

· 环境地球化学 ·

环境²¹⁰Pb 研究新进展

万国江¹, 王仕禄¹, 万恩源¹, 杨伟¹, 吴丰昌¹,王长生¹, 郑向东², 汤洁², H. N. Lee³

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, 贵阳 550002;

2. 中国气象科学研究院, 北京 100081; 3. Environmental Measurements Laboratory(EML), N. Y., 10014-4811, USA

摘要: ²¹⁰Pb 等核素对于大气物质传输途径、流域侵蚀作用和水体沉积过程有重要示踪价值。认识它们在环境运移过程的作用机理、速率和通量是示踪研究的基本内容。我们最新的研究进展主要有: 1) 取得采样及分析数据的国际可比性; 2) 揭示黔中地区近地面空气 ²¹⁰Pb 呈现高浓度 U 型年分布特征; 3) 获得青海瓦里及山关顶部 ⁷Be 的高浓度分布; 气流强下沉影响在观风山的滞后性和低海拔气团上升影响在瓦里关山的滞后性; 4) 模拟显示 ²¹⁰Pb 在一些地区近地面空气的高浓度分布和在全球的高沉降通量环带分布; 5) 揭示富营养湖泊出现的微粒清洗效应及 ²¹⁰Pb_{ex} 对湖泊生产力变化的示踪价值。

关键词: ²¹⁰Pb 和 ⁷Be; 空气浓度; 沉降通量; 湖泊生产力变化; 全球模拟; 黔中地区; 瓦里关山; 程海

在认识区域环境质量和全球环境变化时, 查明环境物质(或污染物)的传输途径、速率和通量是最重要、最基础的科学判据。环境中的放射性核素因有确知的物源和通量、固有的衰变特征和衰变常数, 而提供了解决上述科学问题的可能性。对于近代环境生物地球化学过程而言, ²¹⁰Pb、⁷Be 和 ¹³⁷Cs 被广泛应用于大气传输途径、流域侵蚀作用和水体沉积过程的示踪。

环境核素示踪原理的研究主要包括如下环节: 它们的生成来源、气溶胶微粒吸附、空气中的配比关系、大气传输过程、全球分布状况、干湿沉降作用、土壤微粒迁移与滞留、生物亲合作用、水体转移和沉降、沉积后作用及沉积归宿等。上述环境过程相互间有重要的内在联系。认识其在运移过程各个环节的作用机理、速率和通量是示踪研究的基础。特别是它们在不同地域空气中的浓度分布变化和沉降到地表环境的通量是整个运移过程的重要环节。这两个环节对污染物全球扩散模型的建立和验证、沉积过程示踪和沉积计年、流域侵蚀示踪对比, 以及生态系统受天然辐照的评价等多个领域都是关键的依据。

²¹⁰Pb(半衰期 22.3 a) 是 ²³⁸U 系衰变的惰性气体 ²²⁶Rn(半衰期 3.8 d) 的再衰变产物, 适合于现代

人类活动时间尺度(10 n ~ 100 n) a 环境过程的示踪。岩石、土壤中 U-Ra 系衰变的 ²²²Rn 主要通过扩散与对流等方式进入地面空气, 它的析出主要取决于地质背景和气象因素。当 ²¹⁰Pb 在大气中生成之后, 很快附着于亚微米级气溶胶微粒并开始环境生物地球化学的运移。所以, 近地面空气中的 ²¹⁰Pb 与 ²²⁶Rn 应该具有成因性的特殊分配关系, 其浓度变化基本上应与 ²²²Rn 同步。²¹⁰Pb 在陆地上覆空气中的浓度随地面增高所导致的 ²²⁶Rn 浓度降低而减少^[1]。地球大气中 ²²²Rn 的 99% 源于陆地, 仅仅 1% 来自海洋^[2,3]。高 ²¹⁰Pb 浓度存在于陆地气团中, 而低 ²¹⁰Pb 浓度与海洋气团的频繁到达有关^[4]。²¹⁰Pb 因其与母体 ²²⁶Ra 分离, 通称为非平衡 ²¹⁰Pb(在土壤-沉积物系统研究中标记为 ²¹⁰Pb_{ex}; 空气中的 ²¹⁰Pb 基本上都属非平衡, 通常未另作标记)。研究表明, 芬兰空气中低 ²¹⁰Pb 浓度与北大西洋温暖而高盐分水汽的到达和增强的气旋活动有关。芬兰南部 ²¹⁰Pb 浓度的几年波动与大西洋西北部的状态相联系^[5]。近地面空气 ²¹⁰Pb 浓度的定点观测表明, 年际间较稳定的周期变化说明物质来源、陆地气团与海洋气团相互影响, 以及降水清除作用等的相对稳定性。

Robbins^[6] 在早期讨论了 ²¹⁰Pb 等示踪核素环境

收稿日期: 2006-03-28 收到

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40373038, 40175032); 美国环境测量实验室资助项目

第一作者简介: 万国江(1940-), 男, 研究员, 主要从事环境演变、环境过程和核素示踪等领域研究。

生物地球化学过程,一些研究机构进行了长期的综合观测^[7,8]。主要研究工作有:大气分布、沉积通量及其季节性变化,湖泊净化、微粒迁移、质量平衡及其寄宿时间,浓度变化的控制因素及气候变化指示,区域和全球传输化学模拟和散落沉降模型等方面。

云贵高原是全球变化的敏感地区之一。黔中地区位于云贵高原斜坡中部,纬度较低,海拔较高,系青藏高原向东部丘陵平原过渡的斜坡面上的内陆区。由于地面起伏崎岖,季风气候影响,冷暖空气常在此交绥,形成云贵静止锋;同时,该区既受西环流南支的影响,又受控于北支西南气流。为认识云贵高原地区的环境特征,我们前期研究中系统研究了流域侵蚀与湖泊沉积关系、水-沉积物界面作用、沉积物早期成岩过程、沉积物堆积速率及沉积记录气候短尺度波动。在²¹⁰Pb、⁷Be 与¹³⁷Cs 等环境核素示踪湖泊沉积作用和流域侵蚀过程的机理方面取得了丰硕的成果,积累了它们在云贵高原湖泊沉积物及其汇水区表土中分布和赋存特征的翔实资料。

前期研究表明,1)云贵湖泊沉积物中²¹⁰Pb_{ex}的比活度和累计值较其他地区湖泊高,土壤中²²⁶Ra 也较高^[9~15];2)黔中与滇西地区之间⁷Be 的散落累计值相近,而¹³⁷Cs 在黔中的大气散落累计值明显地高^[16~19];3)氡及其子体的照射是天然辐照的主要组成,贵州室外空气²²⁶Rn 浓度较高,但观测值很少^[20];4)模式模拟结果表明,²¹⁰Pb 在中国西南地区近地面空气中的浓度明显地高^[21],但缺乏实证。上述研究表明,在黔中地区开展²¹⁰Pb 空气浓度的观测有特殊意义。我们自2001年12月20日起,已连续4 a 逐周在贵阳观风山采集近地面空气滤膜样品和降水样品的²¹⁰Pb 和⁷Be 观测。并取得如下成果:

(1)采样及分析数据的国际可比性:近地面空气气溶胶滤膜样品是利用 EML 测量低水平核素的表层大气采样系统采集。Fuji 型采样器配备有面积为 407 cm² 的矩形过滤器。过滤材料在两层聚脂保护膜之间夹聚丙烯网滤膜。采样流速为(0.4~1.6) m³/min,每周采集 1 个样品的空气量校正到国际标准体积为(6~20)×10³ m³。核素比活度系采用美国 Canberra 公司生产的 S-100 系列 16384 道能谱仪配同轴高纯锗探测器进行 γ-谱测定。多核素放射性标准源由美国同位素产品实验室提供。

低水平核素的精确测量不仅需要高稳定性的测量装置和准确的效率标定,更需要国际间多实验室的数据比对。气溶胶滤膜样品经等份分割后,分别

由本实验室(HDH)与 EML 独立进行测量。两个实验室测量数据散点的线性回归分析有很好的相关性(图 1),确保观测数据的国际可比性。

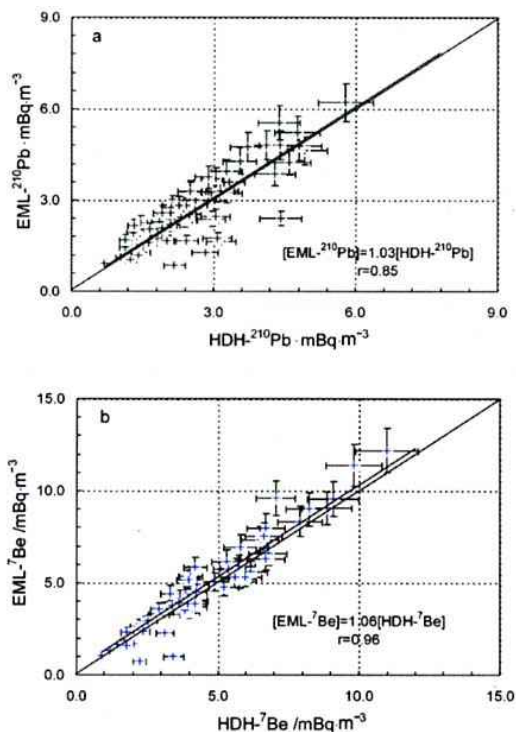
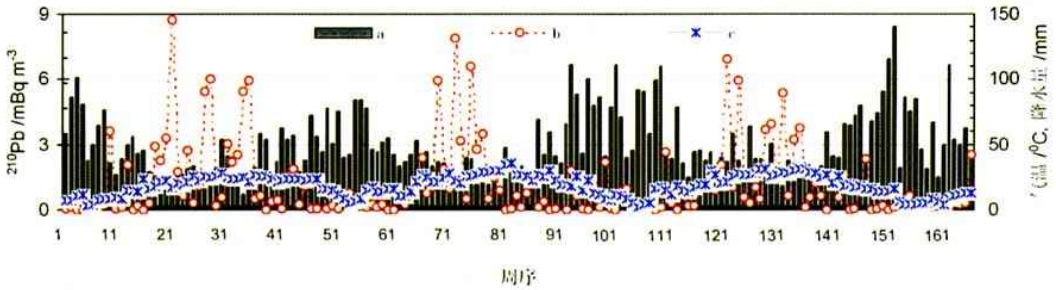


图 1 HDH/CAS 与 EML/USA 对贵阳观风山近地面空气²¹⁰Pb(a)和⁷Be(b)浓度测量结果的线性关系

(2)观风山近地面空气²¹⁰Pb 呈高浓度 U 型年分布^[22];图 2 给出了 2001 年 12 月 20 日~2005 年 3 月 28 日观风山空气²¹⁰Pb 浓度逐周测量结果的变化趋势、降水量和气温变化。三年间²¹⁰Pb 的浓度具有相似的年际周期性变化特征;年内有 2~6 周变幅不等的短周期。年内短周期的形成可能直接与气象条件变化有关。逐周观测结果加权计算的月均浓度呈现规则的“U”型年分布。冬季为高值期,春末和夏季为低值期;高值与低值之比约为 2.2。在 95% 的置信区间,2002、2003 和 2004 年的年均浓度分别为:2.6 ± 0.6 mBq/m³、2.9 ± 0.7 mBq/m³ 和 3.2 ± 0.8 mBq/m³;三年间的平均变幅约为 ± 11%。三年的年均浓度为 2.9 ± 0.7 mBq/m³,为全球若干站点中最高平均浓度值的近 4 倍。

空气²¹⁰Pb 浓度变化的制约性因素是母体²²⁶Rn 的来源及气象条件。黔中地区土壤 U-Ra 系含量较高,碳酸盐岩溶蚀作用、煤与磷资源开发、加工和利用等因素可能构成²²²Rn 释放的影响。但是,制约黔中地区空气²¹⁰Pb 高浓度和 U 型年分布特征的重要



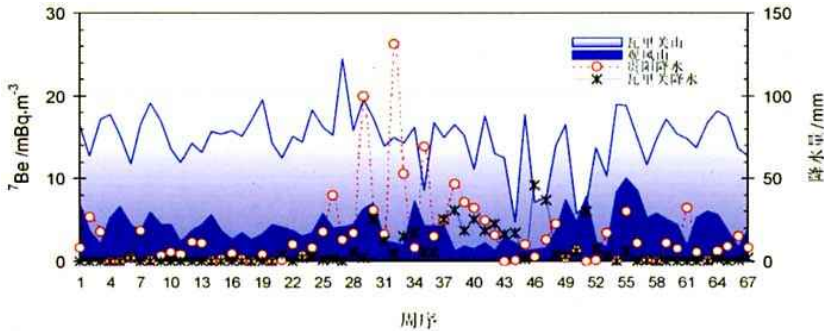
横坐标为采样日期,第1周的样品 2001 年 12 月 20 日 ~ 2001 年 12 月 27 日取样;依次类推

图 2 贵阳观风山近地面空气中 ^{210}Pb 浓度逐周测量结果(a)与同期降水(b)和气温(c)对比

因素还在于 ^{222}Rn 的析出条件。 ^{210}Pb 月均浓度随降水量呈良好的幂函数关系,并随气温呈现良好的分组线性关系。其中:No. 1 组(6~11 月)反映了较高温度季节土壤 ^{222}Rn 的相对低释放;No. 2 组(12~5 月)反映较低温度季节土壤 ^{222}Rn 的相对高析出。年内气温和降水的变幅还制约着 ^{210}Pb 月均浓度的高值与低值之比。

(3)瓦里关山和观风山近地面空气 ^7Be 浓度对比: ^7Be 在不同地域空气中的浓度分布同样构成了多领域示踪研究的基础。基于瓦里关山和观风山的位置差异和海拔不同,对比观测其近地面空气 ^7Be 浓度变化不仅有助于区域尺度的大气和地表环境过程的示踪,而且对全球尺度的研究也具有重要意义。

2002 年 10 月 9 日至 2004 年 1 月 21 日间,在瓦里关山和观风山同步连续进行每周 1 个大气飘尘样品的采集。观测表明,两个站点 ^7Be 浓度逐周变化趋势总体相似,具有 2~6 周的短周期波动,显示出气流强下沉影响在观风山的滞后性和低海拔气团上升影响在瓦里关山的滞后性(图 3)。瓦里关山和观风山 ^7Be 的年均浓度分别为 $14.7 \pm 1.5 \text{ mBq/m}^3$ 、 $4.1 \pm 0.9 \text{ mBq/m}^3$ 。 ^7Be 产率与中子通量模拟计算一致(瓦里关山顶部中子通量约较贵阳高 8 倍, ^7Be 浓度较贵阳高 2.6 倍);近地面空气 ^7Be 浓度与同期降水量的比较表明,在周的时间尺度上,两者呈现出较好的预期负相关关系;而在月平均尺度上,两地 ^7Be 浓度变化较稳定^[23]。



横坐标为采样日期,第一周标记为 2002 年 10 月 9 日~2002 年 10 月 16 日的样品,依次类推;

图 3 瓦里关山与观风山近地面空气中 ^7Be 浓度逐周测量与同期降水变化对比

(2002 年 10 月 9 日 ~ 2004 年 1 月 21 日)

瓦里关山近地面空气 ^7Be 和 ^{210}Pb 浓度具天气时间尺度的短期振荡特征, ^{210}Pb 在夏季有明显的低值,而 ^7Be 的季节性特征并不明显;与全球其它高山站点的结果相比,瓦里关地区 ^7Be 、 ^{210}Pb 浓度高,近地面臭氧与 ^7Be 浓度的变化趋势一致,臭氧与 $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ 比臭氧与 ^7Be 间有更高的相关性;垂直输送对该区近地面臭氧的收支平衡有较显著的贡献^[24]。

(4)全球近地面空气 ^{210}Pb 年均浓度和年均沉降

量分布特征:利用 Météo-France 开发的大气化学传输模型(MOCAGE)^[25]模拟全球尺度的大气传输,获得 2002 年近地面空气 ^{210}Pb 年均浓度和年均沉降量的模拟结果,显示出中国、俄罗斯和北部非洲等地区近地面空气 ^{210}Pb 的高浓度分布区域(图 4a)和中非-南亚-东北亚-南美 ^{210}Pb 的高沉降通量环带分布特征(图 4b)。虽然模拟结果较实测数据偏低,但是二者间仍然具有良好的相关性^[26]。

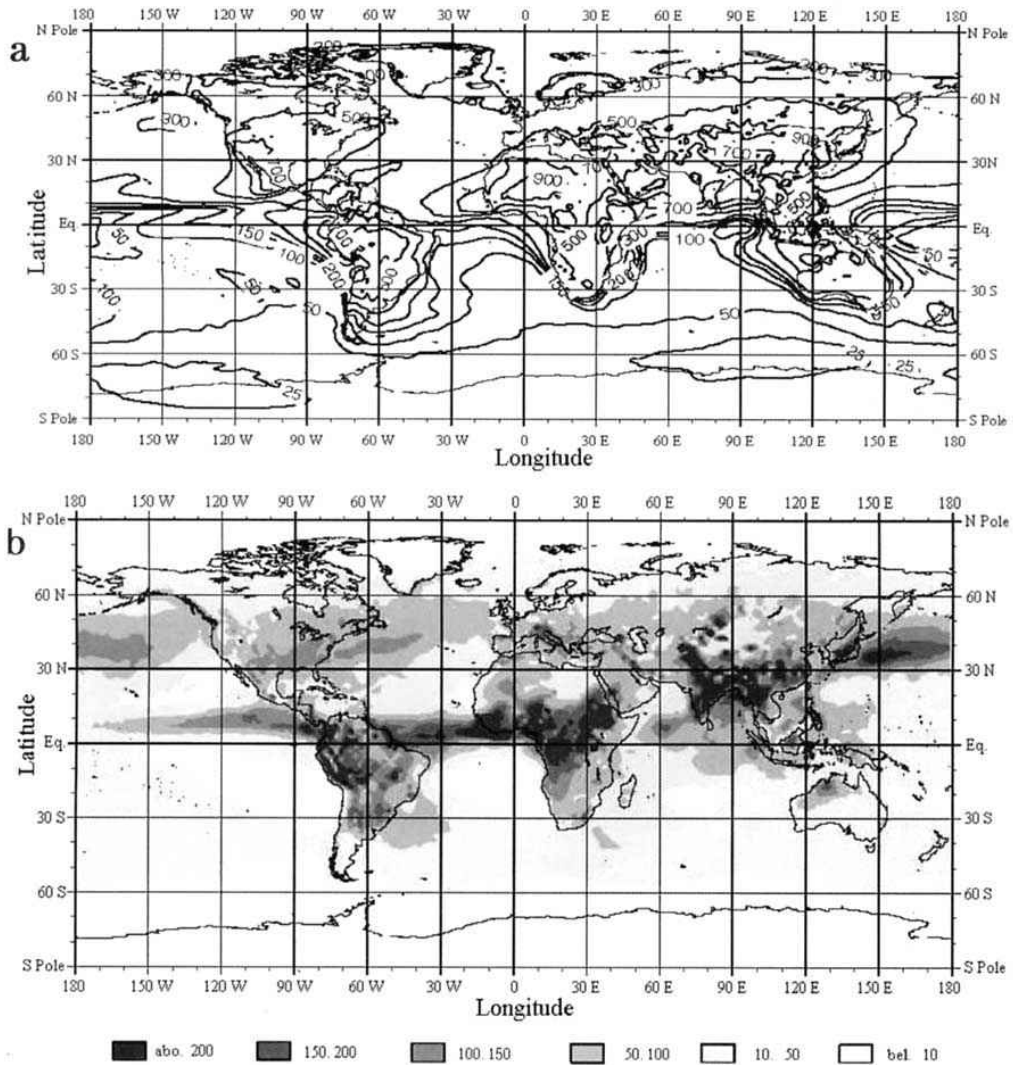


图4 2002年 ^{210}Pb 年均浓度(MBq/m^3)(a)和总沉降量($\text{Bq}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$)(b)全球分布模拟计算结果

(5)程海沉积物中 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ - C_{org} 沉积通量耦合:程海位于云南永胜县城西南约20 km处,是形成于更新世早期的构造断陷湖泊。明朝中期后水位逐年下降,湖水不再外泄并演变为闭流型湖泊。湖水呈弱碱性、高硬度,离子总量达1 g/L,接近盐湖下限。由于湖区充足的光热条件和特异的水质组成,为蓝藻提供了适宜的生存环境。优势蓝藻种属的繁茂说明程海属于中度富营养型湖泊。程海沉积物有机质具有较高的 $\text{H}_{\text{org}}/\text{C}_{\text{org}}$ 原子比和较低的 $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{org}}$ 原子比,主要源于内生藻类残骸。沉积物柱芯 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度垂直剖面呈现特异的峰值分布。不同年代 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 与 C_{org} 的沉积通量有同步变化关系(图5),显示出富营养湖泊出现的微粒清洗效应及 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 对湖

泊生产力变化的示踪价值^[27,28]。

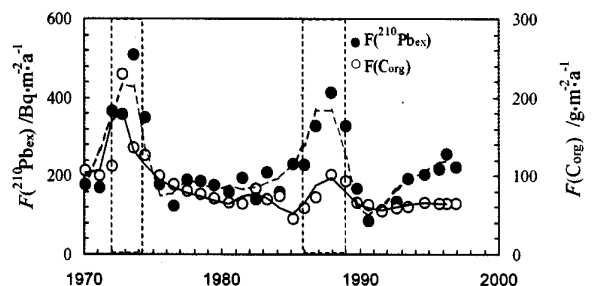


图5 程海沉积物中近30年间 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 和 C_{org} 沉积通量变化

参考文献:

- [1] Moore H E, Poet S E, Martell E A. ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi , and ^{210}Po profiles and aerosol residence times versus altitude [J]. Journal of Geophysical Research, 1973, 78: 7065-7075.

- [2] Wilkening M H, Clemens W E, Stanley D. Radon-222 flux in widely separated regions[A]. Adams J A S, ed. Natural radiation environment II[R]. U. S. Energy Research and Development Administration, Oak Ridge, Tenn., 1975. 717-730.
- [3] Baskaran M, Coleman C H, Santschi P H. Atmospheric depositional fluxes of ^7Be and ^{210}Pb at Galveston and College Station, Texas [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98: 20555-20571.
- [4] Preiss N, Mélières M A, Pourchet M. A compilation of data on lead-210 concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101: 28847-28862.
- [5] Paatero J, Hatakka J, Holmén K, Eneroth K and Viisanen Y. Lead-210 concentration in the air at Mt. Zeppelin, Ny-Ålesund, Svalbard [J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2003, 28 (28-32): 1175-1180.
- [6] Robbins J A. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead [A]. Nriagu J O, ed. *The Biogeochemistry of lead in the environment* [M]. North-Holland; Elsevier: Biomedical Press, Amsterdam, 1978. 285-383.
- [7] KUEr (Kommission zur Überwachung der Radioaktivität). Bericht, 25 Jahre Radioaktivitätsüberwachung in der Schweiz [R]. Phys. Inst., Univ. of Freiburg, Freiburg., 1982, 1-46.
- [8] EML archive file at the web site; http://www.eml.doe.gov/databases/sasp/sasp_data_search.htm.
- [9] Wan G J, Santschi P, Sturm M, Farrenkothén K, Lueck A, Werth W and Schuler Chr. Natural (^{210}Pb , ^7Be) and fallout (^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr) radionuclides as geochemical tracers of sedimentation in Greifensee, Switzerland [J]. *Chemical Geology*, 1987, 63: 181-196.
- [10] Wan G J, Bai Z G, Qing H, Mather J D, Huang R G, Wang H R, Tang D G, Xia B H. Geochemical records in recent sediments of Lake Erhai; implications for environmental changes in a low latitude-high altitude lake in southwest China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2003, 21(5): 489-502.
- [11] 万国江, Santschi P H, Sturm M, Farrenkothén K, Lueck A, Werth W, Schuler Chr. 放射性核素和纹理计年对比研究瑞士格莱芬湖近代沉积速率[J]. *地球化学*, 1986, (3): 259-270.
- [12] 万国江, 黄荣贵, 王长生, 戎军. 红枫湖沉积物顶部 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 垂直剖面的变异[J]. *科学通报*, 1990, 35(8): 612-615.
- [13] 万国江. 现代沉积的 ^{210}Pb 计年[J]. *第四纪研究*, 1997, (3): 230-239.
- [14] 徐经意, 万国江, 王长生, 黄荣贵, 陈敬安. 云南省泸沽湖、洱海现代沉积物中 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 的垂直分布及其计年[J]. *湖泊科学*, 1999, 11(2): 110-116.
- [15] 胥思勤, 万国江. 云南省程海现代沉积物 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 的分布及计年研究[J]. *地质地球化学*, 2001, 29(1): 28-31.
- [16] 万国江, 林文祝, 黄荣贵, 陈振楼. 红枫湖沉积物 ^{137}Cs 垂直剖面的计年特征及侵蚀示踪[J]. *科学通报*, 1990, 35(19): 1487-1490.
- [17] 万国江. 现代沉积年分辨的 ^{137}Cs 计年——以云南洱海和贵州红枫湖为例[J]. *第四纪研究*, 1999, 19(1): 73-80.
- [18] 万国江, 白占国, 刘东生, 王仕禄, 陈敬安, 黄荣贵. ^{137}Cs 在滇西与黔中地区散落的差异——青藏隆起对滇西地区全球性扩散大气污染物散落屏蔽效应的推断[J]. *第四纪研究*, 2001, 21(5): 407-415.
- [19] Bai Z G, Wan G J, Huang R G, Liu D S. A comparison on accumulation characteristics of ^7Be and ^{137}Cs in lake sediments and surface soils in western Yunnan and central Guizhou, China [J]. *Catena*, 2002, 49: 253-270.
- [20] 潘自强. 我国空气中氧及其短寿命子体产生的照射[J]. *辐射防护*, 2003, 23(3): 129-137.
- [21] Lee H N, Feichter J. An intercomparison of wet precipitation scavenging schemes and the emission rates of ^{222}Rn for simulation of global transport and deposition of ^{210}Pb [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100, 253-270.
- [22] 万国江, 杨伟, 王仕禄, 万恩源, 吴丰昌, H N Lee, 王长生, 黄荣贵. 黔中地区近地面空气 ^{210}Pb 的高浓度U型分布特征[J]. *科学通报*, 2005, 50(14): 1498-1502.
- [23] 万国江, 郑向东, H N Lee, 王仕禄, 万恩源, 杨伟, 汤洁, 吴丰昌, 王长生, 黄荣贵. 瓦里关山与观风山近地面空气 ^7Be 浓度季节性变化对比[J]. *地球化学*, 2006, 35(3): 257-264.
- [24] 郑向东, 万国江, 汤洁, 张晓春, 杨伟, H N Lee, 王长生. 瓦里关山近地面气溶胶中 ^7Be 和 ^{210}Pb 的观测及其对臭氧浓度变化的示踪[J]. *科学通报*, 2005, 50(1): 72-76.
- [25] Cathala M L, Pailleux J, Peuch V H. Improving global chemical simulations of the upper troposphere-lower stratosphere with sequential assimilation of MOZAIC data [J]. *Tellus*, 2003, 55B: 1-10.
- [26] Lee H N, Guojiang Wan, Xiangdong Zheng, Colin G. Sanderson, Beatrice Josse, Shilu Wang, Wei Yang, Jie Tang, Changsheng Wang. Measurements of ^{210}Pb and ^7Be in China and their analysis accompanied with global model calculations of ^{210}Pb [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109: D22203, doi:10.1029/2004JD005061.
- [27] 万国江, 陈敬安, 胥思勤, 吴丰昌, Santschi P H. $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 沉积通量突发增大对湖泊生产力的指示——以程海为例[J]. *中国科学(D辑)*, *地球科学*, 2004, 34(2): 154-162.
- [28] Wan G J, Chen J A, Wu F C, Xu S Q, Bai Z G, Wan E Y, Wang C S, Huang R G, Yeager K M, Santschi P H. Coupling between $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and organic matter in sediments of a nutrient-enriched lake: An example from Lake Chenghai, China [J]. *Chemical Geology*, 2005, 224(4): 223-236.