是放射性同位素 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 衰变的最终产物,丰度值不断变化。由于铅的同位素变化可用质谱精确测量,因此这种变化通常被用于环境过程的示踪物^[1-3]。由于大气中铅的来源不同,其同位素组成有很大变化,并且铅同位素质量重,同位素间的相对质量差异较小,其在大气物理、化学过程中的分馏作用对铅同位素比的影响较小。因此,利用铅同位素组成的变化可准确反映出大气中不同污染物来源的“指纹特征”,是研究大气污染物来源和传输途径的一种非常理想的示踪剂。

由于加铅汽油的使用以及工业高温生产过程

中铅的排放,目前全球范围内已广泛受到铅的污染。南极尽管远离人类活动区,且有环绕南极的大气复合带的屏障作用,是地球上至今未被开发、受人类活动影响和环境污染最少的洁净大陆,但是在大气、海流传输以及南极科考活动的作用下,人类活动的铅等污染物还是在南极地区留下了许多记录,Rosman等^[4]在1994年首次报道了南极积雪中铅同位素的测量结果,证实了南极的表层雪已受到人为铅的严重污染。获取南极大气铅同位素指纹特征大气污染来源的资料,有利于人类更全面地掌握和预测全球环境的变化。但是,目前有关南极地区环境污染物的铅同位素示踪研究,在国际上仅有个别学者涉及到,至于大气铅同位素示踪研究几乎是空白。该文以我国南极中山

收稿日期: 2010-12-27; 修订日期: 2011-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(40676062); 国家海洋局海洋-大气化学与全球变化重点实验室开放基金项目(hxjcht008)

作者简介: 郝春莉(1982-),女,河南焦作人,硕士研究生,工程师。

站大气连续采样站作为主要观测研究平台,利用铅同位素比示踪技术,对2007—2009年连续3年南极中山站采集到的气溶胶样品进行铅同位素比值测定,以期示踪南极大气中铅的来源。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

500EL 风控大容量气溶胶采样系统(美国),7500ce 电感耦合等离子体质谱仪(美国),CEM 微波消解仪(美国),Milli-Q 超纯水处理系统(美国),BSB-939-IR 酸蒸馏纯化器(德国)。除了采样系统,其他仪器均放置在万级的洁净室内。

HNO_3 (67%) 为优级纯(德国),需再经 BSB-939-IR 酸蒸馏纯化器 3 次纯化。铅同位素标准物质: SRM-981 (美国); 实验中使用超纯水 (18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$): Milli-Q 净化水装置制得。⁷ Li、⁸⁹ Y、¹⁴⁰ Ce、²⁰⁵ Tl 调谐液以及多元素混标 Part#5183-4687 及内标 Part#5183-4682 溶液均购于美国。根据实际需要 3 次纯化过的 HNO_3 及去离子水 (18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制不同浓度的标准溶液。实验所用器皿均在 30% HNO_3 中浸泡 24 h 以上,然后再用去离子水、纯水充分洗净,烘干备用。所用试剂的纯化、器皿的洗涤、溶液的配制等均在百级的超净实验室进行。

1.2 样品采集

本实验所有样品均来自我国 2007—2009 年南极中山站的大气连续观测台,利用风控大容量气溶胶采样器连续采样,将大气气溶胶采集在 Whatman 41# 滤膜上,每个样品连续采集 7d 左右,放入经过酸化处理过的聚丙烯袋中,在冰箱中冷冻保存。同时进行气象参数(如风速、风向、气温、气压、湿度等)观测。

1.3 样品前处理

气溶胶样品的预处理、纯化均在百级的超净实验台中进行。用塑料剪刀准确剪取 1/8 的滤膜试样,粉碎后放入聚四氟乙烯消解罐,加入 5 mL 重蒸硝酸密封好后放入微波消解仪中运行消解程序,待程序执行完毕、罐内压力消除后,打开消解罐,将消解罐置于电热板上加热至接近蒸干,最后准确加入 3 mL 3 次纯化后的 5% HNO_3 ,将样品转移至样品瓶中。空白滤膜做同样处理。

1.4 仪器工作参数

Agilent 7500ce 型 ICP-MS 安装了 shield torch

等离子体屏蔽技术,可以消除等离子体的二次放电效应,极大地减少等离子体噪声对同位素比测定的影响^[5]。由于样品量较小,实验采用 100 μL PFA 微量同心雾化器,该雾化器的雾化效率很高,其稳定性较好,并且小样品量大大减少了基体元素对仪器稳定性的影响。采用低记忆效应的石英双通道型的雾化室,并用 Piltier 半导体控温于 $(2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,消除样品引入时产生的大量水蒸气,提高了 ICP 功率用于样品基体的效率^[5]。以 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Li、Y、Ce、Tl 的混合标准溶液对仪器条件进行最优化选择,使溶液中各个元素的相对标准偏差 RSD 较小(0.1s 积分条件下小于 1%)。仪器最优化参数列于表 1。

表 1 仪器操作条件和参数

参数	数值
RF 功率(W)	1 500
采样深度(mm)	8
等离子体气流速/(L/min)	15
雾化器类型	100 μL PFA 微量雾化器,虹吸自提升方式
进样速率($\mu\text{L}/\text{min}$)	约 50
雾化器类型	石英双通道
雾化腔温度($^\circ\text{C}$)	2
分析模式	同位素比模式
同位素测定积分时间(s)	²⁰⁶ Pb 为 10, ²⁰⁷ Pb 为 10, ²⁰⁸ Pb 为 5
测定重复次数(次)	6

1.5 实验方法

在选定的 ICP-MS 工作条件下,首先在时间分辨模式下对样品中的铅含量进行测定。接着在同位素比测定模式下同时测定样液中的 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb,在测样开始和结束时测定了标准物质 SRM-981 溶液的铅同位素比值用来校正质量效应和仪器参数。在测定过程中选定其中一个实际样品作为质控标样,每测定 5 个样品后测定一次,对仪器进行校正。

2 结果与讨论

2.1 方法准确性与稳定性

实验环境、试剂与仪器参数对实验方法的准确性都有一定的影响。

本实验所用的试剂主要是 HNO_3 ,其中铅的最高允许含量是 0.01 $\mu\text{g}/\text{g}$,是南极表层雪中铅

含量的数万倍,因此必须经过多次纯化。将3次纯化后的硝酸配制成5%的溶液,用ICP-MS半定量分析,结果其中铅含量可低至 10^{-11} g/g,可以满足实验要求。

用ICP-MS进行同位素比值分析过程中,蠕动泵的蠕动、雾化器雾化效率的波动、等离子体中离子化效率的波动、等离子体瞬间不稳定、电子元件噪音均会影响分析的精密度。用 $2 \mu\text{g/L}$ Pb SRM981标准溶液调整仪器的离子透镜电压及其他参数,使 ^{208}Pb 、 ^{206}Pb 信号强度达到最大值并同时使 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的精确度最好。

通过对仪器参数(如扫描次数、采样点数、积分时间等)的优化,可以有效地减小仪器噪音。

用ICP-MS测定消解、浓缩后的样液中的铅含量为 $0.5 \sim 3 \mu\text{g/L}$ 。在此浓度范围内,测定铅同位素标准溶液的同位素比值几乎不变,即在该浓度范围内测得的同位素比值无需进行时间校正,而且在该浓度范围内测得的比值与给定的标准值的偏差均在1%以内。

实验考察了仪器测定铅同位素比值的长期稳定性。表2为一天内仪器连续工作10 h测定实际样品的结果,表明仪器工作状态比较稳定。

表2 仪器长期稳定性

比值	测得值										平均值	RSD(%)
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.104	2.100	2.103	2.105	2.098	2.100	2.097	2.103	2.101	2.101	0.13	
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.839 4	0.838 1	0.839 9	0.842 5	0.837 6	0.836 5	0.837 2	0.837 3	0.837 2	0.838 4	0.22	

2.2 空白干扰

在对背景点大气气溶胶样品中铅同位素比值进行测定时,空白干扰是重点考虑的内容。本文随机抽取5张空白滤膜,按照第1.3节的样品前

处理方法进行消解、浓缩后,采用ICP-MS测定其铅同位素比值,结果见表3。将空白膜的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 平均值与样品数据对比发现,该空白滤膜对实验结果干扰较小。

表3 空白干扰

比值	空白膜1	空白膜2	空白膜3	空白膜4	空白膜5	平均值	RSD(%)
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.155	2.150	2.152	2.148	2.146	2.150	0.16
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.868 1	0.867 3	0.866 8	0.869 6	0.867 6	0.867 8	0.12

2.3 南极大气气溶胶中铅同位素比值测定

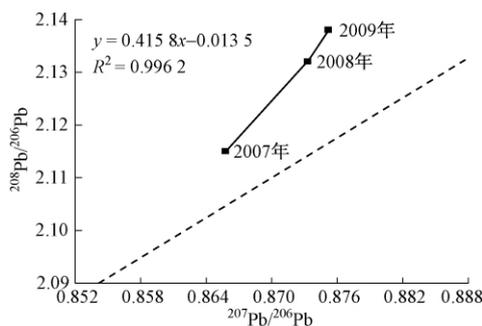
利用上述方法对2007—2009年南极中山站

采集到的气溶胶样品中 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 进行测定,结果见表4。

表4 2007—2009年南极大气气溶胶样品的同位素比值测定结果

2007年			2008年			2009年		
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
2.099	0.857 2	1.166	2.146	0.873 7	1.144	2.136	0.859 2	1.164
2.115	0.858 4	1.165	2.129	0.871 4	1.148	2.125	0.865 7	1.155
2.131	0.877 8	1.139	2.122	0.874 0	1.144	2.125	0.865 6	1.155
2.088	0.850 4	1.176	2.147	0.875 5	1.142	2.130	0.869 1	1.151
2.087	0.854 8	1.170	2.147	0.878 4	1.138	2.143	0.866 6	1.154
2.111	0.865 2	1.156	2.126	0.874 8	1.143	2.145	0.875 3	1.142
2.134	0.879 4	1.137	2.133	0.872 1	1.147	2.134	0.877 3	1.140
2.128	0.867 1	1.153	2.136	0.874 7	1.143	2.128	0.875 8	1.142
2.124	0.874 0	1.144	2.138	0.873 4	1.145	2.135	0.882 2	1.133
2.101	0.856 6	1.167	2.140	0.874 6	1.143	2.142	0.877 5	1.140
2.120	0.873 9	1.144	2.131	0.870 4	1.149	2.133	0.880 8	1.135
2.124	0.865 8	1.155	2.127	0.870 1	1.149	2.126	0.872 5	1.146
2.095	0.861 0	1.161	2.127	0.870 2	1.149	2.152	0.881 7	1.134
2.128	0.871 3	1.148	2.129	0.869 7	1.150	2.130	0.865 3	1.156
2.123	0.874 5	1.143	2.134	0.873 2	1.145	2.140	0.877 6	1.139
2.128	0.874 2	1.144	2.131	0.871 0	1.148	2.151	0.885 5	1.129
2.083	0.848 2	1.179	2.132	0.874 5	1.143	2.160	0.887 7	1.126
2.120	0.868 4	1.151	2.130	0.873 6	1.145	2.129	0.872 5	1.146
2.118	0.861 1	1.161	2.141	0.877 0	1.140	2.142	0.883 2	1.132
2.129	0.875 4	1.142	2.123	0.871 5	1.147	2.146	0.888 2	1.126
2.125	0.866 7	1.154	2.115	0.876 1	1.141	2.142	0.869 0	1.151

从表4可以看出,所有数据的相对标准偏差为0.09%~0.48%,将 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 取倒数即得 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 。表4中2007、2008、2009年 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 有逐年升高的趋势,将每年的数据取平均值, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的平均比值分别为2.115、2.132和2.138, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的平均比值分别为0.865 8、0.873 3和0.875 2,以 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为纵坐标,以 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为横坐标做图(图1),可以明显看出 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在2007—2009年3年间呈线性增长,相关系数 R^2 为0.996 2。同时在图1中画出了Cuming和Richards的铅同位素比增长模拟曲线^[6]。Cuming和Richards研究发现,在过去的3亿年间,由于 ^{206}Pb 比其他的铅同位素随着时间改变得快,因此 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 会随着时间而减小。因此,在这条模拟曲线的左下侧, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 与预期的目前地球外壳的铅同位素比值一致,而寒武纪形成的铅矿 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 会比较低,位于这条曲线的右上方。2007—2009年南极气溶胶样品中 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的平均值都集中于这条模拟曲线的上侧,且随着时间呈增大趋势,与模拟曲线恰好相反,这与俄罗斯^[2]、韩国^[7]、日本^[7]和中国^[7]的铅同位素比研究结果是类似的。究其原因可能是,南极地区Th比较丰富,导致相对较高的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$,亦或是南极地区受到的铅污染越来越严重。



(虚线为Cuming和Richards的铅同位素比增长模拟曲线)

图1 2007—2009年南极气溶胶 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 平均值图解

另外,2007—2009年中山站附近大气气溶胶的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为1.126~1.179,明显高于含铅汽油添加剂的数值(1.06~1.09)^[8],在燃煤飞灰和工业排放的数值(1.14~1.22)^[8]范围内,表明南极大气受到工业排放、燃煤飞灰污染的可能性比较大。对于大气颗粒物而言,如果 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的值下降,则表明加铅汽油的贡献增大, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

数值趋高,则可认为燃煤飞灰、土壤扬尘和工业排放的贡献增大。将 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的数值与靠近南极洲附近的巴西($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为1.141~1.177)^[9]、智利($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为1.063~1.182)^[9]、阿根廷($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为1.47~1.157)^[9]、南非($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为1.066~1.085)^[9]、澳大利亚/新西兰($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为1.060~1.193)^[9]对比,发现南极大气气溶胶铅同位素比值与巴西和阿根廷两个国家大气中铅的同位素比值较接近,而与南非相差较大,由此可以推断,在大气环流作用下,南极附近国家(除南非)尤其是南美洲释放的铅可能成为南极大气中铅的重要来源。这与Flegal等^[10]在测量西南极附近海域表层水的铅同位素比值后所得出的结果是一致的,即南极所含的放射性成因较少的铅同位素可能来自南美洲的铅污染。

同时, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的值与中国(1.141~1.177)^[9,11]和俄罗斯(1.148~1.163)^[9,11]也有一定的相似性。这是因为,我国中山站位于东南极拉斯曼丘陵(Larseman Hills)的米洛(Mirror)半岛。近年来该地区科学考察活动频繁,每年夏季有大量的科考人员和后勤人员在该地区工作,机动车辆和飞机使用的油料、发电用油以及俄罗斯机场的建设,也对该地区大气造成一定的影响。

3 结论

该文应用电感耦合等离子体质谱对2007—2009年南极大气气溶胶中的铅同位素比值进行测定。气溶胶中铅的组成特征显示,南极大气气溶胶铅同位素比值在逐年缓慢地发生线性变化;且南极大气受到工业排放、燃煤飞灰污染的可能性比较大。将南极大气气溶胶中铅同位素比值同南极附近国家的大气气溶胶对比发现,南极洲附近国家(除南非外),尤其是南美洲释放的铅可能成为南极大气中铅的重要来源。

参考文献:

- [1] Díaz-Somoano M, Suárez-Ruiz I, Alonso J I G, et al. Lead isotope ratios in Spanish coals of different characteristics and origin [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71: 28-36.
- [2] Hitoshi M, Toshinobu M, Atsushi T, et al. Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2 783-2 793.

影响总氮准确定量的光谱检测因素

蒋 然¹, 柴欣生², 张 翠² (1. 珠江水利委员会珠江水利科学研究院, 广东 广州 510611; 2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要: 对现行的双波长紫外分光光度法在测定水体总氮中由光学检测本身所产生的影响因素进行了探讨, 提出了一种基于三波长的光谱检测总氮量的方法。结果表明, 由于仪器信号波动或光散射引起的光谱检测基线上移所造成的误差可以用在 NO_3^- 没有吸收的 340 nm 处的吸光度加以判断, 从而用三波长的方法扣除由于光谱基线上移对 220 nm 和 275 nm 处吸光度检测的干扰。对 2 个水样进行同样的光谱检测, 以不同的计算公式所得的数据比较可以看出, 三波长法明显优于双波长法。三波长法检测重现性相对偏差小于 0.2%, 其总氮含量的结果要比双波长法高 7% ~ 16%。这也解决了人们对总氮含量测定结果总是偏低的困惑。

关键词: 总氮; 紫外分光光度法; 三波长

中图分类号: X832 文献标志码: A 文章编号: 1002-6002(2012)04-0045-03

Effects of Spectroscopic Uncertainties on Total Nitrogen Quantification

JIANG Ran¹, CHAI Xin-sheng², ZHANG Cui², et al. (1. Pearl River Water Resources Institute, Pearl River Water Resources Commission, Guangzhou 510611, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The paper reports a tri-wavelength spectroscopic method for accurate determination of total nitrogen (TN) in aqueous samples. It is based on the standard dual-wavelength method currently used for TN testing, however a new wavelength, 340 nm is introduced. By taking the absorption at 340 nm as a reference, the spectral errors caused by the light scattering or the instability of the spectrophotometer during the sample measurement can be corrected. The results showed that the tri-wavelength method dramatically improves a measurement precision ($RSD < 0.2\%$). The calculated results for TN content from the tri-wavelength method for two given samples are 7% and 16%, respectively, greater than those obtained by the dual-wavelength method, which also solves a long puzzle why TN content is under-estimated in the two-wavelength method. The present method is simple, reliable and accurate.

Key words: Total nitrogen; UV spectroscopy; Tri-Wavelength

收稿日期: 2010-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21037001 21076091)

作者简介: 蒋 然(1974-), 女, 广西玉林人, 博士研究生, 高级工程师。

通讯作者: 柴欣生

- [3] Yiu-Chung Y, James C L, Wai F T. Applications of lead isotope ratio measurements [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27(5): 460-480.
- [4] Rosman K J R, Chisholm W, Boutron C F, et al. Anthropogenic lead isotopes in Antarctica [J]. Geophysical Research Letters, 1994, 21(24): 2 669 - 2 672.
- [5] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 237-247.
- [6] Cumming G L, Richards J R. Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1975, 28: 155-171.
- [7] Mukai H, Tanaka A, Fujii T, et al. Lead isotoperatios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan [J]. Journal of Geophysical Research, 1994, 99: 3 717 - 3 726.
- [8] 王琬. 北京冬季大气颗粒物中铅的同位素丰度比的测定和来源研究 [J]. 质谱学报, 2002, 23: 22-29.
- [9] Bollhofer A, Rosman K J R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(19): 3 251 - 3 262.
- [10] Flegal A R, Maring H, Niemeyer S. Anthropogenic lead in Antarctic sea water [J]. Nature, 1993, 365: 242-244.
- [11] Bollhofer A, Rosman K J R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65: 1 727 - 1 740.