



天山乌鲁木齐河源 1 号冰川积雪内痕量金属元素的季节变化及其环境意义

李传金* 李忠勤 李月芳 王飞腾

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈与环境重点实验室天山冰川站, 兰州 730000)

摘要 对天山乌鲁木齐河源 1 号冰川雪坑样品中痕量金属 Pb, Cd, Zn, Fe, Al 的季节变化和淋融作用进行了研究. 2002 年 9 月~2003 年 9 月在 1 号冰川东支海拔 4130 m 粒雪盆, 共采集 113 个雪坑样品, 用于痕量金属分析. 结果表明 1 号冰川表层雪中 Pb, Cd, Zn, Fe, Al 的平均浓度分别为 2.48, 0.04, 9.34, 122.70, 131.07 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 分析表明, 这些金属主要来自岩石风化物 and 土壤粉尘及人类活动对大气的污染. 痕量金属输入具有明显的季节变化: 冬季高, 夏季低, 春、秋季为过渡时期. 初步分析有两个原因: (1) 冬季人类活动对痕量金属输入的贡献比其他季节显著; (2) 夏季减弱的 NE 和 ENE 风减少了对各种物质输送, 且本时期较大的降水量对大气中各种元素有较强的淋洗作用. 淋融作用强烈的改变了痕量金属元素在雪层中的分布. 各种金属的雪坑平均浓度亦呈现明显的季节变化: 冬季高, 夏季低, 且与同期气温呈明显反相关关系.

关键词 1 号冰川 痕量金属 季节变化 EFc 值 淋融作用

冰雪中保存的痕量金属可以用来指示大气物质传输路径, 揭示区域和全球范围内的人类活动对环境的污染等^[1]. 极地雪冰中痕量金属的研究可以追溯到 20 世纪 60 年代中后期^[2]. Murozumi 等^[3]第一次给出北半球大气层已经受到人类活动释放的 Pb 的污染证据, 发现 20 世纪 60 年代中期 Greenland 雪冰中 Pb 的含量比 2800 a BP 增加了 200 倍, 比工业革命前夕增加 20 倍. Boutron^[4]和 Candelone 等^[5]利用保存在 Greenland 雪冰中痕量金属记录(主要是 Pb)恢复了历史上几次人类文明时期人类活动对环境的影响. 南极地区远离人类污染源, 加之南极辐合带的屏障作用, 使其成为地球上受人类活动污染最轻的地区^[6], 但其冰芯资料仍很好的记录了 420 ka 以来 8 次冰期循环及人类活动对南极大气环境的影响^[7]. 另外, 青

藏高原、阿尔卑斯山及热带山地冰川地区雪冰中痕量金属研究也引起了人们很大的兴趣. 已有研究资料显示, 由于物质来源及传输途径的不同, 山地冰川地区痕量金属浓度变化趋势与极地地区存在显著差异^[8].

天山乌鲁木齐河源 1 号冰川(以下简称 1 号冰川)位于天山山脉东段, 这是亚洲粉尘的源区且临近人类活动区(图 1)^[9~11]. 20 世纪 60 年代以来, 河源区气候变化给 1 号冰川带来了深刻的影响^[12], 但人类活动影响冰川变化的研究尚不多见, 且迄今为止, 1 号冰川仍是痕量金属研究的空白区. 2002 年 7 月, 天山冰川观测试验站在 1 号冰川开展了冰川过程研究, 简称为 PGPI(the Program for Glacier Processes Investigation), 旨在研究各种化学元素的沉积及沉积后过程对冰川雪层中各种元素的影响^[11]. 基于 PGPI 项目的研

收稿日期: 2006-10-07; 接受日期: 2006-12-25

中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KZCXZ-YW-127)、国家自然科学基金(批准号: 40631001, 40571033, 40371028, J0630966)、国家自然科学基金创新群体(批准号: 40121101)和中国科学院野外台站基金项目(批准号: 2005414)资助

* E-mail: lichuanjin05@mails.gucas.ac.cn

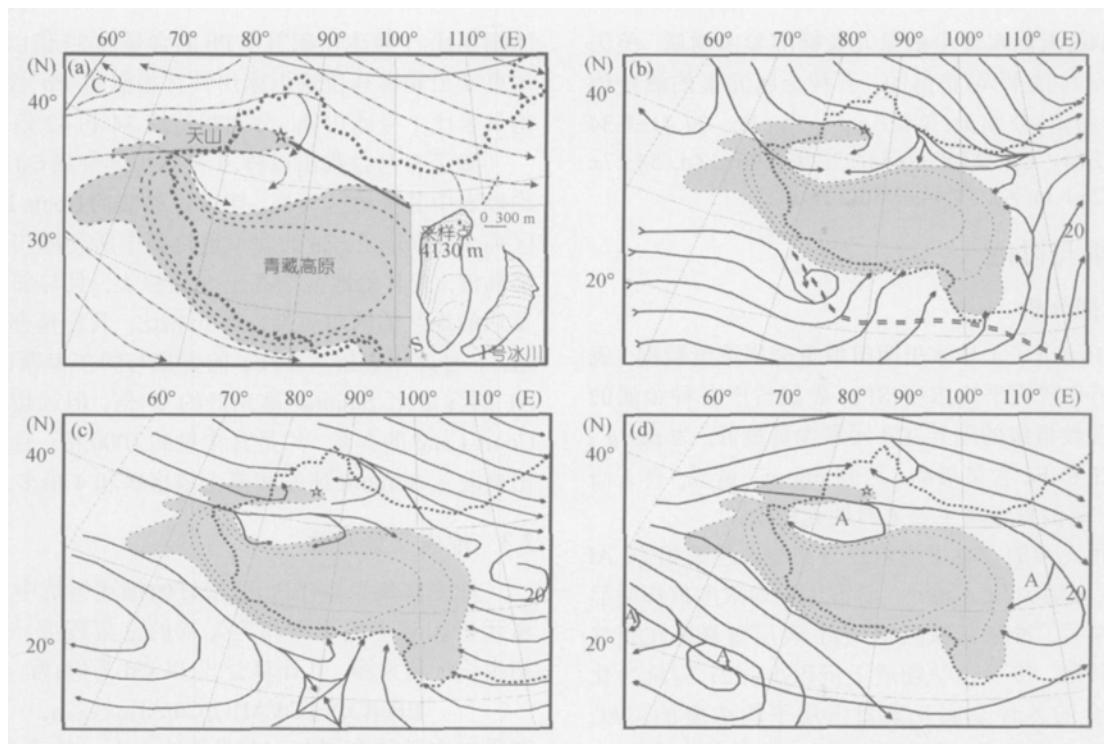


图 1 天山山区四季海拔 1500 m 处大气环流形势及地形分布

(a), (b), (c), (d) 时间分别为 4, 7, 10 和 1 月, 分别代表春、夏、秋和冬季。图中星号指示 1 号冰川位置, (a) 右下方圆点代表 1 号冰川 PGPI 取样点

究支持, 本文对 1 号冰川雪坑中痕量金属含量变化及物质来源作了初步分析。

1 样品采集及测试

器皿的清洗、样品前处理以及测试均在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈与环境联合重点实验室 1000~2000 级洁净室内进行。器皿的清洗、标准工作溶液的配制在 100 级超净工作台内进行, 样品引入区域位于 100 级洁净区, 避免了样品受到再次污染。低密度聚乙烯(LDPE)材质的取样工具和样品瓶的清洗方法见文献[13]。清洗后在 100 级超净工作台中晾干装入两层聚乙烯袋中, 直至采样时才取出。表层雪和雪坑痕量金属样品是分开采集的, 取样地点在 1 号冰川东支海拔 4130 m 粒雪盆, 时间均在每月月末。为了能较好反映积雪中有关干、湿沉积所含有季节变化信息, 表层雪样品只取新降雪和保存较好的表层雪(积雪未受明显升华、融水渗浸等作用影响)。雪坑样品的采集方法为沿雪坑纵剖面自上而下每隔 10 cm 连续取样; 取样结束后, 雪坑用积雪填充; 下次取样时既要原来雪坑挖出, 还要将取样面向

前挖进 50 cm。取样时, 取样者身穿洁净服(包括连衣裤洁净服、帽子、靴子和聚乙烯手套等)迎风取样。表层雪用取样瓶垂直插入雪层剖面中取样, 当雪层硬度较大时, 用聚乙烯铲子协助采样。取样后, 样品瓶装入两层聚乙烯袋中, 冻结状态下运抵实验室, 低温(-15°C)保存直至分析^[11]。2002 年 9 月~2003 年 9 月, 共取得 13 个连续雪坑的 113 个样品。

样品中金属元素浓度的测试是在高分辨双聚焦电感耦合等离子体质谱仪(Finnigan MAT Element ICP-MS)上进行。样品待室温融化后, 加入 HNO_3 (60% Merk “Ultrapur” HNO_3) 配制成 0.5% 溶液, 然后立即进行测试。五种金属的检测限(单位: $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)分别是: Pb, 0.43; Cd, 0.4; Zn, 16.77; Al, 427; Fe, 220。所有元素的浓度均明显高于检测限。数据测试精度是基于一个雪坑样品的重复测试获得的, 相对标准偏差为 Pb(0.9%), Cd(3.4%), Zn(4.7%), Fe(3.7%), Al(2.3%)。以 0.5% HNO_3 为空白溶液, 采用与雪样相同的处理方法获得样品同步的室内测试过程空白(单位: $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)分别是: Pb, 0.02; Cd, 0.01; Zn, 0.06; Al, 0.04; Fe, 0.14。

实验方法的准确度是通过测试标准参考物质

SRM-1640(天然水体中痕量元素标准参考物质, 美国国家科学与技术局)获得的. 五种金属元素的测定值(标准参考值)分别为(单位: $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$): Pb, 27.41 ± 0.34 (27.89 ± 0.14); Cd, 23.82 ± 0.34 (22.79 ± 0.96); Zn, 54.27 ± 0.13 (53.2 ± 1.1); Al, 51.44 ± 2.56 (52.0 ± 1.5)^[13].

2 结果与讨论

2.1 数据分析

表 1 给出了 1 号冰川两组痕量金属浓度数据: 表层雪(SF)和雪坑平均浓度(SP). 表层雪中各种金属的浓度呈现数量级的差异. Cd 元素含量最低, 为 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级. Al 和 Fe 含量最高, 达到 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级, 有关研究表明, 这两种金属主要来自地壳粉尘^[14].

各种元素的雪坑平均浓度分布与表层雪相似, Al 和 Fe 浓度最大, Cd 最小, 但雪坑平均浓度值却明显大于表层雪. 推断其原因是: (1) 表层雪暴露在空气中时间较短, 接受化学物质干沉积少; (2) 雪坑污化层中富含的各种金属元素对雪层平均浓度的贡献. 野外观测和实验室分析结果均显示污化层对各种化学离子及金属元素具有强烈积聚作用.

2.2 不同冰川区痕量金属含量比较

表 2 给出了 1 号冰川及世界其他地区冰川痕量金属元素的含量. 从表 2 可以看出: 1 号冰川金属 Pb 含量较其他地区均高, 比浓度最低的 Coats Land 冰帽高 1500 多倍, 比南美洲玻利维亚 Sajama 冰川和帕米尔高原慕士塔格分别高 6 和 5 倍以上. 与格陵兰 Summit

冰帽相比, 1 号冰川积雪中 Pb 的含量高 23 倍以上. 阿尔卑斯山和喜马拉雅山冰川具有相似的 Pb 含量, 但均显著比 1 号冰川低, 分别相差约 34 和 42 倍.

除了喜马拉雅山以外, 1 号冰川区金属 Cd 的含量均较表中其他地区为高, 比含量最低的 Coats Land 地区高 350 倍以上. Zn 的含量也是表中所列冰川区中的最高值, 较其他地区均高出 8 倍以上; 且与邻近工业发达的地区的阿尔卑斯山冰川相比, 其含量亦高约 8 倍. 1 号冰川表层雪中 Fe 的含量与阿尔卑斯山相似. Al 的含量比 Sajama 冰川低约 2 倍, 但远超过南极 Coats Land 的含量, 约是其含量的 1000 倍; 且分别高出格陵兰 Summit 冰帽和慕士塔格 3 和 4 倍多.

2.3 地壳富集系数

地壳富集系数(EFc)能很好的描述雪坑中各种金属元素相对于地壳中相应元素的富集程度, 进而可初步估计其来源. 其计算公式(以 Cd 为例)为

$$\text{EFc}(\text{Cd}) = [\text{Cd}/\text{Al}]_{\text{雪}} / [\text{Cd}/\text{Al}]_{\text{地壳平均含量}},$$

即雪层中某种金属与 Al(或其他岩石、地壳源金属)含量之比与上地壳中相应金属与 Al 元素平均含量之比的比值. EFc 值介于约 0.1~10 之间时, 表明相应元素主要来源于岩石风化物或土壤粉尘等自然源; 当 EFc 明显大于 10 则说明存在其他自然源或人为源对该金属的重要贡献^[10,15,21,22].

图 2(a)中 EFc 数据显示几乎所有表层雪样品中的 Pb, Cd 和 Zn 的 EFc 值介于约 10~100 之间, 尤其是秋、冬季采集的样品(图 2(b)). 表明这三种金属的自然源

表 1 1 号冰川 2002 年 9 月~2003 年 9 月雪坑痕量金属平均含量和标准偏差^{a)}

金属	Pb		Cd		Zn		Al		Fe	
	SF	SP	SF	SP	SF	SP	SF	SP	SF	SP
平均浓度/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	2.5	19.3	0.04	0.33	9.4	24.6	131.1	612.5	122.7	778.9
标准偏差/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	2.6	31.8	0.05	0.71	9.9	37.2	156.1	980.6	124.6	1339.3
N	11	113	11	113	10	113	11	113	11	113

a) SF 代表表层雪的浓度, SP 代表雪坑剖面中的平均浓度, N 为样品数目

表 2 1 号冰川与世界其他地区痕量金属平均含量比较

地区	金属/ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$					文献
	Pb	Cd	Zn	Fe	Al	
Summit (格陵兰)	108	4.5	207	—	30000	[15]
Sajama (玻利维亚)	356	7.9	380	—	373000	[16]
Coats Land (南极)	1.6	0.14	0.8	—	130	[17]
阿乐卑斯山	73	12.1	1172	130	—	[18]
喜马拉雅山	58.9	84.6	—	—	—	[19]
慕士塔格	488	—	—	—	28000	[20]
天山 1 号冰川	2480	40	9340	122700	131070	本文

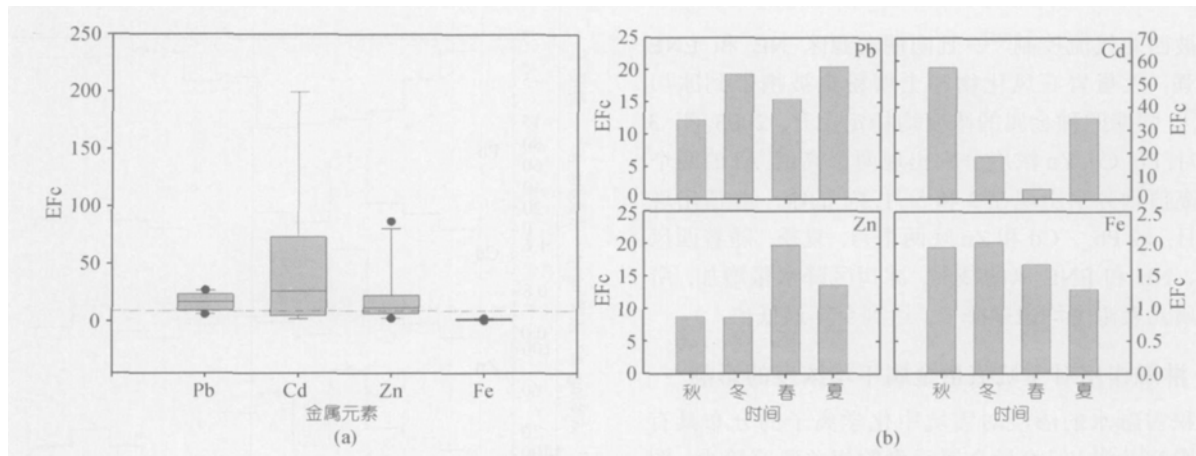


图2 1号冰川表层雪中四种痕量金属元素浓度 EFc 值
(a) 浓度 EFc 值分布, 底部虚线为 EFc=10; (b) 季节平均浓度 EFc 值

贡献率较小, 初步分析其主要来源是盛行的西风气流携带的中亚地区的污染物质及邻近地区的人类活动对大气的污染^[9,20]。在不同的季节, 不同来源对三种金属元素的贡献也不尽相同。Cd 变化最显著: 夏、秋、冬季平均 EFc 值明显高于 10, 显示在这三个季节里人类活动等非自然源是主要影响因素。春季 Cd 的 EFc 值小于 10, 说明春季其主要来自自然源。Pb, Zn 季节平均 EFc 值变化较小(约 15 ± 5), 但仍可以发现不同季节不同来源贡献的差异。

Fe 是 EFc 值最低的元素, 变化幅度为 $<1 \sim 6$, 表明岩石风化物、土壤粉尘等自然源是 Fe 元素的最主要来源^[21]。1 号冰川周围分布着面积广大的富含 Fe 的裸露基岩^[23], 且春季盛行西风带从中亚携带来大量尘埃物质^[20], 估计两者对雪层中 Fe 的含量有较大贡献。

2.4 痕量金属的季节输入变化

由于野外工作条件的限制, 痕量金属的季节变化多通过分析同一雪坑不同季节的积雪获得^[14], 但由于后期沉积过程对元素在雪坑中的分布有较大影响^[24], 因此其精确性问题有待考证。1 号冰川痕量金属的季节变化是通过测试连续的表层雪样品得到的(图 3, 2003 年 6 和 7 月的样品缺失)。所有金属的浓度在秋季逐渐升高, 冬季出现峰值。这与周边人类活动(图 1)同期释放的污染物数量的增加较为一致^[9], 盛行的山谷风可以把污染物携带到冰川区; 且同期西风急流特别强大(图 1)^[25], 已有研究表明, 大量中亚地区的污染物质可以被携带到天山地区^[20]。2003 年 1 月所有元素浓度均呈现戏剧性的骤降。但不同元素

的变化幅度差异较大: Pb, Cd, Zn 的浓度分别下降了约 7, 9 和 16 倍, Al 和 Fe 元素分别约为 8 和 4 倍。金属浓度骤降的原因尚待确定, Hinkley 等^[26]在帕米尔高原 Abramov 冰川也曾发现相似的金属浓度急剧变化的现象。冬末至春季, 中纬度西风带北移, 1 号冰

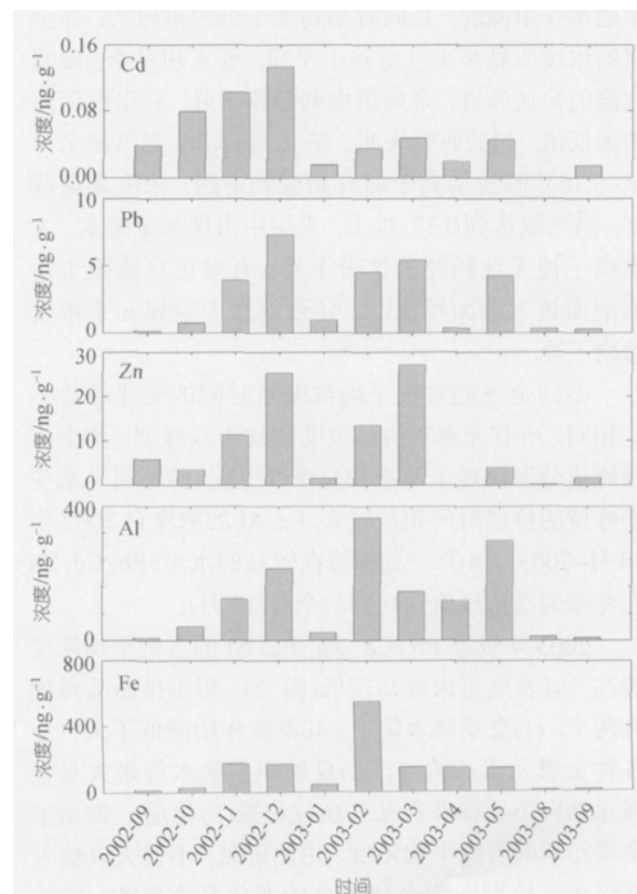


图3 1号冰川表层雪痕量金属的含量变化

川区被西北气流控制^[25], 且同期河源区 NE 和 ENE 风加强, 大量岩石风化物 and 土壤粉尘被携带到冰川上^[9,27]. 同期四种金属的浓度均稳定上升, 2003 年 3 和 5 月, Pb, Cd, Zn 浓度分别出现两个高值. Al 的两个浓度高值则分别出现在 2 和 5 月. Fe 的唯一峰值出现在 2 月, 较 Pb, Cd 和 Zn 晚两个月. 夏季, 随着西风气流、NE 和 ENE 风的减弱, 冰川区降水量增加, 所有金属元素浓度均急剧降低, 达到全年最低值.

2.5 淋融作用对雪坑痕量金属平均浓度的影响

积雪融水的渗浸对雪坑中化学离子的分布具有重要影响^[11,24], 但痕量金属元素的相关研究较少. 图 4 给出了 1 号冰川 2002 年 9 月~2003 年 9 月痕量金属的雪坑平均浓度和气温变化. 雪坑痕量金属平均浓度是雪坑中各种金属元素干、湿沉降等输入过程和融水淋融输出过程综合影响的产物; 尤其在气温较高的季节, 它可以很好地反映雪坑淋溶作用的强度. 数据表明, 金属元素的雪坑平均浓度与同期气温有较好的反相关关系. 秋季至冬季, 气温逐渐降低, 雪坑中融水作用减弱, 且同时期物质干沉积量较大, 各金属的浓度先稳步上升后趋于平稳. 春末和夏季, 随着气温的快速升高, 金属浓度则急剧下降, 并出现年内的最低值. 相关研究表明, 在 1 号冰川, 当气温上升至 -3.16°C 时雪层离子即开始受到淋融, 浓度逐渐降低; 当气温达到 0.3°C 以上, 雪层中出现大量融水, 大量离子被无选择性的携带下移, 有时可穿透整个雪坑剖面进入冰面径流^[11], 导致剖面中金属元素浓度急剧下降.

不同金属的雪坑平均浓度随时间的变化趋势不尽相同. 所有元素年内浓度变化均为双峰型: 两个浓度峰值分别出现于冬季和夏季(7 月), 但不同元素冬季峰值的持续时间相差较大, Fe, Al 的浓度自 2002 年 10 月~2003 年 4 月一直维持在较高的水平; Pb, Cd, Zn 在冬季的高浓度值则只有一个月(12 月).

2003 年夏季 Pb, Cd, Zn, Fe, Al 的雪坑平均浓度较高, 但表层雪浓度却较低(图 2). 初步推断其原因有两个: (1)夏季降水集中, 其淋洗作用降低了大气中各种金属元素的浓度; (2)夏季积雪融水携带大量金属元素向下迁移并在某些层位积聚(污化层), 增加了金属元素的雪坑平均浓度. 由此可见, 不仅大气输入过程对雪坑剖面中金属浓度的变化具有影响, 后沉积过程也有不可忽略的作用.

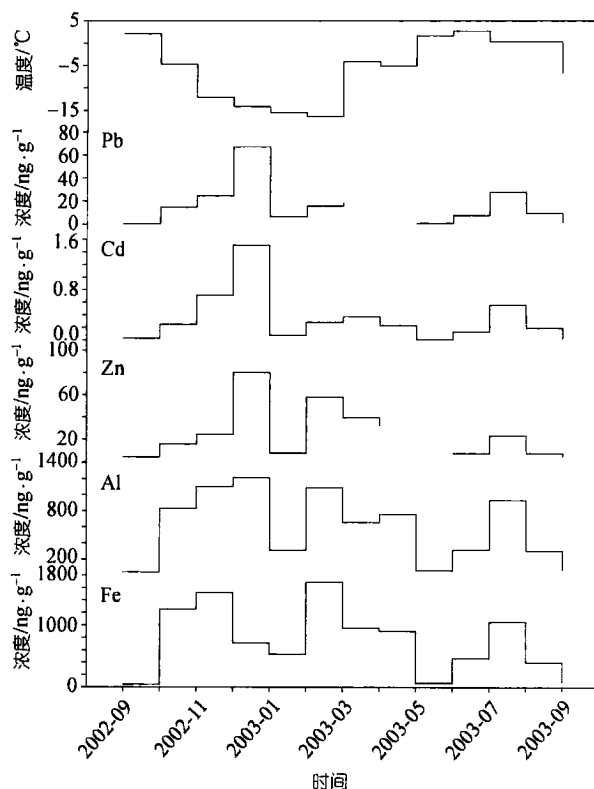


图 4 1 号冰川雪坑中 Pb, Cd, Zn, Fe, Al 平均浓度及温度随时间变化

3 结论

本文初步研究了 1 号冰川雪坑中痕量金属 Pb, Cd, Zn, Fe, Al 的浓度及其变化. 结果显示, 1 号冰川雪坑中痕量金属的浓度较世界其他冰川区均高. 地壳富集系数(EF_{Fe})分析表明, 这些金属主要来自岩石风化物 and 土壤粉尘及人类活动对大气的污染, 且不同季节其来源及输入量不尽相同. 各种金属的雪坑平均浓度与同期气温有较好的反相关关系, 受雪坑融水的影响, 金属的平均浓度冬季出现最大值, 夏季和秋初出现最小值.

由于本文的数据时间跨度只有一年, 因此对各种金属的来源等只限于初步的推断. 在将来的工作中, 需要获取更多的表层雪及雪坑痕量金属资料来对 1 号冰川区大气污染情况进行详细研究, 同时有必要利用各种浅、深冰芯资料对金属元素在雪-冰转化过程中的变化情况进行更为准确地分析.

致谢 本文是天山站过程研究组全体人员共同努力的结果, 在此对他们的辛苦工作表示衷心感谢.

参 考 文 献

- 1 Xiao C D, Qin D H, Yao T D, et al. Spread of Lead pollution over remote regions and upper troposphere: glaciochemical evidence from polar regions and Tibetan Plateau. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 66: 691—698
- 2 Budiansky S. Lead: the debate goes on, but not over science. *Environ Sci Technol*, 1981, 15(3): 243—246
- 3 Murozumi M, Chow T J, Patterson C. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salt in Greenland and Antarctica snow strata. *Geochim Cosmochim Acta*, 1969, 33(10): 1247—1294
- 4 Boutron C F. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 1991, 353: 153—156
- 5 Candelone J P, Hong S M. Post-industrial revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J Geophys Res*, 1995, 100: 16606—16616
- 6 Wolff E W. Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice. *Antarct Sci*, 1990, 2: 189—205
- 7 Augustin L, Barbante C, Barnes P R F, et al. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature*, 2004, 429(10): 623—628
- 8 Van de Velde K, Boutron C F, Ferrari C, et al. A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum, and antimony in high altitude Alpine firn and ice. *Environ Sci Technol*, 2000, 33(20): 3495—3501
- 9 Lee X Q, Qin D H, Jiang G B, et al. Atmospheric pollution of a remote area of Tianshan Mountain: ice core record. *J Geophys Res*, 2003, 108(D14), 4406, doi: 10.1029/2002JD002181
- 10 Wedepohl K H. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1217—1232
- 11 Li Z Q, Edwards R, Mosley-Thompson E, et al. Seasonal variability of ionic concentrations in surface snow and elution processes in snow-firn packs at the PGPI site on Glacier No. 1 in Eastern Tianshan China. *Ann Glaciol*, 2006, (43): 250—256
- 12 李忠勤, 韩添丁, 井哲帆, 等. 乌鲁木齐河源区气候变化和 1 号冰川 40 年观测事实. *冰川冻土*, 2003, 25(2): 117—123
- 13 Li Y F, Yao T D, Wang N L, et al. Recent changes of atmospheric heavy metals in a high-elevation ice core from Muztagh Ata, east Pamirs: initial results. *Ann Glaciol*, 2006, (43): 154—159
- 14 Matsumoto A, Hinkley T K. Trace metals suites in Antarctic pre-industrial ice are consistent with emission from quiescent degassing of volcanoes worldwide. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 186: 33—43
- 15 Barbante C, Boutron C F, Christine M, et al. Seasonal variations of heavy metals in central Greenland from 1991 to 1995. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 5: 328—335
- 16 Ferrari C P, Clotteau T, Thompson L G, et al. Heavy metals in ancient tropical ice: initial results. *Atmos Environ*, 2001, 35: 5809—5815
- 17 Frederic A M P, Boutron C F, Barbante C, et al. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late 20th century. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 200: 207—222
- 18 Veyssiere A, Moutard K. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne Valleys, French Alps: initial results. *Atmos Environ*, 2001, 35: 415—425
- 19 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. *科学通报*, 1999, 44(23): 2558—2563
- 20 李真, 姚檀栋, 田立德, 等. 幕士塔格冰芯记录的近 50 年来大气中铅含量变化. *科学通报*, 2006, 51(15): 1833—1836
- 21 Halstead M J R, Cunningham R G, Hunter K A. Wet depositional of trace metals to a remote site in Fjorland, New Zealand. *Atmos Environ*, 1999, 34: 665—676
- 22 Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, et al. Trace elements determination in Alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with micro-concentric nebulization. *J Anal At Spectrom*, 1999, 14: 1433—1438
- 23 骆鸿珍. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川水化学特征. *冰川冻土*, 1983, 5(2): 55—64
- 24 Eichler A, Schwikowski M, Gaggeler H W, et al. Melt-induced relocation of chemical species in Alpine firn. *Tellus Ser B-Chem Phys Meteorol*, 2001, 53: 192—203
- 25 胡汝骥. 中国天山自然地理. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 69—122
- 26 Hinkley T, Pertsiger F, Zavjalova L. The modern atmospheric background dust load: recognition in Central Asian snowpack, and compositional constraints. *Geophys Res Lett*, 1997, 24(13): 1607—1610
- 27 李向应, 李忠勤, 陈正华, 等. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川雪坑中 PH 和电导率的季节变化及淋溶作用. *地球科学进展*, 2006, 21(5): 487—495