

慕士塔格冰芯记录的近 50 年来大气中铅含量变化

李真 姚檀栋 田立德 徐柏青 李月芳

(中国科学院冰冻圈与环境联合重点实验室, 兰州 730000; 中国科学院青藏高原研究所, 北京 100085.

E-mail: lizhen@lzb.ac.cn)

摘要 分析了慕士塔格冰芯记录的过去 45 年以来 Pb 浓度变化. 研究发现, 冰芯中 Pb 浓度从 1973 年开始大幅度升高, 中间分别在 1980 和 1993 年附近出现了两个高值阶段, 从 1993 到现在, Pb 浓度又逐渐开始降低. 研究表明, 慕士塔格冰芯中 Pb 浓度变化主要与来自于西面的中亚 5 国 Pb 工业活动有关, 而当地的人类活动的影响有限.

关键词 慕士塔格 冰芯 Pb 人为活动

冰芯中 Pb 等重金属元素的沉降记录研究为了解过去大气中这些元素的含量变化及其污染历史提供了独特的途径. 极地冰芯的研究结果表明, 格陵兰冰盖早在两千年前就已经受到了人类活动排放 Pb 的污染^[1], 自工业革命以来冰芯中 Pb 的含量急剧增加, 在 1960s 末达到最大值, 此后则逐渐下降^[2,3]; 而南极冰盖在上世纪 20 年代初就已经受到人类活动排放 Pb 的影响^[4]. 在中低纬度的山地冰芯的研究中, 目前只有欧洲 Mont Blanc 冰川^[5]和南美 Sajama 冰帽有可靠的 Pb 数据报道^[6], 也同样揭示出自工业革命以来大气中 Pb 含量剧增的事实. 本文就一支在中国西部慕士塔格冰川获得的冰芯中 Pb 浓度的测定结果做初步的讨论.

1 冰芯样品的采集和分析

慕士塔格冰川(75°06'E, 38°17'N)位于帕米尔高原东部, 按其地理位置处于中亚地区. 2003 年中国科学院寒区旱区环境与工程研究所野外考察队在该冰川 7010 m 处成功地钻取了 5 支冰芯. 该处冰川的厚度为 54.8 m, 成冰深度大致在 33 m 处; 10 m 处冰层温度为 -23.09 °C, 底部冰层温度为 -25.73 °C; 年平均降水量约为 564 mm/a. Pb 浓度的分析选择长度为 41.6 m 的未透底冰芯(Core-5, 直径约为 9.4 cm). 冰芯定年主要是根据冰芯中高分辨的氧同位素变化特征划分年层, 然后利用 1961/1962 年核试验的标志年层——1963 年出现的层位确定具体年代, 该冰芯覆盖的时段为 1955~2003 年^[7]. 本文中样品涵盖的历史为 1955~2000 年.

样品按照由上至下的顺序在 Core-5 的不同部位截取, 长度在 12~18 cm 之间不等, 共获得 97 段冰芯. 为了去除在钻取、贮存以及切割过程中对冰芯造成的外来污染, 每段样品都由外至内剥离了 3~4 层, 保留

直径约为 1.5~2 cm、长度约为 8~13 cm 的冰芯内核用作 Pb 浓度的分析. 对于长度约 13 cm 的冰芯内核, 又进一步切割成两个样品. 最后用于分析的共样品 101 个. 为考察冰芯受外来污染的状况, 部分样品的 Pb 和 Al 浓度进行了由外至内的逐层分析. 图 1 是对样品 M-162 中 Pb 和 Al 浓度逐层的分析结果. 可以看出, Pb 和 Al 的浓度均在冰芯最外层最高, 而在冰芯内部各层则基本处于同一水平上变化, 这说明外来污染主要集中在冰芯外层(厚度约 0.3~0.5 cm). 实验过程中的空白值利用超纯水制作冰芯并采用与冰芯样品相同的处理方法来确定, 结果见表 1. 整个实验过程中, Pb 和 Al 的空白值分别为 6 pg/g 和 3.7 ng/g. 把冰芯样品内核部分的 Pb 和 Al 含量的测定值减去空白值, 其结果代表冰芯中这些元素的原始浓度.

表 1 利用超纯水制作的冰芯获得的实验过程中 Pb 和 Al 的空白值(pg/g)

	Pb	Al
制作冰芯的超纯水	0.94	0.18
第一层	64	15999
第二层	15	4240
内核	6	3662

样品分析之前先在室温条件下融化, 吸取 10 mL 溶液用超纯 HNO₃(Merck “Ultrapur”)按 1:200 的体积比酸化, 静置 3~5 h 后直接测试. 分析仪器为 Finnigan MAT 公司生产的 Element 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS). 样品中的 Pb 采用低分辨率(LR, $m/\Delta m=300$)测试, 检测限为 0.43 pg/g; Al 采用中分辨率(MR, $m/\Delta m=4000$)测定, 检测限为 0.47 ng/g. 标准工作曲线采用 Pb 和 Al 的国家一级标准溶液(国家标

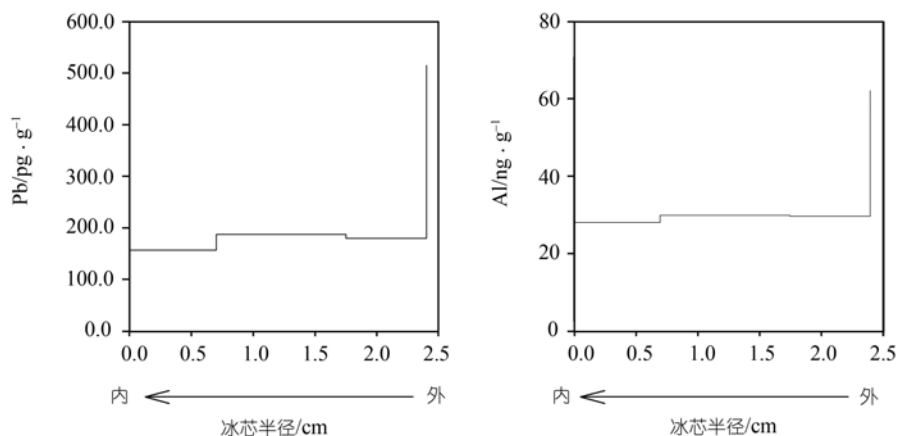


图1 慕斯塔格 Core-5 样品 M-162(深度 24.6 m 处)中 Pb 和 Al 的浓度逐层分析

准物质研究中心研制)绘制。根据对样品 M-77(取自冰芯深度 13.75 m 处)5 次重复测定的结果, Pb 和 Al 测定值的相对标准偏差(RSD)分别为 3.4%和 4%。

样品的逐层剥离、融化、酸化以及测试工作均在空气洁净度为 100 级的环境中进行。所有接触样品的用具均事先经过严格酸洗洁净处理。

2 结果与讨论

2.1 近 50 年来慕斯塔格冰芯中 Pb 含量的变化趋势

慕斯塔格 Core-5 中 Pb 的测定结果见图 2。在某些层位, Pb 浓度的波动频繁, 尤其是取自同一年层的样品之间, 变化幅度更大, 这可能是大气中 Pb 的沉降随季节变化的反映。在南极、北极和阿尔卑斯等地区

的冰芯中Pb的研究中也发现类似现象^[3,4,8]。此外, 冰芯钻取点的年降水量的差异以及后期人工截取的样品长度不等致使每个样品覆盖时段的长短并不一致, 也是Pb浓度波动的一个重要原因。尽管存在上述影响, Core-5 中Pb的含量在其覆盖的时段内仍然表现出明显的变化趋势。1955~1972 年间, 冰芯中Pb含量呈缓慢上升的趋势, 平均值为 236 pg/g。而从 1973 开始, 含量显著增加, 至 1980 年左右达到 1230 pg/g, 随后急剧下降, 到 1986 年左右, 冰芯中Pb的浓度低至 399 pg/g, 但仍高于 1955~1972 年间的平均值。随后Pb的浓度又快速上升, 在 1993 的年层中, 出现高达 1462 pg/g的浓度值。此后, 冰芯中Pb的含量又开始大幅度减小, 2000 年的浓度值约为 488 pg/g左右。

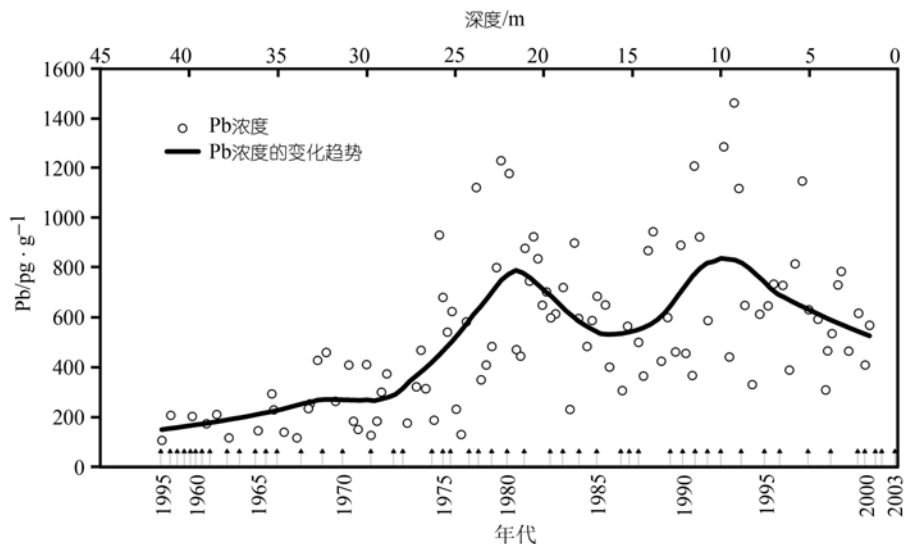


图2 慕斯塔格冰芯中 Pb 的含量变化

慕士塔格冰芯中Pb的浓度记录和北半球格陵兰Summit冰芯中Pb的浓度记录存在明显差异。首先,慕士塔格冰芯中Pb的含量远高于Summit冰芯中Pb的含量。如Summit冰芯中Pb的平均含量在1960~1979年间约为129 pg/g,在1980~1989年为约58 pg/g^[2],而同时段慕士塔格冰芯中Pb的平均含量则分别为379和616 pg/g。其次,两支冰芯中Pb含量的变化趋势也不尽相同。Summit冰芯中Pb的含量在1950~1970年间是Pb浓度的显著上升期,之后一直呈下降趋势^[2,3],其浓度的增加与同时期北美和西欧各国大量使用含铅汽油有关,而浓度降低则是这些国家1970年以后减少和禁止使用含铅汽油的结果^[2,3]。但在慕士塔格冰芯中,Pb的含量在1973年开始显著增加,到1980年左右达到一个峰值,而后又经历了一个下降上升的过程,1993年之后才又开始下降。

2.2 慕士塔格冰芯中 Pb 的来源

冰芯中的Pb主要来自大气中Pb的沉降。大气中Pb的自然源包括土壤和岩石颗粒、海盐输送、火山活动以及森林火灾等^[9]。Al是陆壳的主要组成元素,根据陆壳中Pb/Al的平均值^[10],可以利用慕士塔格冰芯中的Al含量(介于8~326 ng/g之间)来估算土壤和岩石颗粒贡献的Pb。计算结果表明,样品中土壤和岩石颗粒贡献量的Pb介于1~33 pg/g之间,约占Pb总含量的0.22%~5.7%。其他几种自然源的贡献以我们目前的资料还不能计算,但从全球范围看,它们对大气中Pb的贡献比土壤和岩石颗粒的贡献更低而且具有很大的不确定性^[11]。可以认为,慕士塔格冰芯中来自海盐输送、火山活动以及森林火灾释放的Pb也不足以影响冰芯中Pb浓度的变化。据此,慕士塔格冰芯中接近90%的Pb不能用自然源解释,只能归结为大气中人类活动排放的结果。

大气中Pb的人为活动来源主要是含铅汽油的燃烧、矿石冶炼和煤的燃烧^[11]。局地Pb污染物的排放应该对慕士塔格地区大气中Pb的含量有一定贡献。在慕士塔格冰川地区,Pb的污染主要来自交通运输中含铅汽油的燃烧。近一个时期(尤其是自上世纪90年代以来),该区交通运输业的迅速发展,而该区直到2000年以后才开始无铅汽油的使用。因此,可推测该区燃油排放的Pb污染物在上世纪90年代应该呈上升趋势。而在慕士塔格7010 m处的冰芯中,自1993年以来Pb的含量急剧下降,并没有反映出上述

变化趋势。这说明在慕士塔格地区,局地排放的Pb污染物对高层大气的影响非常有限。

慕士塔格地区气候终年受盛行西风的控制,高层大气中的物质主要来自西风环流的中、长距离输送。而位于慕士塔格西部的中亚5国(塔吉克斯坦、吉尔吉斯斯坦、哈萨克斯坦、土库曼斯坦和乌兹别克斯坦)正处于上述大气的输送路线上。这些国家向大气中排放的含铅污染物是慕士塔格冰芯中Pb的主要来源。最近的调查表明,过去几十年来,除了广为人知的核试验带来的污染,中亚5国最大的环境问题就是Pb等重金属的环境污染^[12]。这一地区大气中的Pb污染主要来源是铅和铜等金属生产过程中的排放。其次是交通运输中含铅汽油的燃烧排放^[13]。例如,1990年中亚5国向大气中排放Pb的总量为6078.5 t,其中60%来自非金属生产活动,35%来自交通运输^[13]。资料显示哈萨克斯坦是中亚地区大气中Pd的主要源区,其铅的产量一直占前苏联90%左右^[14]。

大量的研究表明,冰芯中Pb的浓度变化趋势与其源区向大气中排放Pb的量直接相关^[2~6]。中亚5国污染物的排放数据目前尚没有全面的报道。虽有一些地区1990~1996年的相关数据^[15],但不足以构成一个时间序列与慕士塔格冰芯中Pb的含量变化进行对比。鉴于污染物的排放量和经济的发展状况有关,在此我们对慕士塔格冰芯中Pb的含量变化做一些可能的解释。中亚5国的经济可从前苏联的发展历程得到反映。从1950~1989年,前苏联的经济一直处于增长期^[16],慕士塔格冰芯中Pb的浓度在1955~1989年间总体趋势是上升的,两者变化较为一致。至于冰芯中出现的Pb浓度的两个峰值,我们认为可能与相应时段的苏美之间的两次大规模军备竞赛有关。中亚5国是前苏联主要的军事工业基地,在前苏联的军备发展中起着极其重要的作用。1972年,前苏联开始在核武器和常规武器方面与美国展开全面的竞争,这次大规模的军备竞赛一直持续到1980年左右。慕士塔格冰芯中Pb的浓度在1973骤然上升并与1980年左右达到一个峰值,可能与此间军事及相关工业活动的排放有关。1981~1985年,军备竞赛处于缓解,慕士塔格冰芯中Pb的含量此间也出现下降。但随后美国推出“星球大战”计划,前苏联从1986年再次发起与美国的大规模军备竞赛并一直持续到前苏联1992年左右解体为止。与此相对应,慕士塔格冰芯中Pb的含量从1986年之后突然增加并在1993年左右达

到一个峰值。应该指出, 由于 Pb 污染物传输途径及其在大气中居留时间等因素的影响, 冰芯中 Pb 浓度的峰值在时间上总是相对滞后。1992 以后, 受前苏联解体的影响, 中亚 5 国经济迅速下滑, 大气中 Pb 的车辆和工业排放量大量减少。其中, 在 1990~1996 年间乌兹别克斯坦排放量由 608 t/a 降至 300 t/a, 减少了约 50%, 而哈萨克斯坦则由 1770 t/a 降至 380 t/a, 减少了 80% 左右(图 3)。1993 之后慕斯塔格冰芯中 Pb 的浓度快速下降很好地印证了上述变化过程。

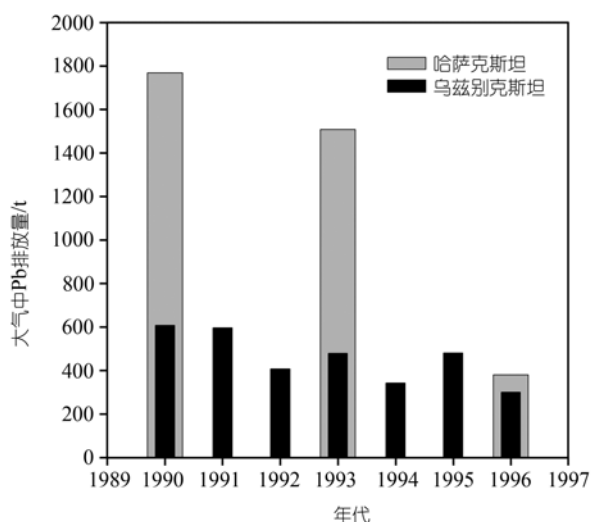


图 3 1990~1996 年间哈萨克斯坦和乌兹别克斯坦大气中 Pb 的排放量(数据来源于资料^[15])

3 小结

本文通过分析慕斯塔格冰川一支冰芯中 Pb 的浓度, 初步揭示了过去几十年来中亚地区大气中的 Pb 污染的状况及其污染来源。慕斯塔格冰芯中存在高含量 Pb 的事实表明, 在中亚地区, 即使在高于 7000 m 的上空, 大气中的 Pb 污染也相当严重。很有必要在帕米尔高原及其毗邻地区的其他地点钻取高海拔的冰芯, 分析其中 Pb 等重金属的含量, 来进一步确定中亚地区高空中 Pb 污染的状况。此外, 慕斯塔格冰芯中 Pb 的浓度记录还迫切需要获得更多的中亚五国污染物排放资料进行更为准确地阐释。

致谢 在冰芯钻取过程中, 慕斯塔格冰川考察队全体队员付出了艰辛的努力, 在此深表感谢。本文受国家自然科学基金(批准号: 40121001)、中国科学院知识创新工程项目(批准号: KZCX3-SW-339)和科学技术部国际合作项目(批准号: 2005CB422004)资助。

参 考 文 献

- Hong S, Candelone J P, Patterson C C, et al. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science*, 1994, 265: 1841—1843
- Boutron C F, Candelone J P, Hong S. Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: a review. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(15): 3217—3225[DOI]
- Candelone J P, Hong S. Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the north hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J Geophys Res*, 1995, 100(8): 16605—16616[DOI]
- Wolff E W, Suttie E D. Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution. *Geophys Res Lett*, 1994, 21(9): 781—784[DOI]
- Rosman K J R, Ly C, van de Vedle K, et al. A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 176: 413—424[DOI]
- Hong S, Barbante C, Boutron C, et al. Atmospheric heavy metals in tropical South American during the past 22 000 years recorded in a high altitude ice core from Sajama, Bolivia. *J Environ Monit*, 2004, 6: 322—326[DOI]
- Tian L D, Yao T D, Li Z, et al. The climatic warming revealed from the stable isotopes in Muztagata ice core. *J Geophys Res*, 2006, 111: D13103, 1—7
- van de Velde K, Boutron C F, Ferrari C, et al. Seasonal variations of heavy metals in the 1960s Alpine ice: source versus meteorological factors. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 164: 521—533[DOI]
- Nriagu J O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 1989, 338: 47—49[DOI]
- Wedepohl K H. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1217—1232[DOI]
- Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of world wide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature*, 1988, 333: 134—139[DOI]
- World Bank. The 4th Ministerial Conference “Environment for Europe”. Central Asia: Environment Assessment, Aarhus, Denmark, 1998
- Kakareka S, Gromov S, Pacyna J, et al. Estimation of heavy metals emission fluxes on the territory of the NIS. *Atmos Environ*, 2004, 38: 7101—7109[DOI]
- Richard M L. The mineral industry of Kazakhstan. *Bureau of Mines Minerals Yearbook*, 1994, 465—470
- Lovei M. The 4th Ministerial Conference “Environment for Europe”. Task Force to phase out leaded petrol in Europe, Aarhus, Denmark, 23—25 June, 1998
- 刘克明, 金挥. 苏联政治经济体制七十年. 北京: 中国社会科学出版社, 1990. 34—126

(2006-02-09 收稿, 2006-03-01 接受)