

·国外环境·

270年以来大气汞的沉降 ——自然释汞源与人为释汞源之冰芯记录

仇广乐^{1,2}, 冯新斌¹ 编译

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

中图分类号: P595

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2003)02-0045-02

水生生态系统的汞污染及其引发的甲基汞在生物体内聚集是全球重要的环境问题。汞污染的主要机理是大气汞的迁移, 研究冰川中总汞的质量浓度, 能很好地揭示大气汞沉降的历史记录。对怀俄明州 (Wyoming) 弗里蒙特冰川上游 (the Upper Fremont Glacier, UFG) 冰芯的研究, 显示了近 270 年自然源与人为源的大气汞释放。

1 实验方法

分别于 1991 年和 1998 年 2 次取 UFG 冰芯样品, 取样位置相距约 220 m, 钻孔海拔高度 4 100 m, 取样器械直径 7.6 cm, 样品长度 160 m, 分析总长度 6.7 m (样品总数 97, 单个样品长度约 7 cm)。

采集的样品先用 50 mL 去离子水冲洗, 去除野外操作带来的潜在汞污染, 然后将样品放入聚四氯乙烯瓶, 加入 BrCl 溶液, 室温下解冻, 融化后的样品放入烤箱, 于 50 ℃ 加热 12 h ~ 24 h, 确保各种形态的汞都氧化为二价汞, 采用二次金汞齐冷原子吸收光谱法测定总汞 (最低检出限为 0.04 ng/L)。样品分析均采用双份, 误差超过 10% 需重新测定; 同一样品 3 次分析结果的相对标准误差应小于 10%; 每天至少分析 1 个加标样品, 回收率为 90% ~ 111%; 每分析 10 个样品进行 1 次质量控制检查, 并统计检查结果。

采用 Veneer 实验方法评估操作过程中接触金属带来的汞污染。样品取自冰面下 103 m 处存档用的 UFG 冰芯, 长约 20 cm。连续 4 次将 1 cm 厚的冰层环状剥落, 依次测定汞的质量浓度为 9.3 ng/L ~ 11.2 ng/L, 无明显变化规律, 与同一水平位置冰芯样品中汞的质量浓度变化曲线相比, 误差为 6%, 说明实验冰芯中的汞来源于大气沉降, 冰芯在

操作过程中未受污染。分析样品的同时测定空白, 以去除聚四氯乙烯瓶和氧化剂 BrCl 带来的汞污染, 空白值为 0.30 ng/L ~ 0.86 ng/L。97 个冰芯样品中汞的质量浓度扣除空白后最小值为 1.21 ng/L, 远大于空白最大值。

2 结果与讨论

2.1 冰芯年龄

用同位素化学方法测定冰芯年龄。分别于冰面下 28 m 和 32 m 处发现了 1963 年的氟和 1958 年的氯-36 峰值; 152 m 处蝗虫腿的 C-14 年龄为 (221 ± 95) 年; 结合 ECM (雪的酸度) 法测得的 88 m 和 123 m 处的火山物质年龄, 估算出 UFG 冰芯的年龄约为 270 年, 误差 ± 10 年 (90% 的可信度), 可信极限范围 2 ~ 3 年。

2.2 汞的来源

2.2.1 背景释汞源

将测得的 97 个冰芯样品中汞的质量浓度从低到高作剖面图, 显示出 2 次采样冰芯中的汞沉降具有连续性。结合该剖面图、冰川年龄及汞元素痕迹追踪, 量化分析自然和人为活动引起的大气汞沉降, 认为 18 世纪工业化前冰芯中汞的质量浓度可作为冰芯记录的背景值 (3 ng/L), 270 年内背景供汞量占总汞释放量的 42%。

2.2.2 火山活动释汞源

自然界中的地质事件, 其供汞源虽然只能作为点源, 但影响却是全球性的。火山喷发是大气汞的来源之一。

UFG 冰川记录了 2 次较大的火山喷发活动, 即

收稿日期: 2002-11-11; 修订日期: 2003-02-08

编者简介: 仇广乐 (1971—), 男, 山东沂水人, 中国科学院地球化学研究所读博士, 研究方向: 环境地球化学。

1883年的喀拉喀托火山(Krakatau)活动和1815年的Tambora火山活动。这2座火山虽然位于距UFG冰川20 000 km的南半球,但火山喷发物仍能进入平流层而影响全球。此外,1980年的Mount St. Helens火山活动尽管规模较小,且与UFG冰川逆风向,但因其与冰川毗邻(相距仅600 km),火山灰能覆盖到该地区,作为一个区域源,导致冰芯中汞的质量浓度增加。

以火山活动的全球影响对汞的峰值面积作量化分析,表明在过去的270年内,上述3次火山活动释放的汞占总汞释放量的6%。下列3种情况可能导致估算值偏低:①270年内有许多小规模火山活动,有些也会产生全球性的影响,而其影响信息可能被背景值或人为信息所掩盖;②来自火山源的汞信息期限很短(一二年),长160 m的冰芯只取6.7 m作样品分析,可能导致某些受火山活动影响的冰芯未被取样分析;③冰川流动产生的洗脱作用会造成上述3次火山活动留下的某些有关汞的信息丢失。

2.2.3 人为释汞源

在1850年以来的美国西部冶金工业活动中,大量的汞被用来提炼黄金。由于汞齐法采金没有统一规则,加上该地区矿点多,大量的汞挥发到大气中,造成大气中的汞“风暴式”和“喷气流式”沉降(Storm trajectories and jet stream)。Nriagu认为,在加利福尼亚淘金热时期,大部分汞会以“蝗虫散布”的方式随风扩散至西部。270年的冰芯记录显示,加利福尼亚淘金热时期因汞齐法采金而排放的汞占总汞释放量的13%,说明加利福尼亚淘金热对美国西部大气汞的沉降产生过非常重要的区域影响。

20世纪以来,大气汞的释放量和工业化前(即背景值)相比,一直保持着较高的水平,20世纪后半叶到1990年,全球汞的释放量和UFG冰芯中汞的质量浓度都显示出稳定增长的趋势。该时期的人为释汞源主要是燃煤、垃圾焚烧和氯碱工业。由于火山喷发活动对大气汞释放量的影响时间较短,因此,人为释汞源对UFG冰芯记录的大气汞沉降起最重要的作用。270年的冰芯记录显示,人为释汞量占总汞释放量的52%,近100年增加到70%。

2.3 汞的沉降速率

假设UFG冰川的冰雪沉降速率为1 m/a,用已测冰芯中汞的质量浓度估算大气汞的历史沉降速率。由于冰雪的沉降速率每年不同,冰雪消融过程

又很难量化,每年大约有50%的季节性沉积雪消融,因此,假设的1 m/a的冰雪沉降速率可能会导致估算值偏低。另外,冰川底部的冰块会随冰川流动而减薄,使得同等长度的冰芯样品随深度增加,代表的年龄更长。为了更好地估算汞的沉降速率,将沉降计算公式修正为:

$$(A_i - A_{i-1}) / (D_i - D_{i-1}) \quad (1)$$

式中 A 表示冰芯年龄, D 表示冰芯深度, i 为冰芯样品序号。

综上所述,1 m/a的冰雪沉降速率仅适用于冰表面到冰下35 m,即深度测龄法测得的冰龄在该范围内不会随深度增加而变化;而最底层冰芯($i = 97$)中汞的沉降速率应用(1)式修正深度测龄法引起的下部冰芯测龄偏小的误差,其计算值为2.88,即1 m厚的冰在该深度大约代表2.88年。

根据火山活动的地质条件、汞的释放峰值及产生的全球性影响,按上述方法计算,火山活动引发的汞沉降速率比背景值高8~18倍。考虑冰川上层1 m/a的冰雪沉降速率及下部冰龄随深度增加而变化等因素,在工业化前后,1984年汞的污染值最高,总汞释放量增加了近20倍,而近100年内,工业化引起的汞释放量平均增加了11倍。

最新研究表明,冰芯中的物质沉降可以反映全球大气中的物质循环,降雪会使沉降加强。尽管造成这一现象的机理尚不清楚,但该研究认为,雪中汞的质量浓度与海拔高度成正相关性。Alaska德纳里峰地区的研究显示,海拔5 500 m的雪中汞的质量浓度,比海拔4 100 m的UFG冰川中汞的质量浓度高30~75倍,而且沉降后的汞会通过光化学氧化还原反应再次释放(24 h内减少54%)。如果这一过程在UFG冰川中发生,那么测得的冰芯中汞的质量浓度将会低估约一半。UFG冰川附近Wasatch和Teton地区的研究工作也显示,汞的沉降会受海拔高度的影响。

2.4 大气汞沉降的近期趋势

1984年—1990年,UFG冰川中汞的质量浓度呈下降趋势,这一趋势与最近的沉积取芯研究和雨雪沉降研究结果一致。自1990年以来,近10年内汞的大气沉降也出现了下降趋势,可能与美国1970年颁布了《Clean Air Act》和1990年颁布了《Clean Air Amendment》有关。

本栏目责任编辑 姚朝英