

环境调查

南迦巴瓦峰地区大气颗粒物的元素背景值研究

马慈光 李民 刘全友 黄衍初 葛继荣 王庆广

(中国科学院环境化学研究所)

章其初 刘家瑞

(中国科学院物理研究所)

1983—1984 年中国科学院登山科学考察队与中国登山队三次对西藏南迦巴瓦峰(以下简称南峰)地区进行考察,采集了大气、水、土、动物和植物样品。本文着重研究这个地区的大气环境背景值。

一、自然环境与布点

南峰地区在西藏高原的东缘,主峰海拔 7782 m,其范围主要包括米林、林芝、波密、墨脱四县约一万余平方公里。地理位置位于亚热带范畴,由于受印度洋季风的影响,气候潮湿,雨量丰沛,植被覆盖面达 95% 左右。自然资源丰富,这里因群山耸立,山势落差大,交通不便,除少数居民外,无外来因素干扰,加之远离工业污染源,生态基本保持平衡,环境十分幽雅,是大气背景值研究的理想场所。

南峰地区主要出露砂线石片麻岩以及黑云母混合片麻岩为主的变质岩类。土类主要有亚高山草甸土、亚高山灌丛草甸土、山地棕壤及山地黄色赤红壤等。该区有 H_2S 形式出现的气象,未发现有矿体出露。另外,雅鲁藏布江切割该区,形成马蹄形大拐弯绕南峰而过,形成印度洋暖气流自南向北输送的理想通道。

考虑到大气扩散能力强,影响其变化的因素多等特点,进行垂直方向与水平方向布点(图 1)。在垂直方向上,从海拔 5000m 的



图 1 南迦巴瓦峰地区大气采样点示意图

2# 营,到海拔 3600 m 的大本营以及海拔 600m 的背崩点等,在水平方向上,考虑到地质情况及大气的水平迁移作用,主要选择了海拔 3100m 的派区,海拔 3000m 的八一镇,以及海拔 3100 m 的波密县。在这些点中,2# 营为永久性积雪带,基本无低等植物生长,除受高空气流影响外,其自然状态无人干扰。背崩为封闭点,在喜马拉雅山脉的南坡,属准热带气候带,雨量充沛,植物茂盛,自然状态保持完好。大本营基本无人活动,派区为区委所在地,有少量人为活动,并有少量汽车与拖拉机等。八一镇为西藏与成都的交通枢纽。波密县人口较多,交通比较发达,并有少量的农药使用情况。以该两点作为对照点,以此研究该区大气中若干元素背景值及迁移与富集规律。

二、样品来源

大气样品用单孔多级撞击式采样器* 收集,其粒径分布如下:

1. $> 11 \mu\text{m}$,
2. $7.7-11 \mu\text{m}$,
3. $5.0-7.7 \mu\text{m}$,
4. $3.5-5.0 \mu\text{m}$,
5. $2.3-3.5 \mu\text{m}$,
6. $1.2-2.3 \mu\text{m}$,
7. $0.7-1.2 \mu\text{m}$,
8. $0.7 \mu\text{m}$ 以下.

采样器内各级用有机玻璃环,上面蒙上滤膜,1—7级用 $8 \mu\text{m}$ 厚的涤纶膜(东德),并涂一层极薄的凡士林. 第8级用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜(北京化工学校). 采样头(图2)接在

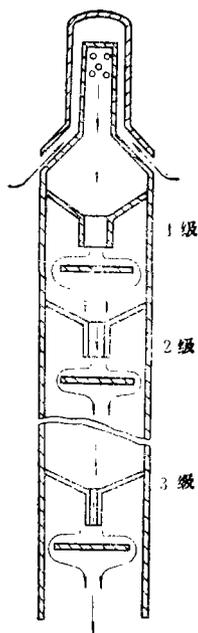


图2 单孔多级采样头外形

大气取样器上(上海宏伟仪器厂出产),流量为 $2\text{l}/\text{min}$,每次采样 10h 以上(采样头离地 1.5m),然后将收集的样品小心地装入样品盒内,密封好运往实验室.

三、样品的分析

PIXE 方法是最近十多年发展起来的一种多元分析分析方法,用于大气气溶胶的分析有效. 它的灵敏度高,不需化学前处理(检测下限最低可达 10^{-12}g). 分析了南峰地区分级样品 10 组(每组 8 个样品),单级样品 4 个. 将所采集的气溶胶样品,安放在样品测量架上(每次可装 24 个样品),再放进测量室,用质子激发 X 射线法(PIXE)进行多元分析. PIXE 分析用 $2 \times 1.7 \text{MV}$ 串联加速器(美国 General Ionex Corp),将质子加速,经过调整得到质子束,打到样品上时,束斑为 $\phi 6 \text{mm}$,其面积略大于样品的表面积,靶上所产生的 X 射线用 Si(Li) 探测器测量(美国 Camberra),其能量分辨在 59KeV 处为 185eV ,多道分析器为美国 ND76 型,与 PDP-11/23 微机联结,可存储测得的 X 射线谱,对谱进行找峰、输出峰位能量及峰面积,借助标样并计算其中各元素的含量.

四、结果与讨论

用本法分析了南峰地区 2[#] 营、大本营、派区等点大气气溶胶样品,现将测得结果中一个样品数据列于表 1。

1. 本区大气气溶胶粒级的分布状况

按不同粒度分别统计,与北京及其它地区相比,具有自己的特点. 现以 S 为例,比较其含量分布(图 3).

北京大气中 S 含量普遍高,尤以细粒中含 S 量明显上升. 西藏和 Chacaltaya S 的分布基本相似,细粒中 S 含量有下降的趋势,一般来自人为污染源的硫酸盐主要分布在小粒子上. 这表明南峰无明显污染源干扰. 但南峰 S 的总量要高于南美玻利维亚 Chacaltaya 山^[4]. 为了进一步研究大气中微量元素的富集情况,判断元素的来源,一般可通过富集因

* LH-1 型单孔多级大气采样器研制报告 1983 年(中国科学院环境化学所)

表 1 南峰地区大本营一样品测得结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| 元素 \ 粒度 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|---------|---------|
| Si | 0.768 | 0.377 | 0.701 | 0.561 | 1.460 | 0.437 | 0.655 | <0.048 |
| S | 0.074 | 0.052 | 0.269 | 0.126 | 0.136 | 0.011 | 0.031 | <0.035 |
| Cl | 0.500 | 0.282 | 0.244 | 0.167 | 0.305 | 0.429 | 0.398 | 0.212 |
| K | 0.117 | 0.022 | 0.047 | 0.020 | 0.033 | 0.018 | 0.001 | 0.027 |
| Ca | 0.044 | <0.004 | 0.012 | 0.020 | 0.011 | <0.004 | 0.011 | 0.083 |
| Ti | 0.020 | 0.003 | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.006 | <0.006 |
| Mn | 0.006 | 0.004 | 0.004 | 0.007 | 0.010 | 0.003 | 0.002 | <0.0019 |
| Fe | 0.193 | 0.036 | 0.060 | 0.071 | 0.065 | 0.041 | 0.053 | <0.0019 |
| Cu | 0.006 | 0.011 | <0.021 | 0.011 | 0.073 | 0.001 | <0.0006 | <0.0008 |
| Zn | 0.054 | 0.008 | <0.006 | 0.006 | 0.008 | <0.001 | 0.002 | <0.004 |
| Pb | <0.007 | <0.007 | <0.007 | <0.0007 | 0.026 | <0.007 | <0.007 | <0.007 |

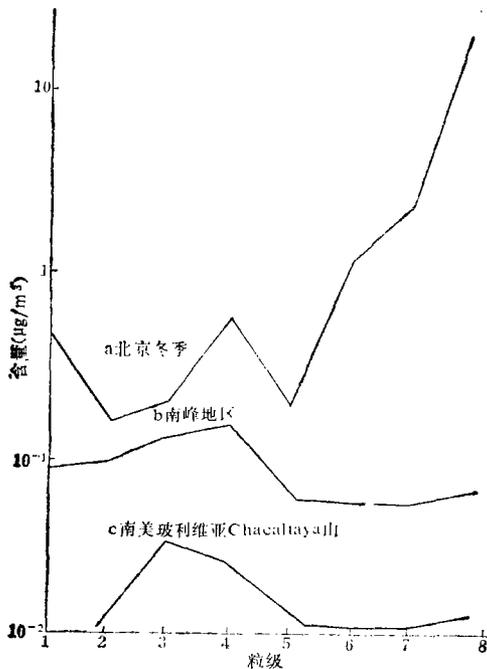


图 3 南峰及其它地区大气气溶胶不同粒度中 S 的分布曲线

子进行比较,但统一用地壳元素平均值作参比值有时容易得出错误结论,这方面毕木天曾作过详细论述^[2],气溶胶的组分与土壤组分有直接关系,而当地土壤组分与地壳元素平均组分往往有可观的差异;例如矿物的变迁,自然燃烧,火山活动等物理、化学和生物

作用,都可使富集因子反常,城市和农村、内地和边远地区的大气中,某些元素的富集就不能轻易用统一的富集因子来比较。若把气溶胶按粒度分为细颗粒 ($< 1.2 \mu\text{m}$) 和粗颗粒 ($> 11 \mu\text{m}$) 两级,细粒气溶胶一般由高温过程和某些自然过程形成,粗粒一般来自风沙及工业粉尘。当样品中粗颗粒量远大于细颗粒量时,则富集因子近似于 1; 当元素 x 主要存在于细粒中时,一般富集因子大于 1, 基于以上原因,我们将结果分为粗粒、细粒两级分别计算富集因子,粗粒用土壤元素平均值作参比,细粒则用南极值作参比,这是考虑到南极比较洁净,其细粒中元素目前还没受到明显污染。

2. 粗粒中各元素富集因子和相关系数

取 $> 11 \mu\text{m}$ 的粒子(作为粗粒)所有样品求其平均值,将各元素值与地壳中元素平均值 (Mason 1966 年)以 Fe 为参比元素,算出各元素的富集因子 (E.F), 结果列于表 2。

从 Si、Ca、K、Ti 等土壤主要元素看出,富集因子接近于 1 或稍大于 1, S、Cl、Cu 和 Zn 的富集因子较大。在分析中国北方大气的背景时,Winchester 等^[3]曾指出: S、Cl 的富集因子在粗粒中偏高,认为大气运输的特殊方式有可能造成以上元素的富集。Adams 等在研究南美玻利维亚 Chacaltaya 山背景值

表 2 南峰地区气溶胶粗粒级中各元素的富集因子

| 元 素 | 粗粒含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 粗粒样品 (x/Fe) | 地壳 (x/Fe) | 富集因子 (E.F) |
|-----|-----------------------------------|-------------|-----------|------------|
| Si | 0.881 | 10.208 | 5.5 | 1.856 |
| S | 0.071 | 0.827 | 0.005 | 165.4 |
| Cl | 0.345 | 4.026 | 0.003 | 1342 |
| K | 0.668 | 0.703 | 0.52 | 1.352 |
| Ca | 0.050 | 0.527 | 0.72 | 0.732 |
| Ti | 0.021 | 0.222 | 0.088 | 2.523 |
| Mn | 0.031 | 0.032 | 0.019 | 1.684 |
| Cu | 0.027 | 0.310 | 0.011 | 28.18 |
| Zn | 0.012 | 0.140 | 0.001 | 139.5 |
| Fe | 0.086 | 1.000 | 1.00 | 1.00 |

表 3 南峰地区气溶胶粗粒级中各元素间相关系数

| 元 素 | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Mn | Fe | Cu | Zn |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si | 1 | -0.302 | -0.36 | -0.118 | 0.027 | -0.169 | 0.111 | 0.592 | -0.246 | -0.194 |
| S | | 1 | -0.319 | -0.399 | -0.277 | -0.206 | 0.217 | -0.133 | 0.653 | 0.544 |
| Cl | | | 1 | 0.539 | 0.685 | 0.388 | 0.195 | -0.171 | -0.133 | -0.044 |
| K | | | | 1 | 0.633 | 0.48 | 0.579 | 0.423 | -0.25 | 0.214 |
| Ca | | | | | 1 | 0.607 | 0.421 | 0.228 | -0.189 | -0.016 |
| Ti | | | | | | 1 | -0.077 | -0.068 | -0.195 | -0.099 |
| Mn | | | | | | | 1 | 0.699 | 0.159 | 0.597 |
| Fe | | | | | | | | 1 | -0.081 | 0.422 |
| Cu | | | | | | | | | 1 | 0.781 |
| Zn | | | | | | | | | | 1 |

表 4 本区气溶胶细粒级中元素富集因子

| 元 素 | <1.2 μm 粒子 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | x/Fe | 南极 (x/Fe) | E.F. |
|-----|--|-------|-----------|--------|
| Si | 0.685 | 7.80 | — | — |
| S | 0.115 | 1.309 | 80 | 0.0163 |
| Cl | 1.804 | 20.54 | 4.2 | 4.89 |
| K | 0.086 | 0.979 | 1.1 | 0.89 |
| Ca | 0.076 | 0.864 | — | — |
| Ti | 0.017 | 0.196 | — | — |
| Mn | 0.004 | 0.048 | 0.021 | 2.286 |
| Fe | 0.088 | 1.00 | 1 | 1 |
| Cu | 0.037 | 0.420 | 0.047 | 89.4 |
| Zn | 0.123 | 1.389 | 0.053 | 26.2 |

时^[4], 已发现大气气溶胶中 S、Cl、Pb 在粗粒中富集因子分别为 97、130 及 51, 有某些类似之处。

为了进一步弄清粗粒中元素的来源, 我们统计了各元素间的相关系数, 列于表 3。

回归方程 $[Zn] = 0.004 - 0.019(Si) + 0.303(Fe) + 0.328(Cu)$, $R = 0.988$ 。

从上表可以看出, Cl 与部分元素如 Ca、K、Ti 呈正相关, 说明主要是自然来源的因素, 而 Cl 与 S、Zn、Cu、Fe 等呈负相关, 说

表 5 南峰气溶胶细粒级中各元素相关系数

| 元 素 | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Mn | Fe | Cu | Zn |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si | 1 | -0.171 | 0.88 | -0.081 | -0.123 | 0.357 | -0.091 | -0.143 | -0.012 | 0.692 |
| S | | 1 | -0.282 | -0.187 | 0.268 | -0.274 | -0.077 | -0.006 | -0.823 | 0.473 |
| Cl | | | 1 | 0.353 | 0.195 | 0.313 | 0.217 | 0.223 | -0.084 | 0.54 |
| K | | | | 1 | 0.595 | -0.175 | 0.561 | 0.635 | -0.156 | -0.184 |
| Ca | | | | | 1 | -0.229 | 0.641 | 0.535 | 0.375 | 0.164 |
| Ti | | | | | | 1 | 0.258 | 0.085 | -0.105 | 0.184 |
| Mn | | | | | | | 1 | 0.807 | -0.057 | -0.137 |
| Fe | | | | | | | | 1 | -0.15 | -0.232 |
| Cu | | | | | | | | | 1 | 0.71 |
| Zn | | | | | | | | | | 1 |

明除有自然来源因素外,还可能有其它因素,如矿体等。

3. 细粒级元素富集因子与相关系数

取 $< 1.2 \mu\text{m}$ 的部分为细粒级,算出各个样品的平均值,并求出与 Fe 的比值,再与南极相应样品的元素与 Fe 的比值作为对照,列于表 4。其中 Cl/Fe、Zn/Fe 高于南极,但 S/Fe 低于南极,以富集因子看,Cu 与 Zn 仍然有较大的富集因子。

为了进一步说明问题,现将细粒中各元素相关系数列于表 5。

从上表中看出,Cl 与 Si 相关系数较大,达 0.88,与 Ti、Ca、K 也呈正相关,说明它们有共同的来源,而 Cl 与 S、Cu 呈负相关,这与粗粒级的趋势是一样的,只有 Cl 与 Zn 呈正相关,达 0.54,说明细粒级的 Zn 也主要来源于本区。

4. 南峰地区气溶胶中元素含量背景值

将所测原始数据取算术平均值,并引用

其它地区含量列于表 6。

从表 6 看出,该区大气中 Pb、As、Se、Ni、Br 等元素含量低,均在检测限以下 ($< 10^{-8} \text{g}$),即每立方米空气中低于 10^{-9}g 以下,说明本区该元素的背景洁净程度。

S 在本区具有独自的特点,其含量大小顺序为波密 $>$ 大本营 $>$ 2#营 $>$ 派区 $>$ 八一镇 $>$ 背崩。由于该区广泛发育着 H_2S 气泉,尤其是波密及大本营附近显得较高,也表现在上述富集因子达 1590,但总体上只是百花山的三分之一,天安门的数十分之一。

Cl 在本区含量也比较高,其主要原因是当地岩石成土含有氯化物较高,二可能是来自印度洋海水氯化物蒸发和印度工业通过大气环流而输送致此的,使海拔 5000 米的 2#营洁净点含量达 5.29,也表现在细粒级 ($> 11 \mu\text{m}$) 的 Cl 富集因子高达 4.89。南峰地区冬季受西风带的控制,天气晴朗干燥,夏半年深受西南季风的影响,潮湿多雨。虽然喜马拉雅

表 6 南迦巴瓦峰地区气溶胶中元素含量与其它地区对比

| 地 点 | 海拔 (m) | 日期 | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Mn | Fe | Cu | Zn | Pb | As | Se | Ni | Br | Cr | Hg* |
|------------------------|-----------|----------|-------|-------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|
| 2 号营地 | 5000 | 1984.4. | 8.088 | 0.554 | 5.29 | 0.442 | 0.465 | 0.075 | 0.020 | 0.505 | 0.118 | 0.151 | 0.159 | 0.035 | 0.070 | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | 2.00 |
| 大本营 | 3600 | 1984.4. | 5.863 | 0.766 | 1.777 | 0.241 | 0.192 | 0.052 | 0.027 | 0.555 | 0.194 | 0.084 | 0.007 | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | 2.80 |
| 派区 | 3100 | 1984.4. | 5.281 | 0.551 | 3.138 | 0.409 | 0.376 | 0.043 | 0.017 | 0.474 | 0.085 | 0.069 | 0.061 | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | 0.141 | 0.020 | 0.042 | 4.25 |
| 波密 | 3000 | 1983.8. | 1.041 | 1.122 | 6.577 | 0.598 | 0.360 | 0.003 | 0.005 | 0.125 | 0.007 | 0.012 | < 10 ⁻⁸ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | 2.140 | 0.007 | 6.90 |
| 八一镇 | 3000 | 1983.8. | 0.582 | 0.382 | 2.304 | 0.128 | 0.128 | 0.004 | 0.004 | 0.054 | 0.001 | 0.010 | < 10 ⁻⁸ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | 0.067 | 0.012 | 8.30 |
| 背崩 | 600 | 1983.7. | 0.629 | 0.022 | 5.786 | 0.213 | 0.201 | 0.005 | 0.007 | 0.099 | 0.007 | 0.007 | < 10 ⁻⁸ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | < 10 ⁻⁹ | 0.045 | 0.029 | 2.10 |
| 平均值 | | | 3.581 | 0.566 | 4.145 | 0.339 | 0.287 | 0.030 | 0.013 | 0.302 | 0.070 | 0.056 | 0.076 | | | < 10 ⁻⁹ | | | 4.39 |
| 北京百花山 | 2000 | 1983.12. | 25.28 | 1.919 | 1.630 | 0.659 | 2.796 | 0.147 | 0.041 | 1.602 | 0.132 | 0.023 | 0.016 | | | < 10 ⁻⁹ | | 0.038 | 5.80 |
| 北京天安门 | 50 | 1984.3. | 12.77 | 28.84 | 5.916 | 3.962 | 5.346 | 0.216 | 0.145 | 1.050 | 0.034 | 0.166 | 0.185 | | | 0.008 | 0.013 | 0.035 | 23.0 |
| 南美恰尔塔亚山 ^[9] | 7000 | 1980. | 2.34 | 2.00 | 0.130 | 0.128 | 0.109 | 0.026 | 0.005 | 0.284 | 0.026 | 0.036 | 0.120 | 0.025 | 6 × 10 ⁻³ | 4 × 10 ⁻⁴ | 0.023 | 0.001 | |
| 南极 | | 1979. | | 0.049 | 0.003 | 7 × 10 ⁻⁴ | 5 × 10 ⁻³ | 1 × 10 ⁻⁴ | 1.3 × 10 ⁻³ | 5 × 10 ⁻³ | 2.0 × 10 ⁻³ | 3 × 10 ⁻³ | | 7 × 10 ⁻⁹ | 6 × 10 ⁻⁹ | 0.002 | 1.4 × 10 ⁻³ | 4 × 10 ⁻³ | 1.08 × 10 ⁻⁹ |

雅山脉对来自印度洋的湿润气流具有明显的阻挡作用,致使南北气候带产生一定的差异性,但雅鲁藏布江大拐弯这种奇特峡谷地貌,形成极为理想的水汽通道,这不仅使湿润的印度洋气流直接影响到背崩(5.786),况且自大峡谷顶端沿帕藏藏布江河谷影响着波密等地,使该点含量高达 6.577,并沿雅鲁藏布江河谷继续西行影响到派区等地。但从平均值看,比天安门Cl的含量还要低。

本区 Hg 的含量普遍低,尤其是终年积雪,无人活动的 2# 营,以及山势险要而与内地成封闭状态的背崩等点含量更低(2.0 和 $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。该区平均值为 $4.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$,与北京百花山相比还要低,仅为 1/8,是在对流层上下部和平流层全球性分布测量背景值范围之内 ($1-4 \mu\text{g}/\text{M}^3$)^[5]。

从本区 Si 来看,比北京百花山和天安门都要低,如本区背景点仅是北京百花山的 1/40,同时表现在粗粒级的 Si 更低,这就说明了本区风力小,植被覆盖面大,受动力车活动等人为干扰小,受大气环流影响较弱等特点。

结 语

从以上数据,讨论结果以及本区自然环

境特点看,南峰地区大气是比较洁净的。分级采样, $>11 \mu\text{m}$ 粒级 Si 的含量都低于其它地区,而 S 的含量低于天安门,但高于南美玻利维亚海拔 7000m 的 Chacaltya 山,尤其是第五级 $3.5 \mu\text{m}$ 以下的粒级中,其元素含量的趋势比天安门无明显抬升,结合其富集因子和相关系数,说明本区大气中物质可能主要来源于本区成土母质、森林腐殖质的分解产物以及 H_2S 气体等矿化点。上述各元素的含量反映了本区大气颗粒中自然背景值。

参 考 文 献

- [1] Winchester, J. W., *Neuro-Toxicology*, 4(3), 69 (1983).
- [2] 毕木天, *环境科学*, 5(5), 68(1984).
- [3] Winchester, J. W. et al., *Atmospheric Environment*, 16(6), 933 (1981).
- [4] Adams, F. et al., *Atmospheric Environment*, 11(7), 629 (1977).
- [5] 刘全友等, *环境化学*, 3(6), 62(1984).
- [6] Adams, F. et al., *Atmospheric Environment*, 14(8) 879 (1980).

南迦巴瓦峰地区水的环境背景值研究

黄衍初 单孝全 金龙珠 张力 刘全友 刘克纳
陈乐恬 韩恒斌 徐福正 金秀兰 李从 宋志义*

(中国科学院环境化学研究所)

二十世纪六十年代以来,科学工作者先后对珠穆朗玛峰^[1]、友谊峰^[2]、新疆天山和吐鲁番盆地^[3]以及梵净山自然保护区等地区水体的元素含量进行过调查研究。

为了解南峰地区的环境质量状况,1983—1984年,中国科学院登山科学考察队

环境化学工作者,采集了冰、雪和水样品,并测定了水样中主要离子及微量元素含量,考察了水的质量,调查了水的元素环境背景值。

* 在中国登山队工作