

北极新奥尔松地区过去 200 年 Hg 污染记录及来源

姜珊, 刘晓东*, 刘楠, 孙立广

(中国科学技术大学极地环境研究室, 合肥 230026)

摘要:自工业革命以来, Hg 污染已经成为了全球性的问题. 研究选取了采自北极新奥尔松 (Ny-Ålesund) 地区富含苔藓植物残体的沉积剖面 S2, 对沉积样品进行 Hg 含量分析, 结合 ^{210}Pb - ^{137}Cs 年代测定以及 Hg 沉降通量的计算, 恢复了最近 200 年新奥尔松地区 Hg 的变化趋势, 并重点探讨了工业革命以来引起 S2 剖面 Hg 沉积通量显著增加的主要因素. 结果表明, 工业革命以来, Hg 含量明显上升, 表层样品中 Hg 含量最高约为 $180\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 人类污染 Hg 占总 Hg 的比例由 30% 上升至表层的 90%, 人为源 Hg 的输入已成为北极新奥尔松地区总 Hg 的主要来源. 最近 200 年, Hg 沉积通量为 $8\sim 20\text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$, 并呈现 3 个明显峰值, 分别对应于 1800 年、1880 年和 1970 年左右. 对比研究区煤炭生产量、全球 Hg 产量和 S2 剖面沉积通量记录的变化, 表明当地 Hg 的输入主要来源于远距离大气污染物的传输作用, 本地煤矿的开采和关闭可能对当地 Hg 沉积通量变化造成了一定的影响, 但影响较小. 新奥尔松地区的 Hg 污染程度与瑞典、加拿大等环北极地区相当, 高于格陵兰地区, 但仍明显低于美国、俄罗斯等工业化较高的国家.

关键词: 北极; 沉积物; Hg; 人类污染源 Hg; Hg 沉积通量

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2220-08

Records and Sources of Mercury Pollution over the Past 200 Years in Ny-Ålesund, Arctic

JIANG Shan, LIU Xiao-dong, LIU Nan, SUN Li-guang

(Institute of Polar Environment, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Hg pollution has become a global problem since the industrial revolution. In this study, we collected a pond sediment core rich in moss residues from the Ny-Ålesund of Svalbard, and determined the content and flux of Hg in the sediments. Combined with ^{210}Pb and ^{137}Cs dating, we reconstructed the changes of Hg concentration and depositional flux in the recent 200 years, and focused on the main controlling factors on the elevated inputs of Hg since the 1850s. The results show that the Hg contents increase significantly since the World Industrial Revolution. The highest value of Hg is up to $180\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in the surface sediments, and the ratios of anthropogenic Hg increase from 30% to 90%, thus the input of anthropogenic Hg has become a main source of total mercury in the study area. The range of Hg deposition flux is between $8\sim 20\text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$ in past 200 years, and show three distinct peaks, corresponding to 1800 s, 1880 s and 1970 s. Compared the historical Hg deposition flux with the records of local coal combustion and globe Hg production, we suggest that the anthropogenic Hg is mainly derived from the long-range atmosphere Hg transport, whereas the influence of local coal mining is likely minor. The Ny-Ålesund has similar Hg pollution degree with Sweden, Canada and other circum-arctic areas, but obviously higher than Greenland and significantly lower than America and Russia, as well as other industrialized countries.

Key words: Arctic; sediments; Hg; anthropogenic Hg; Hg deposition fluxes

北极是引起大气污染物质由工业源区向中纬度传输的重要区域^[1,2]. 工业革命后由于对能源和原材料的大量需要, 大量的 Hg 等重金属释放到大气中, 并通过长距离大气传输最终沉降在遥远的北极^[3,4]. 过去 20 年的研究表明, 重金属不仅在空气、雪、土壤、沉积物等环境介质中富集^[5], 更对植物、鱼类、哺乳动物等生物体和人体造成了污染^[6~8].

相比于其它的重金属元素, Hg 是一种全球性的污染物^[9], 每年大约有 6 500 t Hg 释放到大气中^[10]. 由于 Hg 的生物放大作用和有机 Hg 的潜在毒性, 使它们成为人们特别关注的一种重金属污染元素^[11]. 目前, 对于北极各种环境介质中人为源 Hg 污染的研究正成为热点, 但利用地质材料来恢复 Hg 沉降

通量长期变化记录的文献报道仍较少.

在北极斯瓦尔巴群岛 (Svalbard Archipelago) 地区, 采煤业从 20 世纪早期兴起, 但对于煤炭的使用则可追溯到更早^[12]. 在位于其西部的斯匹次卑尔根岛 (Spitsbergen Island) 上, 特别是在岛中央的 Isfjorden 海湾附近有许多裸露的煤层^[12]. 新奥尔松 (Ny-Ålesund) 位于斯匹次卑尔根岛的西岸海, 是重

收稿日期: 2009-11-05; 修订日期: 2010-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40876096, 40730107); 中央高校基本科研业务费专项资金; 中国科学院优秀博士论文作者专项; 国家海洋局极地科学重点实验室开放研究基金项目 (KP2007002); 中国极地科学战略研究基金项目 (20070202)

作者简介: 姜珊 (1985~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为极地气候生态环境演变, E-mail: jscyc@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ycx@ustc.edu.cn

要的北极科考基地. 2006 年北极黄河站野外科学考察中, 在一集水区采集到保存非常好的并富含苔藓残体的沉积剖面. 本研究通过对该剖面中 Hg 含量的分析, 获得过去 200 年较高分辨率 Hg 沉积通量变化的历史记录, 在和自然背景值对比的基础上探讨人类活动来源的 Hg 对新奥尔松地区的影响.

1 材料与方法

1.1 研究区环境概况

斯瓦尔巴群岛 ($74^{\circ} \sim 81^{\circ} \text{N}$, $10^{\circ} \sim 35^{\circ} \text{E}$) 处于巴伦支海和格陵兰海之间, 由斯匹次卑尔根岛、东北地岛 (Nordaustlandet Island)、埃季岛 (Edgeoya

Island) 等 3 个大岛和数十个小岛组成, 总面积为 $61\,200 \text{ km}^2$, 是地球上有人居住的最北地方之一. 群岛 60% 的土地为冰川覆盖, 永冻土层厚达 500 m, 在夏季只有地表以下 2~3 m 的土层才会解冻. 由于受流经群岛的北大西洋暖流的影响, 该岛西部具有极地-海洋性气候特征. 岛上煤、磷灰石等储量丰富. 新奥尔松 ($78^{\circ}55' \text{N}$, $11^{\circ}56' \text{E}$) 处于斯匹次卑尔根岛的西海岸 Brøggerhalvøya 半岛上 (图 1), 是北极的科考基地. 该地区岩石以石炭-二叠纪的石灰石、白云岩为主, 并形成了坚固稳定的岩基, 亦有少量的第三纪砂岩. 新奥尔松植物种类相对简单, 主要以北部极地苔原植物区系和极地沙漠植物区系为主^[13].

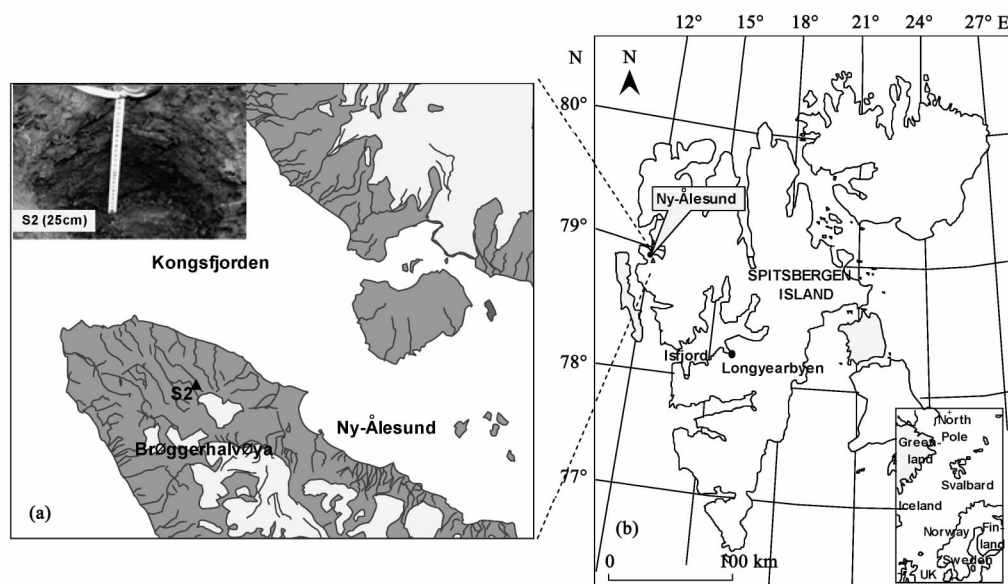


图 1 北极斯瓦尔巴群岛和新奥尔松地区的地理位置及采样点

Fig. 1 Location of the Ny-Ålesund, Svalbard, Arctic and the sampling site

1.2 样品采集

在 2006 年北极新奥尔松地区野外考察时, 在黄河站以西约 7.5 km 的悬崖山坡上发现一集水坑, 面积非常小, 目前已干涸, 表层有丰富苔藓生长. 大量冰川作用留下的砾石散布分布在集水坑周围. 具体采样位置如图 1(a) 所示. 采样点 ($78^{\circ}57'34.6'' \text{N}$, $11^{\circ}38'16.7'' \text{E}$) 海拔高度大约为 41 m. 野外扒开表面覆盖的苔藓生长层, 现场挖掘剖面, 在集水坑中间按 1 cm 间距采得 S2 样品, 长 25 cm. 在剖面中, 沉积样品为黑色腐殖泥, 散发出臭味, 肉眼可见有丰富的黄色苔藓植物残体出现. 野外采样一直到底部的坚硬冻土层, 仍可见有冰冻的大量黄色苔藓植物. 野外现场分得样品用洁净塑料袋密封后, 冷冻保存以备室内分析.

1.3 实验方法

沉积样品主要为腐殖泥沉积, 在室内很难用肉眼分选出苔藓植物残体, 因此, 笔者对沉积物全样进行处理. 样品经自然风干后, 研磨过 200 目筛. 取部分样品 60°C 烘 24 h 进行 Hg 含量测定, 其余样品在 105°C 烘干 24 h 进行年代测定和元素分析. 所有工作均在中国科学技术大学极地环境研究室完成. 总碳 (TC)、总氮 (TN)、总硫 (TS)、总氢 (TH) 使用德国 ELEMENTAR 公司的 Vario EL III 型元素分析仪进行分析, 相对误差 $< 1\%$. 取约 3 g 样品在 105°C 下称量后, 置于 550°C 马弗炉中焙烧过夜直至恒重, 计算残余物的百分比即为灰分含量. Hg 的测定采用氢化物原子荧光光谱法, TiO_2 的测定采用美国 Pekin Elmer 公司的 Optima 2100DV 型电感耦合等离子体发射光

谱仪测定. 所有的测试过程均用标准样品进行质量监测, 控制误差在 2% 以内.

S2 剖面的年代序列通过 ^{210}Pb - ^{137}Cs 定年建立. 样品磨细后烘干, 称净重和干密度, 求出质量深度. 将干样装入与标准样品形状完全相同的离心管, 静置一段时间后放入 γ 谱仪测定放射性. 过剩 ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) 活度由样品中总 ^{210}Pb 活度减去 ^{226}Ra 活度得到. ^{210}Pb 、 ^{226}Ra 和 ^{137}Cs 标准样品由中国原子能研究院提供, 分析仪器为美国 AMETEK 公司的低本底高纯锗 γ 能谱仪 (型号 GWL-DSPEC-PLUS).

2 结果与讨论

2.1 沉积柱年代建立

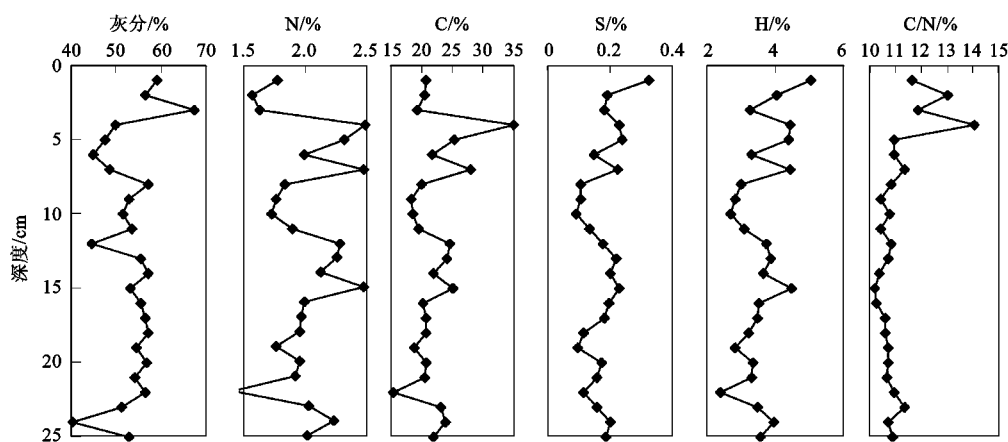


图2 S2 样品的灰分、C、N、S、H 含量及 C/N 比值随深度的变化

Fig. 2 Changes of ash, C, N, S, H contents and C/N ratio with depth in the S2 sediment profile

S2 沉积剖面中的 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 和 ^{226}Ra 的活度见图3. ^{137}Cs 分析结果表明, 表层 4 cm 沉积样品中 ^{137}Cs 活度较高, 而在该深度以下未检测到 ^{137}Cs 信号. 根据北极沉积物 ^{137}Cs 典型定年原理^[14], 在 3~4 cm 沉积样品中出现第 1 个 ^{137}Cs 峰值, 对应的年龄为 1963 年, 而在 1~2 cm 样品出现第 2 个峰值, 应和 1986 年切尔诺贝利事件相对应. S2 剖面 ^{210}Pb 定年结果表明, 15 cm 以下沉积物过剩 ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) 活度接近 0, 放射性活度趋于平稳. 15 cm 以上沉积物中 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 活度随质量深度呈指数衰减. 质量深度是指某一深度之上单位面积沉积物的重量. 用质量深度来代替深度是因为沉积物存在压实作用, 表层的沉积物压缩作用比较小, 而底层的沉积物相对来说压缩的严重, 这时候可以用质量深度来代表深度, 用以校正压实作用产生的影响^[15]. 利用最小二乘法用 $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})$ 对质量深度进行线性拟合, 发现两者

根据灰分测定结果 (图 2), S2 剖面平均灰分含量为 53.4%, 说明有机质的含量非常丰富 (超过 40%), 这和野外观察到的特征非常一致. 同时可以看出, C、N、S、H 元素含量在深度剖面上出现小的波动, 且表现出同步的变化趋势, 均在 7~4 cm 段出现小的峰值. 相关性分析结果表明, C、N、S、H 元素显著正相关, 并与灰分含量关系相反, 反映这些元素具有共同的有机质来源. 结合沉积物岩性特征和野外观察, 可以判断沉积物中有机质主要来源苔藓植物残体. S2 的 C/N 比值尽管在表层有所增加, 但在整个深度剖面上平均值为 11.02 ± 0.87 , 反映数据值在深度剖面上变化幅度的变异系数 $< 8\%$, 说明 S2 中有机质源未出现明显的突变.

呈显著的线性关系 ($R = -0.91$, $p < 0.01$), 说明采样点的物质来源和沉积过程处于一种相对稳定的状态, 沉积速率基本不变. 据此采用 CIC 模式来计算年龄, 计算出沉积速率为 $0.114 \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 根据此速率值可建立整个沉积剖面的年龄. 根据 ^{210}Pb 定年结果, 1~2 cm 和 3~4 cm 沉积深度的年龄分别是 (1986 ± 3) 年和 (1967 ± 5) 年, 和 ^{137}Cs 定年结果非常一致, 证明了 ^{210}Pb 计年结果的可靠性.

2.2 总 Hg 变化特征

S2 沉积柱中的总 Hg 含量如图 4 所示. 从图 4 可以看出, Hg 的含量在底部较为稳定且含量较低, 大约在 $80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 这与格陵兰湖泊沉积物中所测得的总 Hg 含量相接近 ($70 \sim 80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[16], 很可能反映了北极地区湖泊沉积物中 Hg 的自然背景值. 在近表层沉积物中 Hg 含量变化较大. 剖面在表层 3 cm 处深度达到最高值后出现降低的趋势.

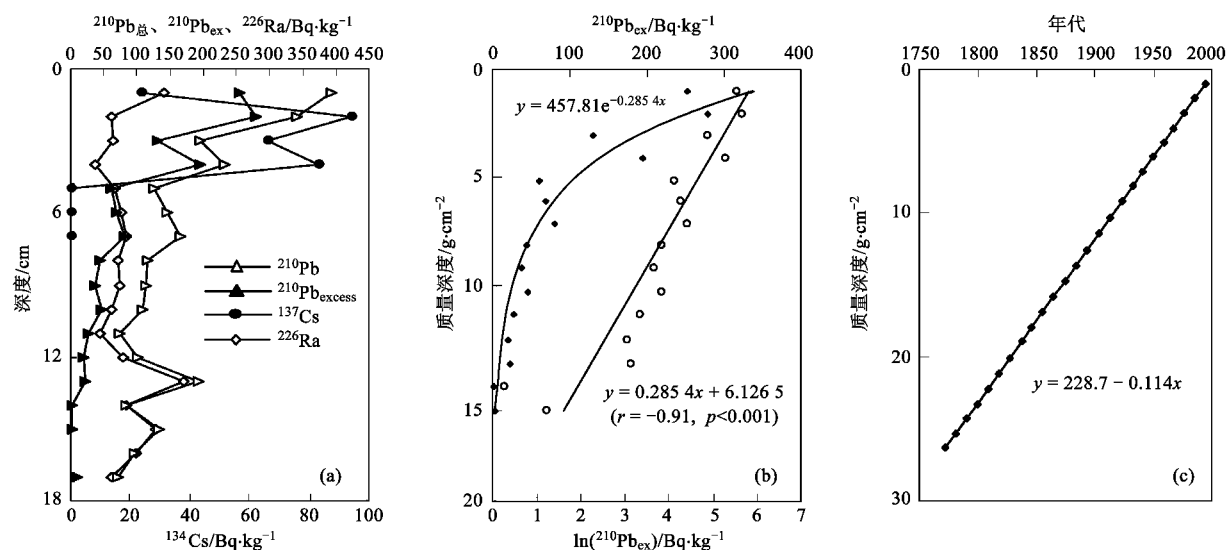


图 3 S2 沉积物 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 、 ^{226}Ra 的活度、过剩 ^{210}Pb 和计算年代随质量深度的变化

Fig. 3 Changes of ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{226}Ra activities, excess ^{210}Pb activity and calculated ages versus mass depth in the S2 sediment profile

2.3 Hg 来源分析

许多学者对北极地区湖泊沉积的研究结果表明,近表层沉积物中 Hg 含量明显增加^[16,17].随着北极地区气候的变暖和保存条件的变好^[18],湖泊沉积物表层样品中有机质含量明显升高,由于 Hg 易吸附于有机质,其含量将通过有机质的增加而富集^[19].但根据灰分分析结果,S2 表层样品中有机质含量并没有明显提高.相关性分析结果也表明,Hg 含量与烧失量、C、N、H 等元素未表现出统计正相关关系.因此,有机质的吸附过程并不是导致 S2 剖面 Hg 显著变化的主要原因.由于近几百年来人类在北

极地区活动增多导致 Hg 污染,所以沉积物中 Hg 很可能反映了大气和研究区 Hg 排放通量的变化.根据报道^[20],笔者通过下列 2 个公式计算出了人类活动带来的 Hg 含量以及人类污染 Hg 占总 Hg 的百分比.其中岩石风化产物中 Ti 本底值取上地壳中含量 $3.117 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[21].计算结果如图 4 所示.

$$[\text{Hg}]_{\text{岩石风化}} = [\text{Ti}]_{\text{样品}} \times ([\text{Hg}]/[\text{Ti}])_{\text{岩石}} \quad (1)$$

$$[\text{Hg}]_{\text{人类源}} = [\text{Hg}]_{\text{样品}} - [\text{Hg}]_{\text{岩石风化}} \quad (2)$$

从图 4 中可以看出,S2 剖面中人类污染 Hg 含量在表层 3 cm 处达到峰值 $160 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,人类污染 Hg 占总 Hg 的比例也从下部的 30% 上升至表层

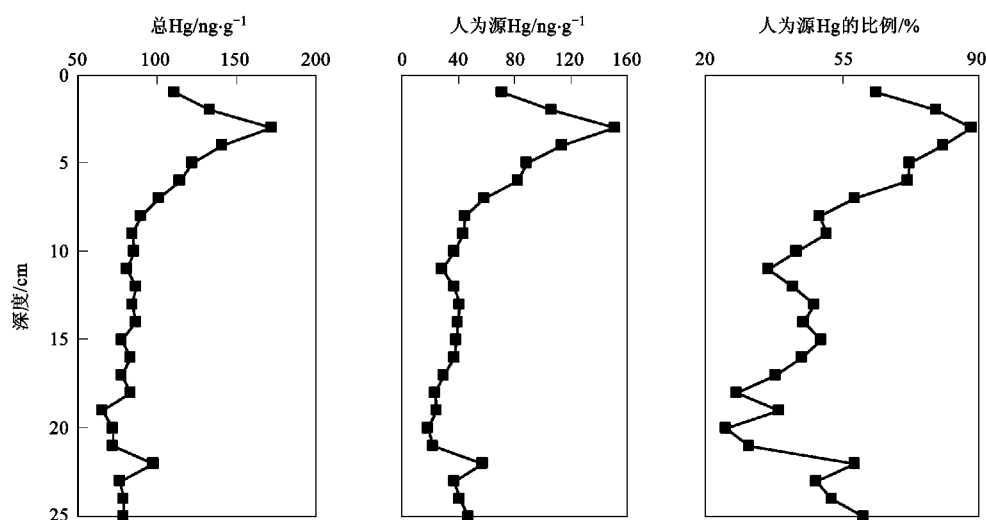


图 4 S2 沉积柱中总 Hg 含量、人类污染 Hg 及污染 Hg 占总 Hg 的比例

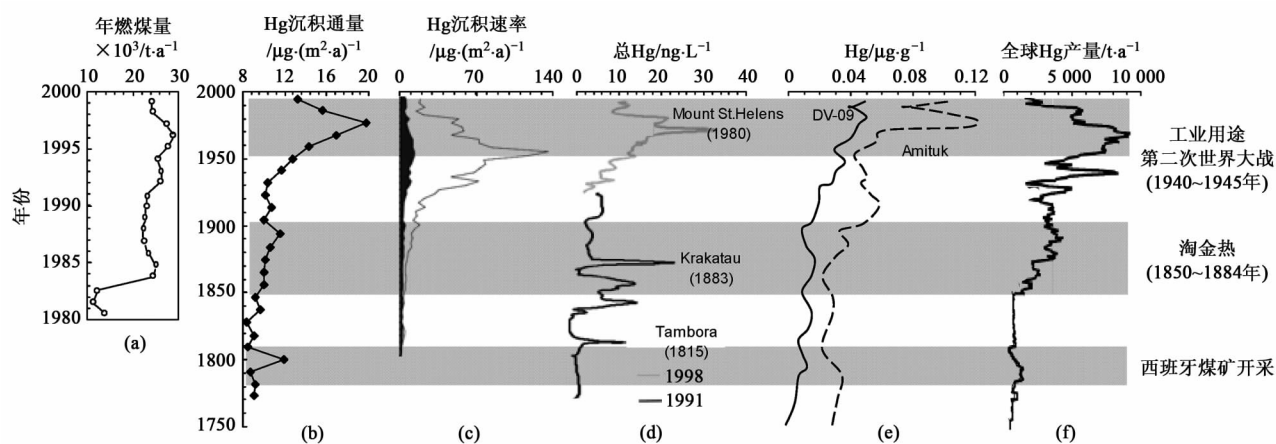
Fig. 4 Contents of total Hg, anthropogenic Hg and the ratios of anthropogenic Hg over total Hg in the S2 sediment core

的 90%, 进一步说明在过去的 200 年时间内, 近现代人类污染 Hg 的输入已经成为北极新奥尔松地区总 Hg 的主要来源^[10].

2.4 Hg 沉积通量变化

综合上述沉积岩性、元素分析和定年结果, S2 剖面较好地记录了该地区 200 多年来 Hg 污染变化历史, 因此, 可通过分析 S2 剖面中 Hg 沉积通量变化, 探讨近现代人类活动对北极奥尔松地区 Hg 污染的影响. S2 剖面中 Hg 沉积通量随时间的变化见图 5, 其变化范围在 $8 \sim 20 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$. 工业革命 (1840 年) 之前, Hg 沉积通量基本保持恒定, 除了

1800 年左右出现一个小峰值. 在此之后含量逐渐上升, 其数值由 1850 年前的 $8 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 逐渐增加到 1900 年左右的 $12 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 而在 1900 ~ 1950 年这一时间段 Hg 的沉积通量基本维持在 $10 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$. 从 20 世纪 50 年代开始, Hg 的沉积通量急剧增加, 并在 70 年代左右达到峰值 $20 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 这一数值较工业革命前增加了近 2 倍. 在此之后, 一直到 2000 年 Hg 的沉积通量保持下降. 来说, 最近 250a 里, Hg 的沉积通量存在 3 个明显的峰值, 分别对应于 1800 年、1880 年和 1970 年左右.



(a) 朗伊尔宾煤矿年燃煤量^[36]; (b) S2 沉积物 Hg 沉积通量 (本研究); (c) 北美安大略湖南部 Sifton 沉积物总 Hg (实线) 及自然背景 Hg (阴影) 沉积速率^[38]; (d) UFG 冰芯中 Hg 浓度^[23]; (e) 北极 DV-09 和 Amituk 沉积物 Hg 浓度^[17]; (f) 过去 250 年全球 Hg 产量, 数据引自文献^[25]

图 5 过去 250 年 Hg 变化记录及对比

Fig. 5 Changes of Hg records over the past 250 years and their comparisons

大气 Hg 的来源包括自然源和人为源^[22], 其中自然源包括火山活动与自然状况下引起大气本底 Hg 含量变化, 如土壤和水体表面挥发作用、植物的蒸腾作用等. 目前对自然源 Hg 的精确估算还存在一定难度, 普遍接受的一个释放量范围是 1 000 ~ 4 000 t/a. 许多研究都表明^[23,24], 在 1840 年工业革命之前, 大气中 Hg 含量较低, 全球 Hg 的生产量也 < 1 000 t/a^[25], 这可以作为自然状态下 Hg 沉积的背景值. 从 S2 剖面的结果来看, 在工业化之前, Hg 的沉积通量仅为 $8 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$. 另一个影响 Hg 沉积通量变化的重要因素是火山的爆发. 据资料记载, 过去 200 a 来影响最大的火山活动有 3 次^[23], 分别是 1883 年的 Krakatau、1815 年的 Tambora 以及 1980 年的 Mount St. Helens 火山爆发 [图 5(d)], 这 3 次事件在南极和格陵兰冰芯中均有记录^[26]. 即使这 3 次火山事件是全球尺度上的, 它对于冰芯中总 Hg

的贡献也不超过 6%^[23], 而在 S2 沉积记录相应的年代并没有出现明显的峰值, 所以火山活动带来的 Hg 沉降可以忽略. 因此, 可以认为影响 S2 沉积剖面中 Hg 变化的主要原因是人为源的释放, 包括全球的炼金和炼 Hg 活动、氯碱工业以及煤矿开采等. 在历史上, 大约占总 Hg 产量一半左右的 Hg 都被应用于金矿和银矿的开采^[2], 尽管进入 20 世纪后, Hg 的生产减少, 但是每年仍然有 10 ~ 30 t 来自 Hg 矿开采的 Hg 排放至大气中^[25]. 因此, Hg 的产量和大气中 Hg 含量密切相关, 由于 Hg 在大气中的驻留时间可超过 1 a, 所以它可以通过长距离大气传输从低纬度地区到达遥远的北极^[27]. 另一方面, 新奥尔松地区曾经有过煤矿开采的历史, 煤矿开采过程中有可能会造成大量 Hg 的污染, 因此, 研究 Hg 沉积通量变化时, 需要结合本地源的输入以及与全球 Hg 产量有关的长距离大气传输过程进行讨论.

早在 1610 年就发现新奥尔松地区存在着煤矿, 但真正商业煤矿开采却始于 1916 年^[12]. 因此, 在 20 世纪之前, 沉积剖面中 Hg 污染可以排除本地源的输入, 主要来自长距离的大气传输. 18 世纪以前, 全球的 Hg 产量基本来自于西班牙地区银矿的开采^[28]. 特别是 1798 年新矿石的发现^[25], Hg 的产量明显增加. 但是, 由于 1805 年欧洲的拿破仑战争和 1810~1811 美洲中部地区的经济萧条, Hg 的供给在 1805 年突然中断^[29], 所以 Hg 通量只在 18 世纪末出现峰值, 对应 S2 沉积剖面中 1800 年左右出现的一个明显峰值[图 5(b)]. 在此之后的 50 a, Hg 的沉积通量基本保持不变, Hg 的全球产量也保持在一个较低的水平^[30]. 从 19 世纪 50 年代开始, “淘金热”促使全球 Hg 生产量持续增加, 另外, 由于当时所采用的 Hg 剂化法没有统一规范, 大量的 Hg 挥发到大气中, 造成大气中的 Hg “风暴式”(storm trajectories)和“喷气流式”沉降(jet stream)^[23]. 与 S2 剖面记录的结果一样, 包括北美、加拿大以及阿拉斯加等地的 Hg 沉积记录中都反映了从 19 世纪 50 年代开始到 80 年代持续增加的 Hg 含量^[31,32]. 总的来看, 从 1770 年~1900 年, S2 中 Hg 沉积通量的变化和全球 Hg 产量变化具有非常好的一致性[图 5(b)、5(f)], 表明这段时期内新奥尔松地区 Hg 污染主要与中低纬度地区 Hg 长距离大气传输过程有关.

在进入 20 世纪之后, S2 中 Hg 沉积通量持续上升, 这除与全球 Hg 产量稳定增加有关外[图 5(f)], 也可能与当地煤矿开采造成的 Hg 污染有关. 煤矿区的植物、土壤中 Hg 等部分重金属含量较非矿区的明显偏高^[33,34]. 在 1929~1941 年期间, 新奥尔松地区所有煤矿开采活动关闭, 来自本地源的 Hg 输入大大减少, 但由于第二次世界大战的爆发, 全球的 Hg 产量由 2 000 t/a 上升到 9 000 t/a^[25], 大气长距离传输所带来的 Hg 输入增加, 导致 S2 中 Hg 沉积通量并没有出现明显下降. 1945 年后, 随着第二次世界大战的结束, 全球 Hg 产量下降为 5 000 t/a, 而 S2 中 Hg 沉积通量并没有表现出下降的趋势, 其原因可能包括: ①斯瓦尔巴地区煤矿在 1945 年后重新开放^[12], 本地源输入的增加使 Hg 的沉积通量仍保持上升的趋势; ②全球 Hg 产量下降 1/3 是在不到 5 a 时间内发生的^[25], 其后随着工业化的加速又迅速表现出显著增加的趋势, 而根据 S2 的定年结果, 每 1 cm 厚度样品时间分辨率大约为 10 a, 由于 Hg 的沉积速率较慢, 这一快速的全球 Hg 产量下降事件很

难在 S2 剖面中记录下来. S2 中 Hg 沉积通量在 1976 年达到峰值, 对应于全球 Hg 产量的最高值 10 000 t/a 左右[图 5(f)].

从 20 世纪 70 年代后期开始, 由于全球对于 Hg 毒性的不断认识, 以及 1970 年美国清洁空气法案(clean air act, CAA)和 1990 年修正法案的颁布, 使工业用 Hg 量大大下降. 全球 Hg 产量由 80 年代的 3 600 t/a 下降到 90 年代后期的 2 000 t/a^[35], 位于西班牙的全球最重要的 Almaden 汞矿的年生产量也由 90 年代初期的 1 000 t 下降为 90 年代后期的 400 t^[25]. 因此, 全球 Hg 排放量的下降以及本地煤矿的关闭^[12]是导致新奥尔松地区在 70 年代后期 Hg 沉积通量持续下降的重要原因.

通过对比, 新奥尔松地区 Hg 的沉积通量与全球 Hg 的产量[图 5(f)]密切相关, 全球 Hg 产量在近 500 年中有 4 个明显的峰值^[25], 分别在 18 世纪末、20 世纪初、19 世纪 40 及 70 年代. 其中除了 1940 s 峰值在 S2 中没有对应外, 其它 3 个峰值均记录在 S2 沉积层中. 首府朗伊尔宾(Longyearbyen)是斯瓦尔巴地区的主要煤矿开采地. 从 1960 年开始, 煤炭生产量快速增加. 特别是在 80 年代之后, 新核电站的建成使该地区年燃煤量从 1981 年的 10 000 t 增加到 1984 年的 25 000 t[图 5(a)]^[36]. 尽管从 90 年代起朗伊尔宾地区的煤矿开采受到管制, 但是核电站燃煤的使用仍然造成当地湖泊沉积物中 Pb、Hg 等污染物在之后的近 20 年里维持着较高的含量^[37]. 通过对比图 5(a)和 5(b), 笔者发现朗伊尔宾地区年燃煤量 1983 年的突增及之后的稳定高值与新奥尔松地区 Hg 沉积通量在 80 年代后减小的变化趋势并不完全一致, 由此可以看出, 新奥尔松地区 Hg 的输入主要来源于远距离大气污染物的传输, 尽管本地煤矿的开采和关闭也可能对 Hg 沉积通量变化造成一定的影响, 但是影响较小.

2.5 与环北极地区研究

新奥尔松 S2 剖面与环北极地区湖泊沉积物、泥炭层以及冰芯等环境载体中 Hg 沉积通量记录变化特征基本一致(图 5). 从工业革命之后, 人为源 Hg 大量输入, 各地区的 Hg 沉降明显升高. Givélet 等^[38]对安大略湖南部地区 3 个泥炭沉积层中 Hg 变化记录研究表明[图 5(c)], 从 19 世纪末开始, 沉积物中 Hg 沉积通量显著增加, 直到 1950 年后 Hg 沉积通量才逐渐下降, 但仍超过了自然背景值的 7~13 倍. 美国西部 UFG 冰芯[图 5(d)]270 年 Hg 沉降记录表明^[23], 20 世纪以来大气 Hg 释放量与工业化

前相一直保持较高的水平,人为释放的 Hg 含量占总 Hg 释放量的 70%,但在最近 20 a 处于下降的趋势.所以,大规模的人类工业活动是造成 S2 Hg 沉积通量从 1850 年开始缓慢升高,20 世纪的前几十年里急剧增长,直到 70 年代左右达到顶峰的最主要原因,这一趋势与北极 DV-09 沉积柱中 (75°34.4'N, 89°18.5'W) 所记录的 Hg 含量变化^[17] [图5(e)] 极为一致.

笔者将工业革命前后新奥尔松地区与北极高纬度地区以及其他北半球地区湖泊沉积物中的 Hg 沉积通量进行对比(表 1),发现在工业革命之前, Hg 沉积通量相对较低.加拿大、芬兰、瑞典以及 S2 所处的新奥尔松等北极地区的 Hg 沉积通量平均值都在 $10 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 以下,而美国的阿拉斯加、俄罗斯以及加拿大的魁北克等地区由于采矿活动的进

行,沉积通量最大超过了 $20 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ^[32]. 工业革命之后, Hg 沉积通量值都明显上升,瑞典、挪威、加拿大等地区 Hg 增长达到了原来的 2 倍,由于它们都是环北极国家,受到的工业污染程度相对较轻,而美国一些地区的 Hg 沉降通量超过了 $50 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,Hg 增长甚至达到了工业革命之前的 6~9 倍,表明工业革命后 Hg 的污染较重.远离大陆的格陵兰地区则因为其纬度较高,常年被积雪覆盖,大气传输的 Hg 到达该地区沉降的量相对较少,受污染程度轻,所以 Hg 在工业革命前后的通量值都较低. 来看,整个北半球甚至北极地区在工业革命之后 Hg 的沉积通量明显升高,新奥尔松地区的 Hg 污染程度与瑞典、加拿大等环北极地区相当,高于格陵兰地区,但仍明显低于美国、俄罗斯等工业化较高的地区.

表 1 新奥尔松和环北极地区 Hg 沉积通量比较¹⁾

Table 1 Hg deposition rates in Ny-Ålesund compared with other areas in the northern hemisphere

地区	Hg 沉积通量 $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$		Hg 工业革命后与背景值比率	文献
	工业革命后	工业革命前		
北美	30.925	9.56	3.5	[39]
加拿大东部	4~37(14.6)	0.7~25.1(7.4)	1.2~7.0(2.7)	[31]
加拿大西部	3.8~28.4(12.06)	0.7~14.5(5.58)	1.1~4.1(2.74)	[32]
佛罗里达南部	34~79(50)	8~14(11)	3.4~8.7(6.0)	[40]
美国	42.5	11.4	3.9	[41]
芬兰	2.3~49.5(25.5)	1.9~27(7.82)	1.2~8.9(4.37)	[32]
瑞典	6.7~20.7(12.53)	1.9~17.2(5.8)	1.2~7.5(2.97)	[32]
俄罗斯	7.1~30.2(18.65)	6.6~23.3(14.95)	1.2	[32]
魁北克	5.3~51.6(33.1)	2.6~24.1(15.7)	1.8~2.6(2.1)	[32]
美国-阿拉斯加	3.3~52.2(26.96)	2.5~54.4(26.13)	0.7~1.3(1.13)	[32]
格陵兰	5~8	1~5	—	[31]
新奥尔松	9.19~19.75(12.52)	8.8	1.0~2.2(1.4)	本研究

1) 括号中数值为平均含量

3 结论

(1) 工业革命以来,新奥尔松地区沉积物中的 Hg 含量明显上升,其中人类污染 Hg 的含量比工业革命前增加了一倍左右,人类污染 Hg 的输入已经成为北极新奥尔松地区总 Hg 的主要来源.在最近 250 a 里,Hg 沉积通量存在 3 个明显的峰值:1800 年、1880 年和 1970 年左右,分别与全球 Hg 产量的高峰期相对应.

(2) 新奥尔松地区污染 Hg 的输入主要来源于远距离大气传输,虽然本地煤矿的开采和关闭也可能对 Hg 沉积通量变化造成一定的影响,但是影响较小.

(3) 新奥尔松地区的 Hg 污染程度与瑞典、加

拿大等环北极地区相当,高于格陵兰地区,但仍明显低于美国、俄罗斯等工业化较高的地区.

致谢:样品野外采集工作得到 2006 年中国第三次黄河站考察项目(2006YR14014)的资助!感谢考察队友野外的大力支持以及极地环境研究室梁有庆高工、徐利强博士生在实验和论文写作过程中给予的帮助!

参考文献:

- [1] Bindler R, Renberg I, Anderson N J, *et al.* Pb isotope ratios of lake sediments in West Greenland: inferences on pollution sources[J]. Atmos Environ, 2001, **35**(27): 4675-4685.
- [2] Bindler R, Renberg I, Appleby P G, *et al.* Mercury accumulation rates and spatial patterns in lake sediments from west Greenland: A coast to ice margin transect[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(9): 1736-1741.
- [3] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Mason R P, *et al.* The case for

- atmospheric mercury contamination in remote areas[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**(1): 1-7.
- [4] Cheng M D, Schroeder W H. Potential atmospheric transport pathways for mercury measured in the Canadian high Arctic[J]. Atmos Chem, 2000, **35**(1): 101-107.
- [5] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Lamborg C H, *et al.* Modern and historic atmospheric mercury fluxes in northern Alaska: Global sources and Arctic depletion[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(2): 557-568.
- [6] Dietz R, Riget F F, Boertmann D, *et al.* Time trends of mercury in feathers of West Greenland birds of prey during 1851-2003[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(19): 5911-5916.
- [7] Dietz R, Riget F, Born E W, *et al.* Trends in mercury in hair of greenlandic polar bears (*Ursus maritimus*) during 1892-2001[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(4): 1120-1125.
- [8] Voldner E C, Li Y F. Global Usage of Selected Persistent Organochlorines[J]. Sci Total Environ, 1995, **161**: 201-210.
- [9] Sun L G, Yin X B, Liu X D, *et al.* A 2000-year record of mercury and ancient civilizations in seal hairs from King George Island, West Antarctica[J]. Sci Total Environ, 2006, **368**(1): 236-247.
- [10] UNEP Chemicals Branch U. The global atmospheric mercury assessment: Source, Emissions and Transport [M]. Switzerland: UNEP-Chemicals, Geneva, 2008.
- [11] Cristol D A, Brasso R L, Condon A M, *et al.* The movement of aquatic Mercury through terrestrial food webs[J]. Science, 2008, **320**(5874): 335.
- [12] Hisdal V. Svalbard: Nature and History [M]. Norsk Polarinstitutt, 1998. 94-112.
- [13] 袁林喜, 罗泓灏, 孙立广. 北极新奥尔松古海鸟粪土层的识别[J]. 极地研究, 2007, **19**(3): 181-192.
- [14] Zajaczkowski M, Szczucinski W, Bojanowski R. Recent changes in sediment accumulation rates in Adventfjorden, Svalbard [J]. Oceanologia, 2004, **46**(2): 217-231.
- [15] 张敬, 牟德海, 杜金洲, 等. 过剩²¹⁰Pb年代学的多种计算模式的i 研究[J]. 海洋环境科学, 2008, **27**(3): 370-374
- [16] Lindeberg C, Bindler R, Renberg I, *et al.* Natural fluctuations of mercury and lead in Greenland Lake sediments[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(1): 90-95.
- [17] Outridge P M, Stern G A, Hamilton P B, *et al.* Trace metal profiles in the varved sediment of an Arctic lake[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, **69**(20): 4881-4894.
- [18] 姜珊, 刘晓东, 徐利强, 等. 北极新奥尔松地区湖泊沉积物色素含量变化及环境意义[J]. 极地研究, 2009, **21**(3): 211-219.
- [19] He T R, Lu J, Yang F, *et al.* Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario[J]. Sci Total Environ, 2007, **386**(1-3): 53-64.
- [20] Heyvaert A, Reuter J, Slotton D, *et al.* Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at lake Tahoe, California-Nevada [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(17): 3588-3597.
- [21] Wedepohl K H. The Composition of the Continental-Crust [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, **59**(7): 1217-1232.
- [22] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境 Hg 污染[J]. 化学进展, 2009, **21**(2/3): 436-457.
- [23] Schuster P F, Krabbenhoft D P, Naftz D L, *et al.* Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: A glacial ice core record of natural and anthropogenic sources[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(11): 2303-2310.
- [24] Shotyk W, Goodsite M E, Roos-Barracough F, *et al.* Accumulation rates and predominant atmospheric sources of natural and anthropogenic Hg and Pb on the Faroe Islands [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, **69**(1): 1-17.
- [25] Hylander L D, Meili M. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions [J]. Sci Total Environ, 2003, **304**(1-3): 13-27.
- [26] Delmas R J, Kirchner S, Palais J M, *et al.* 1000 Years of Explosive Volcanism Recorded at the South-Pole [J]. Tellus B, 1992, **44**(4): 335-350.
- [27] Berg T F, Steinnes E. Atmospheric mercury in Norway: Contributions from different sources[J]. Sci Total Environ, 2006, **368**(1): 3-9.
- [28] Martinez-Cortizas A, Pontevedra-Pombal X, Garcia-Rodeja E, *et al.* Mercury in a Spanish peat bog: Archive of climate change and atmospheric metal deposition [J]. Science, 1999, **284**(5416): 939-942.
- [29] Bakewell P. Mining in colonial Spanish America [A]. In: Bethell L (ed). Colonial Latin America [M]. UK: Cambridge University Press, 1984. 105-151.
- [30] Blanchard I. Russia's "Age of silver": Precious Metal Production and Economic Production and Economic Growth in the Eighteenth Century [M], London: Routledge, 1989.
- [31] Lockhart W L, Wilkinson P, Billeck B N, *et al.* Current and Historical Inputs of Mercury to High-Latitude Lakes in Canada and to Hudson-Bay [J]. Water Air Soil Pollut, 1995, **80**(1-4): 603-610.
- [32] Landers D H, Gubala C, Verta M, *et al.* Using lake sediment mercury flux ratios to evaluate the regional and continental dimensions of mercury deposition in arctic and boreal ecosystems [J]. Atmos Environ, 1998, **32**(5): 919-928.
- [33] 袁林喜, 龙楠桦, 谢周清, 等. 北极新奥尔松地区现代污染源及其指示植物研究[J]. 极地研究, 2006, **18**(1): 9-20.
- [34] 夏重欢, 谢周清. 北极新奥尔松地区环境演变的沉积记录[J]. 中国科学技术大学学报, 2007, **37**(8): 1003-1008.
- [35] Pacyna E G, Pacyna J M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995 [J]. Water Air Soil Pollut, 2002, **137**(1-4): 149-165.
- [36] Rose N L, Rose C L, Boyle J F, *et al.* Lake-sediment evidence for local and remote sources of atmospherically deposited pollutants on Svalbard [J]. J Paleolimnol, 2004, **31**(4): 499-513.
- [37] Sun Q, Chu G Q, Liu J Q, *et al.* A 150-year record of heavy metals in the varved sediments of Lake Bolterskardet, Svalbard [J]. Arct Antarct Alp Res, 2006, **38**(3): 436-445.
- [38] Givélet N, Roos-Barracough F, Shotyk W. Predominant anthropogenic sources and rates of atmospheric mercury accumulation in southern Ontario recorded by peat cores from three bogs: comparison with natural "background" values (past 8000 years) [J]. Environ Monit, 2003, **5**(6): 935-949.
- [39] Lorey P, Driscoll C T. Historical trends of mercury deposition in Adirondack lakes [J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(5): 718-722.
- [40] Rood B E, Gottgens J F, Delfino J J, *et al.* Mercury Accumulation Trends in Florida Everglades and Savannas Marsh Flooded Soils [J]. Water Air Soil Pollut, 1995, **80**(1-4): 981-990.
- [41] Kamman N C, Engstrom D R. Historical and present fluxes of mercury to Vermont and New Hampshire lakes inferred from Pb-210 dated sediment cores [J]. Atmos Environ, 2002, **36**(10): 1599-1609.