中心北极积雪内超痕量 Pb 指示的大气污染源区

效存德 秦大河 李月芳 任贾文

(中国科学院兰州冰川冻土研究所, 冰芯与寒区环境开放研究实验室, 兰州 730000)

摘要 根据1995年“中国首次远征北极点科学考察队”野外实测资料, 对采自88~90°N考察路线的海冰表面积雪样品中Pb及其稳定同位素比率的空间分布及其环境意义进行了讨论. 以剪切带为界, 南段积雪中的Pb含量大于北段, 剪切带中的Pb含量与海盐中的接近. 估算表明, 陆源Pb及海盐Pb分别占Pb含量的0.16%和0.11%, 人为污染释放的Pb占99%以上, 这种Pb主要来自欧洲及俄罗斯中部地区的污染气团以及北美洲西部和俄罗斯远东地区的污染气团, Pb的稳定同位素 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值亦证明了上述推断.

关键词 北极 积雪 Pb含量 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比率 污染源区

寒区雪冰内重金属元素是大气传输路径的示踪物质, 同时亦可反映全球污染的时间序列和程度. 迄今为止, 在南、北极冰芯和表层雪内已测得若干样品中Pb的含量^[1,2], 但对北极中心地区积雪内Pb的研究报道尚不多见. 在1995年“中国首次远征北极点科学考察队”野外实测资料基础上, 本文拟对88~90°N考察路线海冰表面积雪内Pb及其稳定同位素比率的空间分布及其环境意义进行初步讨论.

1 样品采集

1995年4月24日~5月6日(北京时间), 在北冰洋88~90°N考察路线的10个站点上各挖1个雪坑, 每个雪坑从海冰表面向上每5cm连续采样, 共获雪样64个. 同时在站点1、7和9的雪坑底部, 取海冰表层5cm样品各1个(图1). 考察队在88°54'N遇到穿极洋流(Trans_polar drift stream)和波弗特环流(Beaufort gyre)间形成的海冰剪切带. 因此, 考察路线可以89°N(站点6)为界划分为南北两段, 各段上积雪的积累过程随下伏海冰的运动分别在两支洋流轨迹上进行. 4月8日~5月1日观测剪切带宽约2km, 冰间水域海面蒸发形

图1 1995年“中国首次远征北极点科学考察”站点分布
图中数字1~10代表站点号; 粗箭头为表层洋流示意, 其中T.P.D.S.代表穿极洋流, B.G.代表波弗特环流

成浓雾笼罩上空,能见度仅5 m.

野外采样用具和过程均采取了严格防止污染措施. 所有样瓶使用前先后用蒸馏水和去离子水(18.3 M Ω)浸泡、清洗,在洁净状态下运往野外,直到采样前才开启. 采样时,对表层疏松积雪,直接将瓶口插入雪内采集,对硬度较大的雪层,则用洁净塑料刮削板采集. 样品保持冻结状态运回中国科学院兰州冰川冻土研究所冷存(-25℃).

2 测试方法及其结果

样品测试前使之在超净实验室中自然融化,测试始终在100级超净环境下操作,实验器皿的清洗以及标样的制备均采用去离子水(18.3 M Ω). 用Finnigan MAT公司生产的SOLA ICP-MS电感耦合等离子体质谱仪测试了样品中Pb及其3种稳定同位素 ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 的含量. 在上述实验条件下,该仪器对Pb的检测下限为 $0.6 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$. 10次对标样和样品平行测试得出RSD介于10.10%~16.97%. 各站点测试结果列入表1. 此外,为计算地壳源和海洋源的Pb,下文引入Al和Na $^{+}$ 的实测值. Al和Pb在同一仪器和实验流程下测得,10次平行测试RSD<4.6%. Na $^{+}$ 用Dionex-300型离子色谱仪测定,检测限< $0.1 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.

表1 北冰洋88~90°N各站点雪层/海冰内Pb及 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比率

站点	经纬度	样品数量/个 (含雪坑深度/cm)	Pb/ $\times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
S1	88°01' N, 82°29' W	3 (14)	100.65	1.027 7
S2	88°06' N, 82°37' W	7 (35)	137.55	1.194 2
S3	88°17' N, 81°40' W	2 (9)	169.87	0.959 2
S4	88°30' N, 80°29' W	3 (15)	183.95	1.783 3
S5	88°41' N, 79°25' W	4 (22)	102.43	0.797 7
S6	88°53' N, 80°32' W	4 (20)	155.60	0.929 5
S7	89°12' N, 70°22' W	11 (55)	25.59	0.932 9
S8	89°25' N, 69°52' W	9 (45)	47.15	1.316 5
S9	89°49' N, 72°31' W	9 (42)	60.16	1.431 4
10	90°N	12 (60)	73.80	0.833 6
S1_海冰	88°01' N, 82°29' W	1 (5)	48.97	0.601 2
S7_海冰	89°12' N, 70°22' W	1 (5)	165.28	1.087 6
S9_海冰	89°49' N, 72°31' W	1 (5)	62.13	0.8549

3 讨论

图1所示10个站点被剪切带分割为站点1~4、站点8~10南北两段,站点6处于剪切带内,站点5和站点7分别毗邻剪切带南北两侧. 取站点1, 2, 3, 4的平均值代表南段,站点8, 9, 10的平均值代表北段,则剪切带南、北两侧Pb的平均浓度分别为南段 $148.01 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,北段 $60.37 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,南段是北段的2.45倍(图2). 可见,沿不同轨迹漂流的积雪,雪内Pb的源区可能不同. 剪切带附近(站点5, 6, 7)积雪中平均Pb浓度为 $94.54 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,与表层海冰中Pb的平均浓度($92.13 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)接近,极可能与剪切带上空浓雾携带的海盐气溶胶的沉降有关.

为估算陆源尘埃和海盐物质对雪层内Pb的贡献,分别选择Al和Na作为计算地壳源Pb(crustal Pb)和海盐源Pb(seasalt Pb)的参比元素^[3,4]. 于是

$$\text{Pb}_{\text{地壳}} = (\text{Pb}/\text{Al})_{\text{地壳}} \times \text{Al}_{\text{雪}}, \quad (1)$$

$$Pb_{\text{海水}} = (Pb/Na)_{\text{海水}} \times Na_{\text{雪}}, \quad (2)$$

其中取 $(Pb/Al)_{\text{地壳}} = 2.66 \times 10^{-4}$, $(Pb/Na)_{\text{海水}} = 2.778 \times 10^{-9}$. 由图2易见二者的含量甚微, 陆源Pb沿考察路线分布均匀, 说明北极中心地带代表了北极陆源气溶胶的本底. 海盐来源的Pb在剪切带附近雪层和海冰中所占比例稍高, 在其他站点雪层内可忽略不计. 陆源Pb及海盐来源Pb分别占Pb含量的0.16%和0.11%, 显然, 人为污染释放的Pb占Pb含量的99%以上.

图2 考察沿线积雪层内Pb含量、陆源Pb以及海盐来源Pb的分布
其中剪切带和海冰内Pb含量用细点线表示

剪切带两侧Pb的分布均呈自南向北的递增趋势, 考虑积雪的积累过程, 若将南段各站点Pb含量的南北向剖面连续排列到波弗特环流轨迹上, 而将北段Pb剖面连续排列到穿极洋流轨迹上, 其特征为: 波弗特环流外侧海冰上覆积雪中含较高的Pb而向环中心递减, 同样, 穿极洋流向着欧亚大陆一侧海冰上雪层中Pb的含量较高而向波弗特海一侧递减. 显然, 波弗特环流上含Pb气溶胶的传输是从外围进入中心的, 穿极洋流上含Pb气溶胶是由欧亚北极一侧向北美北极一侧传输的.

长期气象监测表明, 冬季进入北极的主要气团传输路径有4条^[5]: (1) 由欧洲大陆向Scandinavia半岛方向传输, 后折向冰岛低压的“返折式”路径; (2) 由欧洲及俄罗斯中部地区北进, 在Kara海和Laptive海附近进入北冰洋的气旋路径; (3) 经北太平洋和白令海峡进入北冰洋的海上气旋传输; (4) 由北大西洋向格陵兰方向传输的北大西洋风暴路径. 两支海冰流上积雪内Pb含量规律性南北向分布梯度指示, 气团(2)、(3)很可能是造成上述积雪Pb污染的主要原因. 气团(1)、(4)由于路径的偏离或海上风暴的淋洗作用, 对两支海流所经海域的影响不大. 值得注意的是, 波弗特环流在白令海峡以北海域与穿极洋流相遇, 之后, 两支海流几乎平行向极点方向运动. 由气团传输格局易见, 穿极洋流携带的积雪主要受气团(2)的影响, 而波弗特环流上的积雪先后受到气团(2)、(3)的影响. 这一点正好解释了为什么南段积雪层内Pb平均浓度高于北段. 气团(2)的源地在东欧及前苏联欧洲部分, 是中纬度工业污染的集中地区之

一,大气化学研究逐渐认定冬季欧亚气团是造成北极烟雾(Arctic Haze)的主要原因^[5,6],气团(3)则可能携带了北美洲西部和俄罗斯远东地区的污染物质.

Pb 稳定同位素比率可作为追溯气溶胶源区的化学示踪^[7]. 考察沿线雪坑内 Pb 稳定同位素比率($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)分布绘如图3. 仍以剪切带为界,南、北两段平均比值明显不同,南段大于北段,分别为1.24和1.19. 剪切带雪层内 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比率(0.886 7)与海冰内比率(0.847 9)接近,证明受海盐气溶胶影响大. Sturges 汇总了自1978年以来发表的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 资料^[7],美国东部和北美西部地区均显示高 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比率(> 1.2),其值大于前苏联地表含铅矿物和工业排放 Pb 的平均比率(1.158). 有关欧洲其他地区的报道很少,从西欧诸国使用的石油中检测的比值为1.04左右. 考察路线南、北两段积雪层内平均 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比率分别接近北美西部和前苏联地区的实测比率,再次支持了上文对 Pb 污染的判断.

图3 88~90°N 考察沿线积雪层内 Pb 稳定同位素比率($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)的分布

其中剪切带和海冰内 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比率用点线表示

对北极中心海域雪冰化学,尤其是超痕量重金属污染元素的调查还远远不够,本文讨论涉及的地域范围尚有限,我们期待通过今后的北极考察,使该项研究更深入、更系统.

致谢 “中国首次远征北极点科学考察”得到以南德集团为首的企业界的赞助. 本工作为中国科学院专项基金(批准号: KJ_B_2_207)和冰芯与寒区环境开放研究实验室资助项目.

参 考 文 献

- 1 Wolff E W, Suttie E D. Antarctic snow record of south hemisphere lead pollution. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21 (9): 781~ 784
- 2 秦大河,任贾文,孙俊英,等. 南极冰盖现代降水中 Pb 的含量及环境意义. *中国科学, B 辑*, 1995, 25(3): 302~ 308
- 3 Weiss H V, Herron M M, Langway C C. Natural enrichment of elements in snow. *Nature*, 1978, 274(27): 352~ 353
- 4 Duce R A, Hoffman E J. Chemical fractionation at the air/sea interface. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 1976, 4: 187~ 228
- 5 Rahn K A. Relative importance of North America and Eurasia as sources of Arctic aerosol. *Atmospheric Environment*, 1981, 15(8): 1 457~ 1 464
- 6 Barrie L A. Arctic air pollution: an overview of current knowledge. *Atmospheric Environment*, 1986, 20(4): 643~ 663
- 7 Sturges W T, Barrie L A. Stable lead isotope ratios in arctic aerosol: evidence for the origin of Arctic air pollution. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(15): 2 547~ 2 558
<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1998-43-5-540>

spheric Environment, 1989, 23(11): 2 513~ 2 519

(1997-04-21 收稿, 1997-07-31 收修改稿)

用干酪根红外光谱划分烃源岩有机相

陈建平 罗平 李晋超

(中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院地质研究所, 北京 100083)

摘要 干酪根红外光谱不仅在宏观上可以划分有机质类型和成熟度, 而且能很好地区分烃源岩形成环境, 反映有机相的差异. 本文提出干酪根脂族结构指数(ACSI)和芳香族结构指数(ASI), 划分出煤沼相、湖泊-煤沼过渡相和湖相三种不同的有机相. 同时, 这些参数也很好地反映了有机质类型、成烃潜力和烃类产物类型的细微差异.

关键词 有机相 红外光谱 脂族结构指数 芳香族结构指数 烃源岩

在有机地球化学研究中应用干酪根红外光谱技术已有相当长的历史^[1], 根据干酪根中各种基团对红外光吸收波段和强度的不同, 可以研究有机质的类型、成熟度等地球化学特征^[1~3]. 本文以中国西北地区大量侏罗系和白垩系干酪根红外光谱分析资料为基础, 结合沉积环境研究, 提出了若干新的红外光谱参数研究有机相, 将有机质的沉积环境与地球化学特征、生成烃类性质有机地联系起来, 划分出煤沼相、湖泊-煤沼过渡相和湖相三种不同的有机相.

1 实验方法和条件

样品分析和计算方法按照中华人民共和国石油工业部标准¹⁾实施. 分析前将干酪根样品置于低温红外干燥箱中 80℃以下烘干处理, 用感量 0.01 mg 的天平称取 0.3~ 1.0 mg 干酪根样品, 用感量 0.1 mg 的天平称取无杂质和无吸收峰的溴化钾, 干酪根样品与溴化钾的比例为 1:150, 充分混合后置于压片机中压片, 所获样片必须透明, 无明显样品黑点. 用 Bruker IFS112V 傅里叶红外(FTIR)分析仪分析样品, 动镜扫描速度(Velocity of moving mirror) 6 VEL, 4 000~ 400 cm⁻¹中红外光谱段, 红外分光光度计分辨精度 0.05 cm⁻¹, 分析时扫描分辨率设置为 2 cm⁻¹. 按分段联结基线法测量和计算各吸收峰单位面积重量的光密度值.

2 结果与讨论

作者通过对西北地区许多侏罗系和白垩系等沉积盆地大量烃源岩样品红外光谱吸收谱特征的研究²⁾以及这些烃源岩沉积环境^{[4~5], 3)}的对比分析发现, 尽管 2 920 cm⁻¹和 1 460 cm⁻¹均是反映脂族链 CH₂ 的不对称弯曲和伸缩振动吸收, 2 860 cm⁻¹和 1 380 cm⁻¹均是反映 CH₃ 的不对称弯曲和伸缩振动吸收, 810 cm⁻¹和 750 cm⁻¹都是反映芳香核 C-H 面外弯曲振动吸收, 但煤、煤系泥岩和湖相泥岩干酪根在这些波数段的吸收强度有较大差异, 可能反映了干酪

1) 中华人民共和国石油工业部标准. SY5121-86. 岩石有机质及原油红外光谱分析方法. 1986

2) 陈建平, 等. 西北地区侏罗系生烃潜力评价. 中国石油天然气总公司新区勘探事业部内部资料. 1996

3) 罗平, 等. 西北地区侏罗系沉积环境和储集体研究. 中国石油天然气总公司新区勘探事业部内部资料. 1996