

文章编号: 1000-0240(2002)0-0322-09

极地和山地冰川雪冰中重金属的研究进展

李 真, 姚檀栋

(中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 地球系统中含量甚微的重金属元素是评价人类活动对大气环境影响的良好指标. 研究极地和山地冰川地区过去和现代雪冰中重金属的历史记录, 可以重建这些元素在过去大气环境中的循环过程, 对认识地球大气环境中重金属污染的规模和历史、揭示这些污染物质的来源及中长距离的输送过程具有重要的作用. 概述了格陵兰、南极、阿尔卑斯山和青藏高原等地区雪冰中重金属的研究进展, 并对该领域未来的研究方向进行了展望.

关键词: 雪冰; 重金属; 历史记录; 人类活动

中图分类号: P343.6 **文献标识码:** A

1 前言

随着人类社会的快速发展, 人类活动已经成为影响地球环境中化学元素再分配的重要因素. 作为评价人类活动对地球大气环境影响的良好指标, 重金属元素在极地和山地冰川地区雪冰中的含量变化引起了科学家的极大关注^[1~3]. 重金属元素的自然本底很低, 通过恢复这些元素在偏远地区的历史记录可以研究大气中重金属污染的历史和规模, 探讨污染物质的来源和中长距离的输送过程.

极地和山地冰川地区雪冰中重金属的研究可以追溯到 20 世纪 60 年代中后期^[4]. Murozumi *et al.*^[5] 第一次给出北半球大气层已经受到人类活动释放 Pb 的严重污染的证据, 发现 20 世纪 60 年代中期格陵兰雪冰中 Pb 的含量比 2 800 a BP 增加了 200 倍, 比工业革命前夕增加 20 倍, 这一观点曾经受到其他研究者的质疑并引起激烈争议^[6~12], 其正确性最终被后来的工作所证实^[13~17]. 雪冰中重金属研究的关键在于获得洁净的样品和准确的测试数据, 因为所研究的元素含量极低(一般在 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级), 样品从采集到最终测试极易受到污染. 经过 30 多年的探索, 目前已经建立了较为成熟的实验程序和

测试方法^[13, 18~22], 研究内容也从 Pb 扩展到其它重金属元素(如 Cu、Zn、Cd、Hg 等), 显著提高了重金属的数据库质量和数量. 有关重金属元素的研究方法(包括样品的采集, 前处理和分析过程)将在相关文章中介绍, 本文主要对雪冰重金属研究在几个典型地区(格陵兰地区, 南极地区, 以及位于中低纬度的阿尔卑斯山、青藏高原等山地冰川地区)的主要研究成果做一简要的概述, 并对近期的工作进行展望.

2 格陵兰雪冰中重金属的研究

现有的研究发现, 格陵兰现代降水中的 Pb、Cu、Zn、Cd 和 Hg 等元素主要来自人为源^[23, 24], 表明格陵兰大气环境中重金属的自然循环过程已经受到人类活动的严重影响, 主要原因是格陵兰距离欧亚和北美地区的工业区较近, 并且每年的 12 月至翌年的 4 月存在一个强大的南北向空气输送^[25], 有利于污染物向格陵兰地区输送.

2.1 重金属 Pb

2.1.1 Pb 的时间序列

探讨重金属的时间趋势与人为排放量趋势的相关性, 必须通过雪冰获得可靠的重金属时间序列.

收稿日期: 2001-09-12; 修订日期: 2002-01-15

基金项目: 国家基础研究发展规划项目(G1998040811); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX2-301); 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所知识创新工程项目(CACX210008)资助

作者简介: 李真(1971—), 男, 山东微山人, 2000 年在中国科学院兰州地质研究所获硕士学位, 现为中国科学院寒区旱区环境与工程研究所博士生, 主要从事冰芯化学和环境研究. E-mail: lizhen71@sohu.com

Pb 是目前唯一可以建立有效的时间序列以评价人类活动的影响和末次冰期循环中纯自然变化的元素. 格陵兰已恢复了过去 8 000 a 来 Pb 在雪冰中的历史记录, 但纯自然变化的时间序列还没有获得. 几个相关的数据结果显示^[5 15 26], 在全新世格陵兰雪冰中 Pb 的自然本底小于 1 pg·g⁻¹.

Hong *et al.*^[26] 建立了 7 760~471 a BP 期间格陵兰中部 Summit 冰芯中 Pb 的时间序列, 发现工业革命以前北半球的大气圈层就已经受到了 Pb 的严重污染. 如图 1a 所示, 7 760 a BP 冰芯中 Pb 的浓度很低(~0.55 pg·g⁻¹), 在 2 500~1 700 a BP 之间增加了约 4 倍, 到 471 a BP 左右增加约 8 倍. 根据样品中 Al、Na 和 SO₄²⁻ 的计算结果, 整个 3 000~500 a BP 时间段内自然源对 Pb 的贡献量没有发生显著改变, 冰芯中 Pb 的增长只能用人 为活动来源解释. 处在兴盛时期的古罗马帝国和中世纪中欧国家的 Pb-Ag 冶炼活动被认为是当时 Pb 污染的主要根源, 因为冰芯中 Pb 的时间趋势和同期内这些国家的 Pb 生产量有很好的相关性^[23].

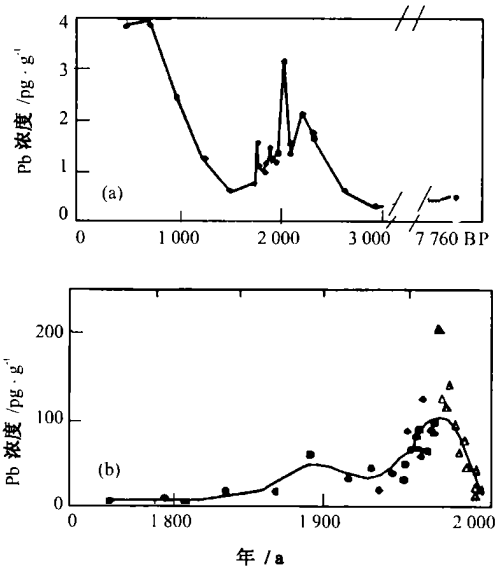


图 1 7 760~470 a BP 格陵兰中部 Summit 冰芯中 Pb 浓度变化^[26] (a) 与公元 1773—1992 年格陵兰中部雪冰中 Pb 浓度变化^[23] (b)

Fig. 1 Changes in Pb concentration in the Summit ice core at the Central Greenland from 7 770 to 470 a BP (a) and in snow/ice at the Central Greenland from 1773 to 1992 AD (b)

工业革命以来人类活动对大气成分产生巨大影响, 格陵兰雪冰中 Pb 的历史记录发生了明显变化. Murozumi *et al.*^[15] 发现在公元 1753—1965 年时段内,

格陵兰西北地区 Camp Century 的雪冰中 Pb 的含量呈升高趋势, Boutron *et al.*^[27] 则发现 1970 年以后, 格陵兰中部 Summit 的雪冰中 Pb 含量开始呈下降趋势. Candelone *et al.*^[23] 重建了 1773—1992 年格陵兰中部 Summit 的冰芯中 Pb 的时间序列, 再次证实了这种趋势. 由图 1b 可以看出, 公元 1773 至 1930 年前冰芯中 Pb 的浓度增加较为缓慢, 金属冶炼业的排放可能是当时 Pb 污染的主要来源, 其次是煤和木材的燃烧释放. 1930—1970 年是 Pb 浓度的显著上升期(60 年代末达到 200 pg·g⁻¹ 左右, 40 a 内增加了 3.4 倍), 含铅汽油的大量使用被认为是 Pb 含量急剧上升的主要原因^[23], 1970 年以后冰芯中 Pb 的浓度迅速降低(到 90 年代初约为 18 pg·g⁻¹, 减小了约 6.5 倍), 则与同期内北美和西欧一些国家开始减少使用含铅汽油有直接关系^[23 27].

2.1.2 Pb 污染物的示踪剂

Pb 的稳定同位素组成可用作大气污染物的示踪剂, 目前已经成功应用到雪冰杂质的研究中. Rosman *et al.*^[28] 分析了 Boutron *et al.*^[27] 的样品, 根据²⁰⁶Pb/^{Pb}²⁰⁷ 比值探讨了 1967—1989 年间雪冰中 Pb 的来源, 发现这段时间内 Pb 污染物的主要源区是美国, 加拿大和欧亚大陆. 由表 1 可以看出, 在 20 世纪 70 年代早期美国是 Pb 的主要污染源, 贡献量达到 67%, 到 80 年代后期, 加拿大和欧亚大陆成为主要源区, 贡献量为 75%, 而美国下降到 25%. 后来对同批样品中²⁰⁶Pb/^{Pb}²⁰⁴和²⁰⁸Pb/^{Pb}²⁰⁷的研究^[29]进一步证实了上述结论.

表 1 格陵兰雪冰中 Pb 的²⁰⁶Pb/^{Pb}²⁰⁷ 比值和主要源区的相对贡献量^[28]

		1968	1972	1976	1980	1984	1988
同位素比值	格陵兰雪	1.159	1.18	1.182	1.182	1.164	1.155
	美国	1.18	1.20	1.21	1.22	1.21	1.20
	欧亚和加拿大	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
相对贡献量/%	美国	47	67	60	52	34	25
	欧亚和加拿大	53	33	40	48	66	75

与 Pb 的稳定同位素组成相比, 重金属的有机化合物具有更直接的示踪效果, 因为此类物质大多不存在自然来源, 是人类特定类型活动的直接产物. Lobinski *et al.*^[30] 在格陵兰中部 Summit 的一支

冰芯中首次检测到了汽油中的人为添加剂三乙基铅和四乙基铅(Et_3Pb^+ 和 $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$), 获得了人为污染的明确证据. 他们还发现 1841, 1869 和 1915 年的冰层中根本不含这些化合物, 而 1930 年到 80 年代中期, 冰芯中这些物质存在并且浓度呈明显的升高趋势, 随后又逐渐下降^[31], 这与含铅汽油从 1924 年开始引入后消耗量的变化十分吻合.

2.2 其它重金属

与 Pb 相比, 其它重金属的研究相对较少. 对工业革命之前(7 760 ~471 a BP)格陵兰雪冰芯中 Cu、Zn 和 Cd 的历史记录的恢复发现, Cu 的含量从 2 500 a BP 开始超过其自然本底的变化, 表明远在工业革命以前北半球大气就已受到 Cu 的污染. 这个时期的污染与罗马和中世纪时期人类使用原始而落后的工艺大量生产 Cu 有关^[32]. Zn 和 Cd 的含量在 7 760 ~ 471 a BP 期间没有发生明显变化, 其来源主要是土壤和岩石尘埃等自然源^[33].

Candelone *et al.*^[23] 和 Boutron *et al.*^[27] 建立了工业革命以来格陵兰中部 Summit 冰芯中 Zn、Cu 和 Cd 的时间序列, 时间段为公元 1773—1992 年. Zn 含量从 16 世纪 70 年代开始, Cu 和 Cd 从 19 世纪 50 年代开始显著增加, 到 20 世纪 60 年代末 70 年代初, Cd 增加了 8 倍, Zn 增加了 5 倍, Cu 增加 4 倍, 此后浓度明显下降, 到 1992 年, 又分别减小了 2. 3、1. 7、1. 2 倍. Candelone *et al.*^[23] 认为雪冰中这 3 种金属含量前期显著增加与人类活动的释放量的增加有关, 而后期降低则是北半球许多国家采取严格的排放控制措施以及前苏联解体后经济衰退的结果.

目前有关格陵兰雪冰中 Hg 浓度的可靠性数据极少. 最近 Boutron^[24] 发现, 在 1949—1989 年间 Summit 雪冰中 Hg 的浓度没有明显的时间变化趋势, 但平均浓度为 $0.43\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 约是 Hg 的自然本底值($0.2\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)的 2 倍, 表明格陵兰冰盖已经受到了人为活动的污染, 污染的来源极可能是北美、亚洲和欧洲一些国家的燃煤和垃圾物质焚烧释放.

2.3 季节变化和地理分布特征

雪冰中重金属浓度的季节变化特征可以反映大气环境中重金属物质输送/ 沉降过程以及各种贡献源随季节变化的信息, 对于全面认识冰芯中重金属记录的环境内涵具有不可或缺的作用. Murozumi *et al.*^[3]、Boutron^[27] 和 Wolff *et al.*^[34] 分别研究过格陵兰西北(Camp Century)、中部(GRIP)和西南(Dye3)等地区雪冰中重金属浓度的季节变化. 近期 Boyle *et al.*^[35] 和 Savarino *et al.*^[36] 又在 GISP2 和 Summit 地

区作了详细研究. 总的看来, 雪冰中 Pb、Cd、Zn 和 Cu 的浓度随季节变化显著, Pb 浓度的季节变化特征更好. 秋/ 冬季雪冰中重金属浓度较低, 最大值出现在晚冬/ 早春, 夏季的变化比较复杂. 另外, 各种来源对雪冰中重金属的贡献有显著差异, 人为源在每个季节都是主要来源, 尘埃的贡献占有一定比例(春季有明显增加), 海盐的贡献量甚微^[39].

目前还没有格陵兰重金属地理分布特征的报道. 表 2 列出了格陵兰几个地点现代降雪中重金属的测试数据. 从这些有限的数据看, 格陵兰北部 Pb 的含量较高, 中部 Cd、Zn 和 Cu 的含量似乎也高于南部.

表 2 格陵兰各地区现代降雪中重金属浓度($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 2 Heavy metal concentrations of recent precipitation in Greenland ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)

地区	采样地点	Pb	Cd	Cu	Zn	资料来源
西北	Camp Century	213	—	—	—	据文献[5]
	Summit	21. 6	1. 3	10. 7	42	据文献[36]
中部	Summit	49	1. 5	8	70. 5	据文献[27]
西南	Dye 3	28	0. 74	6. 2	27	据文献[34]

3 南极雪冰中重金属的研究

同格陵兰相比, 南极受到人类活动的重金属污染要小得多, 因为南极距离拥有大量工业的大陆很远, 并且受南极辐合带的保护, 南极以外的大气污染物很难到达该区. 但就目前看, 人类活动至少已经扰动了南极地区大气环境中 Pb 和 Cu 的自然循环过程.

3.1 重金属 Pb

3.1.1 Pb 的时间序列

南极地区重金属历史记录的恢复长达 155 ka BP, Boutron *et al.*^[19, 37] 利用 Dome C 和 Vostok 两处的冰芯建立了整个末次冰期和末次间冰期晚期雪冰中 Pb 的时间序列. 这一时期是以全球大气层中尘埃和海盐载荷的重大变化为特征, 是考察天然 Pb 的自然变化过程和各种可能来源相对贡献量的最佳时期. 如图 2 所示, 南极冰芯中 Pb 的浓度在 155 000 ~3 850 a BP 期间变化十分强烈, 冰盛期 Pb 浓度的最大值超过 $40\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 全新世开始降低, 在 13 000 ~3 850 a BP 年间保持在 $0.3\sim0.9\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间^[17, 19, 37]. Boutron *et al.*^[38] 认为, 这一时期的重大变化可以由飘尘中 Pb 的天然平均丰度来解释, 海盐的贡献甚微, 只是在尘埃减少的时期, 例如全新

世, 火山喷发释放可高达天然 Pb 浓度的一半.

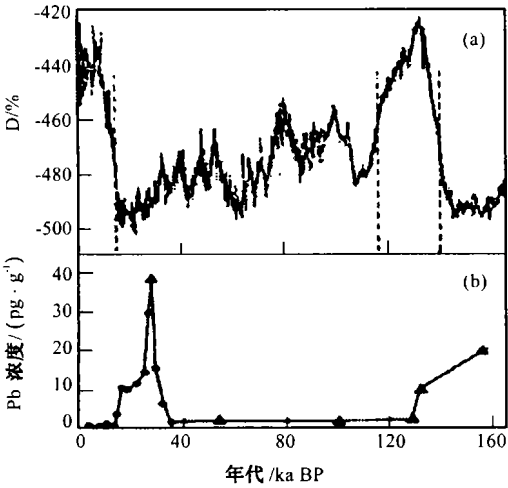


图2 (a) Vostok 冰芯中 δD 的变化剖面(b) Dome C(●)和 Vostok(▲)冰芯中 Pb 浓度变化^[17]
Fig. 2 Hydrogen isotope profile of the Vostok core (a) and Pb concentration profiles in the ice cores of Dome C(●) and Vostok(▲) (b)

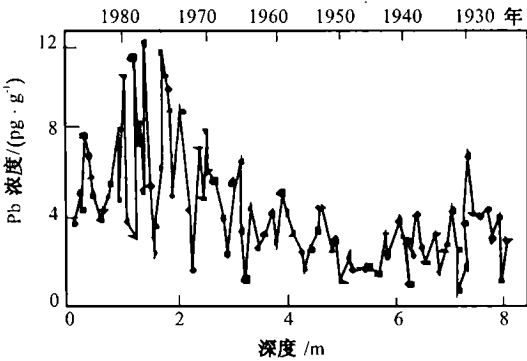


图3 南极 Coats Land 雪坑中 Pb 浓度变化^[39]

Fig. 3 Pb concentration profile of snow in the Coats Land, Antarctica

工业革命初期至 19 世纪末南极冰盖中 Pb 的浓度变化还不清楚, 但 20 世纪以后南极冰盖已明显受到人为活动来源 Pb 的污染^[18 21].

Wolff *et al.*^[39] 分析了西南极 Coats Land 雪坑中 Pb 的浓度(时间段为公元 1920—1990 年, 图 3), 认为 1920 年人类活动的污染就已经影响到最偏远的南极(此时 Pb 的浓度为 $2.5 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 自然源的贡献量约是 $0.8 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$), 1920—1950 年间雪冰中的 Pb 主要来源于南半球金属冶炼的排放, 1950—1980 年浓度的快速升高与这段时间内南半球含铅汽油的大量使用有关, 其中 Pb 浓度的个别高值是由于原苏联运

输飞机使用含铅汽油造成的局地污染的结果, 而 1980 年后 Pb 浓度的降低是南半球国家和地区逐渐停止使用含铅汽油的结果.

Scarponi *et al.*^[40] 建立了 1986—1991 年间东南极 Hercules Neve 降雪中 Pb 的时间序列, 发现这段时间内 Pb 的浓度和通量显著下降, 并且浓度和通量的变化与巴西、尤其是澳大利亚汽油中 Pb 的消耗量具有一致的趋势(图 4). 1980 年以后东南极和西南极 Pb 的浓度同时降低, 似乎意味着南极地区现代降雪中 Pb 的含量正呈现下降趋势, 这与格陵兰雪冰中 Pb 的浓度从 20 世纪 70 年代早期开始迅速降低的现象极其相似.

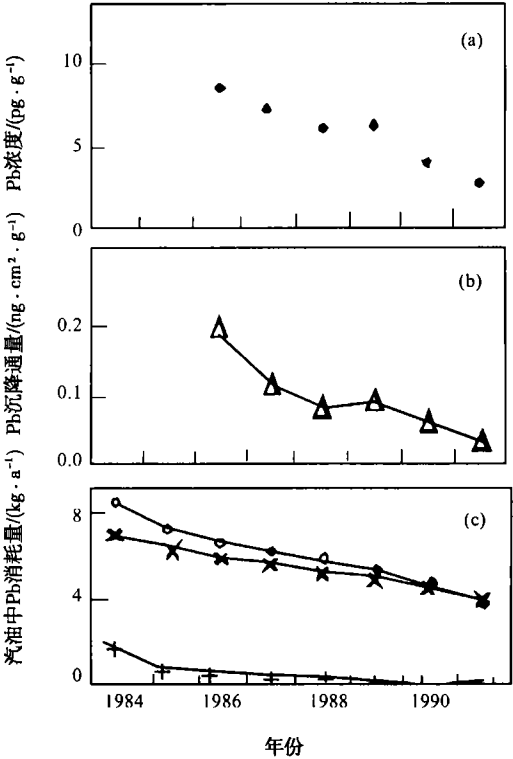


图4 (a)1986—1991 年南极 Hercules Neve 雪坑中 Pb 年平均浓度变化; (b) Pb 通量变化(1986—1991 年); (c)1984—1991 年巴西(+)、澳大利亚(x)以及二者(o)汽油中 Pb 的消耗量^[40]

Fig. 4 Pb concentration (1986—1991) in a snow pit at Hercules Neve, Antarctica (a). Pb fallout flux (1986—1991) in Hercules Neve, Antarctica (b). Consumption of Pb in gasoline from 1984 to 1991 in Brazil(+), Australia(x) and both(o) (c)

3.1.2 Pb 污染物的示踪剂

Pb 的有机化合物还没有在南极雪冰中检测到, 目前只有 Pb 稳定同位素的初步分析结果. Rosman *et al.*^[14] 测定并对比了南极古代冰芯和现代雪冰中

Pb 同位素(^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)的丰度值,发现南极现代降水已经受到人类活动来源 Pb 的严重污染,污染的主要来源是南美洲,澳大利亚也是一个重要源区。

3.2 其它重金属

Zn 和 Cd 的长时间序列也是利用 Dome C 和 Vostok 的两支深孔冰芯建立的^[42, 43]。与 Pb 的变化相似, 155 000~3 850 a BP 期间 Zn 和 Cd 的浓度变化非常强烈, 在末次冰期冰盛期 Zn 的浓度达到 $100 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$, Cd 的浓度达到 $3 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而在全新世 Zn 的浓度只有几个 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, Cd 则一直小于 $0.1 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Cu 在南极雪冰中的古老记录可追溯到 40 ka BP^[44], 其浓度变化特点和同期的 Pb、Zn、Cd 相类似, 在末次冰期冰盛期的最大浓度约是全新世时期的 30 倍。

工业革命以来南极地区雪冰中 Zn、Cd 和 Cu 的可靠的时间序列目前只有 Gorlach *et al.*^[2] 和 Wolff^[45] 的报道, 覆盖的时间段分别为 1940—1980 年和 1923—1986 年。在这段时间内 Zn 和 Cd 的浓度没有明显的变化趋势, 并且它们的平均值与全新世时期的自然本底相近, 因此可认为人类活动尚未显著地影响南极大气中 Zn 和 Cd 的自然循环过程。至于 Cu, 其浓度在 1923—1976 年间没有显著变化, 但在 20 世纪 70 年代后期和 80 年代明显增加了 2 倍, 这一变化与南半球国家尤其是智利 Cu 生产量的增加相一致, 而尘埃和海盐的贡献量只能解释其中很小一部分。Wolff *et al.*^[45] 认为 Cu 在南极地区的自然循环过程已受到人类活动的影响。

Vandal *et al.*^[46] 恢复了南极雪冰中 34 000 a BP 以来 Hg 的历史记录。在末次冰期冰盛期 Hg 的浓度 ($2 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 约是全新世时期 ($0.35 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 6 倍, 尘埃、火山和海盐的贡献量 $< 10\%$, 海洋可能是当时雪冰中 Hg 的主要源区, 因为雪冰中 Hg 的浓度变化与海洋逸出的气态 Hg 的变化相一致。南极地区现代降雪中 Hg 的浓度小于 $1 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[47], 但其来源尚不能确定。

3.3 季节变化和地理分布特征

有关南极雪冰中重金属的季节变化的可靠性报道, 目前只有来自 Dolleman 岛的研究^[48], Pb、Cu、Zn 和 Cd 等 4 种元素的浓度随季节变化显著, 但只有 Pb 具有明显的季节变化特征。Pb 的浓度在秋/冬季出现最大值, 比夏季浓度高 3 倍。值得注意的是雪冰中 Pb 的浓度变化和与海盐与尘埃来源的气溶胶的输入变化相一致, 而 Pb 主要来源于人为活动, 这

表明人为来源的 Pb 污染物和自然源的气溶胶可能经历了共同的输送过程后到达南极地区。

对南极地区雪冰中重金属的地理分布特征的研究目前只有两处报道。秦大河^[49, 50] 发现在沿横贯南极冰盖的一条剖面 (Seal Nuntaks 至 Mimy 站) 上, 表层雪中 Pb 的浓度自西向东呈递增的趋势。他认为横穿路线的西段 Pb 的浓度是较客观地反映这些地区内现代降水中 Pb 含量的现代本底值, 而整个剖面东段 Pb 浓度较高, 显然是局部地区人类活动造成的污染, 因为在这一区域各种大型机动车辆、飞机、野外考察活动等使用了大量的石油燃料制品。

Ikegawa *et al.*^[51] 在 Queen Maud Land 地沿两条路线 (Asuka—S16 和 S16—Dome Fuji) 分析了表层雪中包括重金属元素在内的主要痕量元素的分布特征。Na、Mg、Sr、Cu 以及 Ca、Ba 的通量随离开海岸的距离的增加明显降低, 说明这些元素可能主要源于附近海洋, 经空气传输而至。尘埃来源的 Co、Ni 和 Cd 的通量值分别在海拔 2 500 m 和 3 500 m 左右急剧升高, 而 Mn、Se、Zn 和 As 的通量变化则具有上述两种特征, 这可能反映了对流层的长距离传输或平流层的垂直沉降。Pb、V 和 Al 的通量在海岸区、下降风带和内陆高原区都有峰值出现。人类活动来源的元素通量在东南极 Queen Maud Land 的增加说明了极地平流层垂直沉降作用的存在。

4 山地冰川雪冰中重金属的研究

山地冰川发育在中低纬度地区, 距离人类活动密集的地区更近, 现有的数据表明^[52], 人类活动产生的重金属元素含量比极地冰川上高出 2~3 个数量级, 考虑到这些物质在取样和分析期间产生的严重污染情况, 可以很容易地在山地冰川获得这些物质的时间趋势, 在揭示人类活动对环境的影响程度上具有更大的潜力。目前只有阿尔卑斯山和青藏高原地区有这方面较为可靠的报道。

4.1 阿尔卑斯山地区

阿尔卑斯山地区是较早进行雪冰中重金属研究的地区之一, 由于实验技术的限制, 直到近期才获得一批有关时间趋势的可靠数据。Van de Velde *et al.*^[52~53] 对阿尔卑斯山地区 Mont Blanc 的一支冰芯进行了系列研究, 恢复了 Pb、Cd、Cu、Zn 等 13 种重金属长达 200 多年 (公元 1778—1991 年) 的浓度记录。总的来看, 从工业革命时期至 19 世纪末, Mont Blanc 冰芯中所有重金属的浓度波动不大, 进入 20

世纪,除 Au、Pt、Pd 和 Rh 的浓度没有明显变化外,其它重金属则发生了显著变化. Pb、Cd 和 Zn 的浓度从 19 世纪末到 20 世纪 70 年代增加 10~15 倍,随后的 20 a 逐渐下降,人为活动是这些金属的主要来源,它们的浓度变化趋势与西欧国家排放量的变化基本一致^[52, 53]. 而 Cu、Co、Cr、Mo 和 Ag 的浓度从 19 世纪末开始一直呈上升趋势,到 1991 年增加了 3~15 倍,人为活动同样是它们的主要来源^[52~53]. Sb 在过去 200 a 来增加了 6 倍,但没有明显的时间趋势^[54]. 由于缺乏相应的自然本底做参考,目前还不能确切评价人类活动对这些元素在该区自然循环过程的影响程度,但上述结果已经显示山地冰川地区重金属的浓度变化趋势与南、北极存在显著差异.

4.2 青藏高原地区

过去对青藏高原地区雪冰中重金属的研究较少^[56, 57],目前这项工作又引起了研究者的关注. 效存德等^[58]测试的青藏高原地区现代降水中 Pb 的平均含量约为 $36.6 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,而自然源的贡献小于 $3 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明青藏高原地区也已经受到人为活动的污染. 对青藏高原地区河水以及冰芯中 Pb 浓度的分析也从不同角度证实了这个结论^[59~61]. 霍文冕等^[62]通过分析青藏高原希夏邦马峰达索普冰芯的上部 40 m 样品中 Pb 的含量,恢复了 1946—1997 年间 Pb 的浓度记录,发现冰芯自下而上, Pb 的含量呈增大趋势(图 5). 这种增长从 1970

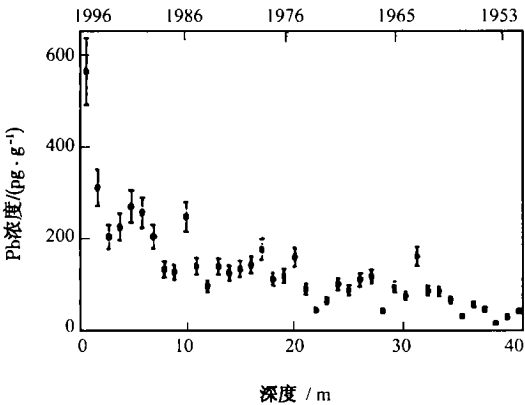


图 5 达索普冰芯上部 40 m 冰芯中 Pb 浓度变化^[62]
Fig. 5 Pb concentration in the upper 40 m of the Dasuopu ice core

年以后最为显著. 图 6 给出了该冰芯中 Pb 的同位素组成^[63], 17~40 m 之间 Pb 的同位素组成变化较大且富 Th 铅,而 17 m 以上则在较小的范围内变化,且富 U 铅. 说明近 20 多年来人类活动的富 U 铅在达索普冰芯记录中逐渐占据主导地位,而此

前,没有一种来源占绝对优势,认为南亚及东南亚等地的发展中国家可能是冰芯中 Pb 的主要来源.

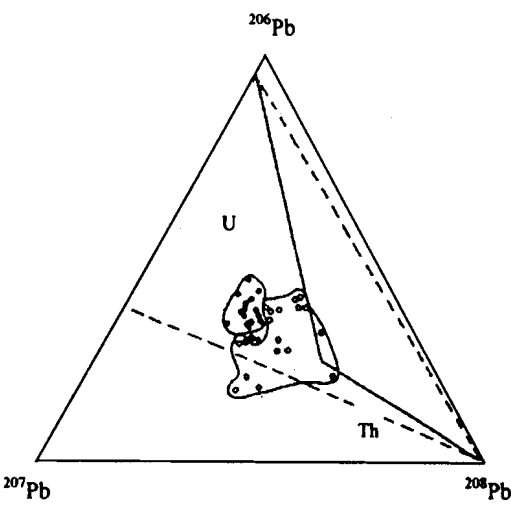


图 6 达索普冰芯上部 40 m 冰芯中 Pb 同位素组成 (0~17 m, ●; 17~40 m, ○)^[63]
Fig. 6 Pb isotopes in the upper 40 m of the Dasuopu ice core (●: 0~17 m, ○: 17~40 m)

5 研究展望

雪冰中重金属的研究已经取得一些令人振奋的成果,为认识 and 了解人类活动对地球大气环境的影响作用提供了独特的信息. 随着高精尖研究手段的开发和引进,雪冰中重金属的研究将具有更为广阔的前景. 笔者认为如下几个方向的研究将逐渐加强.

(1) 雪冰中重金属的时间序列的研究有待进一步的扩展和深入. 有史以来尤其是工业革命以来的雪冰中重金属的时间序列,是考察人类活动对大气中重金属循环影响作用的最佳资料,史前的记录则是了解人类影响所达程度的最佳参考,而目前这些方面的研究在几个典型地区的发展很不平衡. 同时,季节变化和地理分布特征也必须加强,这对于全面认识重金属时间趋势的环境内涵具有重要作用.

(2) 雪冰中重金属的研究对象除目前主要分析的 Pb、Cu、Zn、Cd、Hg 之外,其它重金属的浓度变化情况也需要密切关注. 如自 20 世纪 80 年代初含铅汽油的使用受到限制后,虽使 Pb 含量下降,但无铅汽油中其它元素并没有减少(如 Pt、Ph),有的甚至加入了别的金属元素作为替代物(如 Mn). 另外,日益频繁的航空航天活动使用了大量的稀有金属,无疑会增加这些元素在大气中的含量.

(3) 重金属污染物的示踪剂研究刚刚起步, 这方面还亟待深入。雪冰中 Pb 的稳定同位素组成可以提供以 Pb 污染物来源及相对贡献量的信息, 而相关有机化合物则是人为污染的明确证据, 证实这些物质的存在和获得详细的时间序列将具有特别的研究价值。

(4) 除南极、北极地区外, 中低纬度的山地冰川地区将成为雪冰中重金属的研究热点地区, 因为山地冰川更接近人类活动区, 更能反映人类活动对气候与环境的影响。青藏高原作为一个独特的地理单元, 其周边国家不仅拥有久远的人类活动历史, 而且目前正在加速各自的工业化进程, 在这一地区开展重金属研究工作有特别的历史和现实意义。

参考文献(References):

- [1] Qin Dahe, Yao Tandong. Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment: retrospect and prospect [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, 22(3): 262—269. [秦大河, 姚檀栋. 冰芯与寒区环境开放实验室的回顾与展望[J]. 冰川冻土, 2000, 22(3): 262—269.]
- [2] Qin Dahe, Ren Jiawen, Kang Shichang. Review and prospect on the study of Antarctic glaciology in China during the last 10 years [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, 22(4): 376—383. [秦大河, 任贾文, 康世昌. 中国南极冰川学研究 10 年回顾与展望[J]. 冰川冻土, 2000, 22(4): 376—383.]
- [3] Sun Junying, Qin Dahe, Ren Jiawen. Progresses in studies of heavy metals in snow and ice [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1996, 18(3): 284—288. [孙俊英, 秦大河, 任贾文. 雪冰中重金属的研究进展[J]. 冰川冻土, 1996, 18(3): 284—288.]
- [4] Budiansky S. Lead: the debate goes on, but not over science [J]. Environment Science and Technology, 1981, 15(3): 243—246.
- [5] Murozumi M, Chow T, Patterson C C. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 33: 1 247—1 294.
- [6] Weiss H V, Koide M, Goldberg E D. Mercury in the Greenland ice sheet: evidence of recent input by man [J]. Science, 1971, 174: 692—694.
- [7] Weiss H V, Koide M, Goldberg E D. Selenium and sulfur in a Greenland ice sheet: relation to fossil fuel combustion [J]. Science, 1971, 172: 261—263.
- [8] Weiss H V, Bertine K, Koide M, et al. The chemical composition of a Greenland glacier [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, 39: 1—10.
- [9] Herron M M, Langway Jr C C, Weiss H V, et al. Atmospheric trace metals and sulfate in the Greenland ice sheet [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, 41: 915—920.
- [10] Appelquist H K, Jensen K O, Hammer C. Mercury in the Greenland ice sheet [J]. Nature, 1978, 273: 657—659.
- [11] BOUTRON C F, LORIUS C. Trace metals in Antarctic snows since 1914 [J]. Nature, 1979, 277: 551—554.
- [12] Landy M P, Peel D A. Short-term fluctuations in heavy metal concentrations in Antarctic snow [J]. Nature, 1981, 291: 144—146.
- [13] Wolff E W, Peel D A. Closer to a true value for metal concentrations in recent Antarctic snow by improved contamination [J]. Annals of Glaciology, 1985, 7: 61—69.
- [14] Peel D A. Is lead pollution of the atmosphere a global problem [J]. Nature, 1989, 323: 200.
- [15] Ng A, Patterson C C. Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, 45: 2 109—2 121.
- [16] Wolff E W. Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice [J]. Antarctic Science, 1990, 2(3): 189—205.
- [17] 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 [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58(15): 3 217—3 225.
- [18] BOUTRON C F, PATTERSON C C. The occurrence of lead in Antarctic recent snow, firn deposited over the last two centuries and prehistoric [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, 47: 1 355—1 368.
- [19] BOUTRON C F, PATTERSON C C. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition [J]. Nature, 1986, 323: 222—225.
- [20] BOUTRON C F. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis [J]. Fresenius J. Anal. Chem., 1990, 337: 482—491.
- [21] GORLACH U, BOUTRON C F. Variations in heavy metals concentrations in Antarctic snows from 1940 to 1980 [J]. J. Anal. Chem., 1992, 14: 205—222.
- [22] Candelone J P, Hong S, BOUTRON C F. An improvement method for decontaminating polar snow or ice cores for heavy metals analysis [J]. Anal. Chim. Acta, 1994, 299: 9—46.
- [23] 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]. J. Geophys. Res., 1995, 100(8): 16 605—16 616.
- [24] BOUTRON C F. A forty-year record of mercury in central Greenland snow [J]. Geophysical Research Letters, 1998, 25(17): 3 315—3 318.
- [25] Barrie L A. Arctic air pollution: an overview of current knowledge [J]. Atmos. Environ., 1986, 20(4): 643—663.
- [26] 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 [J]. Science, 1994, 265: 1841—1843.
- [27] BOUTRON C F, GORLACH U, Candelone J P, et al. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since 1960s [J]. Nature, 1991, 353: 153—156.
- [28] Rosman K J R, Chisholm W, BOUTRON C F, et al. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since 1960s [J]. Nature, 1993, 362: 333—335.
- [29] Rosman K J R, Chisholm W, BOUTRON C F, et al. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988 [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 3 265—3 269.
- [30] Lobinski R, Fresenius Z. Speciation analysis of organolead compounds in Greenland snow at femtogram-per-gram level by capillary gas chromatography/atomic emission spectrometry [J]. Anal. Chem., 1993, 65: 2 510—2 515.
- [31] Lobinski R, BOUTRON C F, Candelone J P, et al. Present century snow core record of organolead pollution in Greenland [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 1 467—1 471.
- [32] Hong S, Candelone J P, Patterson C C, et al. History of ancient

- copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice [J]. *Science*, 1996, **272**: 246—248.
- [33] Hong S, Candelone J P, Boutron C F. Changes in zinc and cadmium concentrations in Greenland ice during the past 7760 years [J]. *Atmos. Environ.*, 1997, **31**(15): 2 235—2 242.
- [34] Wolff E W, Peel D A. Concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in snow from near Dye 3 in South Greenland [J]. *Annals Glaciol.*, 1988, **10**: 193—197.
- [35] Boyle E A, Shemell R M, Bacon M P. Lead variability in the western North Atlantic and central Greenland ice: implications for the search for decadal trends in anthropogenic emissions [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**: 3 227—3 238.
- [36] Savario J, Boutron C F, Jaffrezo J L. Short-term variations of Pb, Cd, Zn, and Cu in recent Greenland snow [J]. *Atmos. Environ.*, 1994, **28**: 1 731—1 737.
- [37] Boutron C F, Patterson C C, Petrov V N, *et al.* Preliminary data on changes of lead concentrations in Antarctic ice from 155 000 to 26 000 years B.P. [J]. *Atmos. Environ.*, 1987, **21**: 1 197—1 202.
- [38] Boutron C F, Patterson C C, Lorus C, *et al.* Atmospheric lead in Antarctic during the last climatic cycle [J]. *Annals Glaciol.*, 1988, **10**: 5—9.
- [39] Wolff E W, Suttie E D. Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, **21**(9): 781—784.
- [40] Scarponi G, Barbante C, Tretta C, *et al.* Chemical concentration of Antarctic snow: the case of lead [J]. *Microchemical Journal*, 1997, **55**: 24—32.
- [41] Rosman K J, Chisholm W. Anthropogenic lead isotopic in Antarctica [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, **21**(24): 2 669—2 672.
- [42] Boutron C F, Patterson C C, Barkov N I. The occurrence of zinc in Antarctic ancient and recent snow [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, **101**: 248—259.
- [43] Boutron C F, Rudnev S N, Bolshov M A, *et al.* Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155000 years [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, **117**: 431—441.
- [44] Batifol F, Boutron C F, De Angelis M. Changes in copper, zinc and cadmium concentrations in Antarctic ice during the past 40 000 years [J]. *Nature*, 1989, **337**: 544—546.
- [45] Wolff E W, Suttie E D, Peel D A. Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century [J]. *Atmos. Environ.*, 1999, **33**: 1 535—1 541.
- [46] Vandal G M, Fitzgerald W F, Boutron C F, *et al.* Variations in mercury deposition to Antarctic over the past 34 000 years [J]. *Nature*, 1993, **362**: 621—623.
- [47] Dick A L, Sheppard D S, Patterson J E. Mercury content of Antarctic surface snow: initial result [J]. *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**: 973—978.
- [48] Suttie E D, Wolff E W. Seasonal input of heavy metals to Antarctic snow [J]. *Tellus*, 1992, **44**(B): 351—357.
- [49] Qin Dahe. A Study of Present Climatic and Environmental Record in the Surface Snow of Antarctic Ice Sheet [M]. Beijing: Science Press, 1995. 162—174. [秦大河. 南极冰盖表层雪内的物理过程及现代气候与环境记录 [M]. 北京: 科学出版社, 1995. 162—174.]
- [50] Qin Dahe. A study of present climatic and environmental records in the surface snow of Antarctic ice sheet [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1998, **20**(4): 413—424. [秦大河. 南极冰盖表层雪内的物理过程及现代气候与环境记录 [J]. 冰川冻土,
- 1998, **20**(4): 413—424.]
- [51] Ikega M, Kimura M, Honda I, *et al.* Geographical variations of major and trace elements in East Antarctic [J]. *Atmos. Environ.*, 1999, **33**: 1 457—1 467.
- [52] 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 [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, **164**: 521—533.
- [53] Van de Velde K, Boutron C F, Ferrari C, *et al.* A two hundred years record of atmospheric cadmium, copper and zinc concentrations in high altitude snow and ice from the French—Italian Alps [J]. *Geophysical Research Letters*, 2000, **27**(2): 249—252.
- [54] Van de Velde K, Ferrari C, Barbante C, *et al.* A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum, and antimony in high altitude Alpine firn and ice [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **33**(20): 3 495—3 501.
- [55] Van de Velde K, Barbante C, Cozzi G, *et al.* Changes in the silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century [J]. *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 3 117—3 127.
- [56] Wang Ping, Luo Hongzhen. Trace element content in snow and ice samples of West Qiongtaihan glacier Mt. Tuomuer, 1980, **2**(Suppl): 77—79. [王平, 骆鸿珍. 托木尔峰西琼台兰雪冰中痕量元素 [J]. 冰川冻土, 1980, **2**(增刊): 77—79.]
- [57] Wang Ping. Analysis of trace element in snow and ice samples of Hala Lake Glacier, Youyi Mt., Altay [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1983, **5**(1): 63—69. [王平. 阿尔泰山友谊峰哈拉湖冰川雪冰痕量元素分析 [J]. 冰川冻土, 1983, **5**(1): 63—69.]
- [58] Xiao Cunde, Qin Dahe, Yao Tandong, *et al.* The global pollution revealed by Pb, Cd in the surface snow of Antarctic, Arctic and Qinghai—Xizang plateau [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, **44**(23): 2 558—2 563. [效存德, 秦大河, 姚檀栋, 等. 南、北极和青藏高原现代降水中 Pb、Cd 反映的全球大气污染 [J]. 科学通报, 1999, **44**(23): 2 558—2 563.]
- [59] Li Yuefang, Yao Tandong, Wang Ninglian, *et al.* Atmosphere pollution revealed by Cadmium in the Guliya Ice Core, Qinghai—Tibet Plateau: 1990—1991 [J]. *Environmental Chemistry*, 2000, **19**(2): 176—180. [李月芳, 姚檀栋, 王宁练, 等. 青藏高原古里雅冰芯中痕量元素镉记录的大气污染 [J]. 环境化学, 2000, **19**(2): 176—180.]
- [60] Duan Keqin, Yao Tandong, Li Yuefang, *et al.* Lead pollution in the river water of Shuanghu Region, center of Tibetan Plateau [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2000, **22**(3): 282—283. [段克勤, 姚檀栋, 李月芳, 等. 青藏高原双湖地区受到 Pb 污染 [J]. 冰川冻土, 2000, **22**(3): 282—283.]
- [61] Li Yuefang, Yao Tandong, Wang Ninglian. Directly determining Cd and Pb in ice core of Koh Xil Region by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2002, **24**(1): 93—97. [李月芳, 姚檀栋, 王宁练. 电感耦合等离子体质谱测定可可西里冰芯样品中超痕量 Cd 和 Pb [J]. 冰川冻土, 2002, **24**(1): 93—97.]
- [62] Huo Wenmian, Yao Tandong, Li Yuefang. The record of lead pollution from human activities at 7000 m above the sea level [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, **44**(9): 978—981. [霍文冕, 姚檀栋, 李月芳. 7000 米处冰芯中 Pb 记录的人类活动污染 [J]. 科学通报, 1999, **44**(9): 978—981.]
- [63] Huo Wenmian, Yao Tandong, Li Yuefang. The record of lead pollution and its isotopic evidence in Dasuopu ice core [J]. *Journal of*

Glaciology and Geocryology, 1999, 21(2): 125–128. [霍文冕, 姚檀栋, 李月芳. 达索普冰芯中 Pb 记录反映的大气污染及

其同位素证据[J]. 冰川冻土, 1999, 21(2): 125–128.]

Progress in the Studies of Heavy Metals in Snow and Ice in Polar Ice Sheets and Alpine Glaciers

LI Zhen, YAO Tan-dong

(Key Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREERI, CAS, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: The heavy metals are good indicators of the human activity impact on atmospheric environment. The investigation of the historic records of heavy metals in the polar and alpine snow and ice is essential in reconstructing the past atmospheric cycles of these metals, and is important in determining the extent and timing of the anthropogenic heavy metal emissions. This paper reviews the progress in the studies of heavy metals in snow and ice. The available data show that human activity had led to the increases in lead and copper concentrations at Greenland two millennia ago, and these increases had become much heavier from the industrial revolution. As to zinc, cadmium and mercury, they also increase in Greenland in recent centuries. However, these trends were followed by a decrease from the 1970s. For the Antarctica, the backgrounds of Pb, Cd, Zn, Cu and Hg in ancient ice were

highly dependent upon climatic conditions, the highest values occurred during the coldest periods of the ice ages, especially during the Last Glacial Maximum. Human activity led to increase in Pb and Cu concentrations during the 20th century, and a decrease in Pb has happened since the 1980s. No unambiguous evidence for human activity impact on other heavy metals can be obtained in Antarctica. On the other hand, no much work were carried on deciphering the history of atmospheric heavy metals pollution in the regions with high-altitude cold alpine glaciers in the mid-low latitudes, and the available data show that human activity impact on these regions was heavier than in Greenland and Antarctica. Although such investigations give access to an outline of human perturbation of the distribution of certain heavy metals, much effort is urgently needed to devote in future.

Key words: snow and ice; heavy metals; history record; human activity