

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2021.0008

NI Dingming, KANG Shichang, ZHANG Yulan, et al. Spatiotemporal distribution and potential sources of snow mercury in Arctic Alaska during the spring season[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2021, 43(2):427-436. [倪鼎铭, 康世昌, 张玉兰, 等. 北极阿拉斯加春季积雪中汞的时空分布及其来源分析[J]. 冰川冻土, 2021, 43(2):427-436.]

北极阿拉斯加春季积雪中汞的时空分布 及其来源分析

倪鼎铭^{1,4}, 康世昌^{1,2,4}, 张玉兰^{1,2}, 窦挺峰⁴, 黄 杰^{2,3}, 孙世威¹, 郭军明¹

(1. 中国科学院 西北生态环境资源研究院 冰冻圈科学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101; 3. 中国科学院 青藏高原研究所 环境变化与地表过程重点实验室, 北京 100101; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 开展北极雪中汞分布特征及其来源的探究, 不仅可以丰富冰冻圈汞生物地球化学循环的认识, 而且对评估北极环境中汞的潜在暴露风险具有现实意义。在2017年4月至5月对美国阿拉斯加的积雪进行大范围样品采集, 探讨了该区域积雪中汞的空间分布特征及其成因、汞的沉降后过程以及潜在来源分析。研究表明: 积雪中汞的空间分布受大气汞亏损事件(AMDEs)及人为源的共同影响, 毗邻北冰洋海岸(如巴罗)积雪中总汞(THg)浓度较高, 接近人为源的山地表层雪中THg浓度较高。巴罗雪坑中THg浓度随深度增加呈下降趋势。积雪中主要阴阳离子与THg的相关性分析表明, 阿拉斯加积雪中THg的空间分布可能主要受北冰洋海盐气溶胶以及人类活动的影响。

关键词: 总汞; 积雪; 时空分布; 阿拉斯加; 北极

中图分类号: P426.63⁵ **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2021)02-0427-10

0 引言

汞作为一种毒性极强的重金属元素污染物, 早在20世纪50年代日本发生的水俣病事件引发了全球对汞污染的关注。汞在大气中主要以三种形态存在: 气态单质汞(Hg^0)、颗粒态汞(PHg)和活性气态汞(RGM, 主要为 Hg^{2+} 化合物)。汞可以通过大气环流进行长距离传输, 进而参与全球尺度的生物地球化学循环^[1-3]。自工业革命以来, 汞的人为源排放量已经超过了自然源排放量, 使得全球大气、水和土壤等生态环境中汞含量较工业革命前增长了近3倍^[4]。而且, 汞污染物可在生物体内富集, 并可通过食物链放大, 进而对高营养级动物和人类健康造成危害。因此, 汞被视为一种全球性污染物, 备受国际社会的广泛关注^[4]。

在高海拔和高纬度冰冻圈地区, 雪冰扮演着大

气汞沉降的临时储库的角色, 是汞生物地球化学循环中重要的环境介质^[5-7]。由大气沉降至积雪中的汞可随雪冰消融而重新释放, 且相当一部分汞污染物可随融水径流进入水生生态系统^[8]。研究表明, 加拿大北极地区积雪消融释放的汞是湖泊及下游水体(包括北冰洋)汞的重要来源^[9], 雪冰融水释汞贡献了北极Ny-Ålesund地区海岸汞输送量的8%~21%^[10]。因此, 在气候变暖背景下^[11], 雪冰中汞的二次释放将危害水生生态系统乃至全球生态系统。研究表明, 北极地区水生食物链中汞的“富集放大”作用显著, 高营养级生物体内汞浓度超标现象严重^[12-13]。更重要的是, 受臭氧亏损的影响, 极地春季时大气中卤族元素自由基浓度迅速升高, 导致对流层大气中气态单质汞(GEM)浓度急剧下降和活性气态汞(RGM)浓度急剧上升, 增加了大气汞污染物输入地表的沉降通量^[1,14-15], 这一现象被称为“大气

收稿日期: 2020-01-12; 修订日期: 2020-07-09

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究项目“北极冰冻圈变化与可持续发展”(QYZDY-SSW-DQC021); 中国科学院国际伙伴计划“北极冰冻圈变化与可持续发展国际大科学计划”(131B62KYSB20180003); 国家重点研发计划项目(2020YFA0608503)资助

作者简介: 倪鼎铭, 硕士研究生, 主要从事冰冻圈汞循环研究. E-mail: nidingming18@mailsucas.edu.cn

通信作者: 郭军明, 助理研究员, 主要从事冰冻圈地球化学研究. E-mail: junming.guo@lzb.ac.cn

汞亏损事件”(AMDEs, Atmospheric Mercury Depletion Events)。据估算受 AMDEs 影响每年约有 90~450 t 大气汞净沉降到北极生态系统^[16],进而威胁北极陆地-水生生态系统的安全。由于大气汞经干湿沉降到地表后可发生一系列的物理化学反应,汞会滞留在积雪中或经光化学还原反应再次释放到大气中,也可随积雪融水而流失,汇入下游的生态系统。前人对于北极地区雪冰中汞浓度水平及形态、沉降后过程的研究取得了一定的成果^[17]。北极雪冰、湖泊和水体中汞的光化学还原反应和部分大气沉降汞的再挥发作用显著影响汞在食物链中的富集速率^[17],且北极地区 AMDEs 对生物体汞浓度水平的重要影响不言而喻^[15,18],但是目前仍存在争议未得到精确的结论^[17]。有研究表明,在 AMDEs 发生后融雪期到来前,北极海岸地区积雪中约 76%~91% 的汞可重新释放到大气中^[19]。因此,深刻认识和评估北极汞污染危害亟需大量试验、观测数据作为支撑。北极地区气候寒冷、野外工作环境较为恶劣,有关北极(高纬度冰冻圈地区)积雪中汞的研究需不断丰富^[10,20],针对汞的行为、传输、归宿及后期环境效应等研究需进一步完善。

通过对北极地区春季(AMDEs 高发期)积雪中汞的时空分布及其沉降后过程的研究,将进一步增强 ADMEs 高发期积雪中沉降汞的行为和归趋的认识,同时对评估冰冻圈大气汞沉降对区域环境(如下游水生生态系统)的影响具有现实意义。阿拉斯加作为受全球气候变暖影响最显著的区域之一,其内陆的积雪融水对当地在暖季的用水供应至关重要^[21],且经大气干湿沉降到山地积雪中的汞又可随融水进入下游生态系统,进而威胁人类的生命健康。目前未见对美国阿拉斯加州内陆积雪(尤其是内陆表层雪)汞的研究报道,且前人的研究多集中在对北极地区若干或单个监测点/站(如巴罗站)的研究^[22-25]。本文通过分析 2017 年 4 月初至 5 月中旬(AMDEs 高发期)在阿拉斯加州大范围采集的雪冰样品,探讨该时期北极阿拉斯加积雪中汞的时空分布特征及其可能的来源,以期为北极雪冰汞研究提供新的知识积累,为进一步研究全球汞的生物地球化学循环演化规律提供基础数据。

1 研究方法

1.1 样品采集

阿拉斯加(Alaska)位于北美大陆西北端,其三

面环海(北冰洋、白令海、北太平洋),东部与加拿大接壤(图 1)。2017 年 4 月至 5 月于阿拉斯加最北端巴罗进行表层雪和雪坑样品的采集,即采集表层雪样共计 70 个,挖取雪坑 18 个并采集样品共计 72 个。巴罗地区的采样点主要分布在 BEO 观测点、降水形态观测点(NEMB 点)、辐射仪监测点和 NARL 观测点。每隔 3~5 天在同一观测点及其周边进行一次采样。此外,2017 年 4 月 19 日至 23 日对阿拉斯加中南部山地积雪区表层雪进行了大范围采集($n=27$)(图 1)。如表 1 所示,采集的表层雪样厚度为 3 cm,雪坑样品则根据雪坑深度以 2~6 cm 为间隔进行采集,雪坑最大深度介于 10~40 cm。采集雪样时,工作人员身着超净服,佩戴一次性手套及口罩,严格遵循“clean hands-dirty hands”操作规范^[26],即担任“clean hand”的采样人员不得触碰除汞样品之外的其他任何环境介质或工具,以免样品被污染。同时采样时保证所有工作人员及采样设备均处于下风向区域。采样工具事先用酸[HNO_3 , $20 \text{ mL} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$]清洗,采集的雪冰样品立即装入 Whirl-pak 袋中,密封好后再装入密实袋,带回巴罗北极研究中心(Barrow Arctic Research Center, BARC)进行前处理。所有采集样品在实验室避光自然融化之后分装至 50 mL Falcon 聚丙烯离心管。而后对雪冰融化样品按 0.5% 的比例进行酸化(盐酸, MOS 级,国药集团化学试剂有限公司),用于测量雪冰中总汞(THg)浓度。

1.2 样品分析

所有样品均在冷藏状态下运输至中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室进行分析测试。雪冰中 THg 浓度遵循“EPA 1631”方法,利用痕量汞分析仪(Tekran 2600)测试。在样品测试之前首先按其体积分数 0.5% (V/V) 加入 BrCl 溶液,而后静置至少 24 小时,待样品充分氧化后,再按体积分数 0.2% (V/V) 加入 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液以去除过量的 BrCl,最后加入 SnCl_2 溶液,混合均匀后上机测试。每个雪冰样品测试二次,平行样总汞浓度的相对标准偏差(RSD) < 5%。仪器检测限(10 个空白样品浓度值标准差的 3 倍) < $0.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。每测试 10 个样品,即添加 OPR (Ongoing Precision and Recovery) 标准样和空白样(超纯水),以检测仪器的运行状态。本实验中 $5.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ OPR 标准溶液的回收率介于 95%~105%。样品测试期间空白样的浓度值低于仪器检测限(< $0.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),表明仪器运行状态良好。雪冰

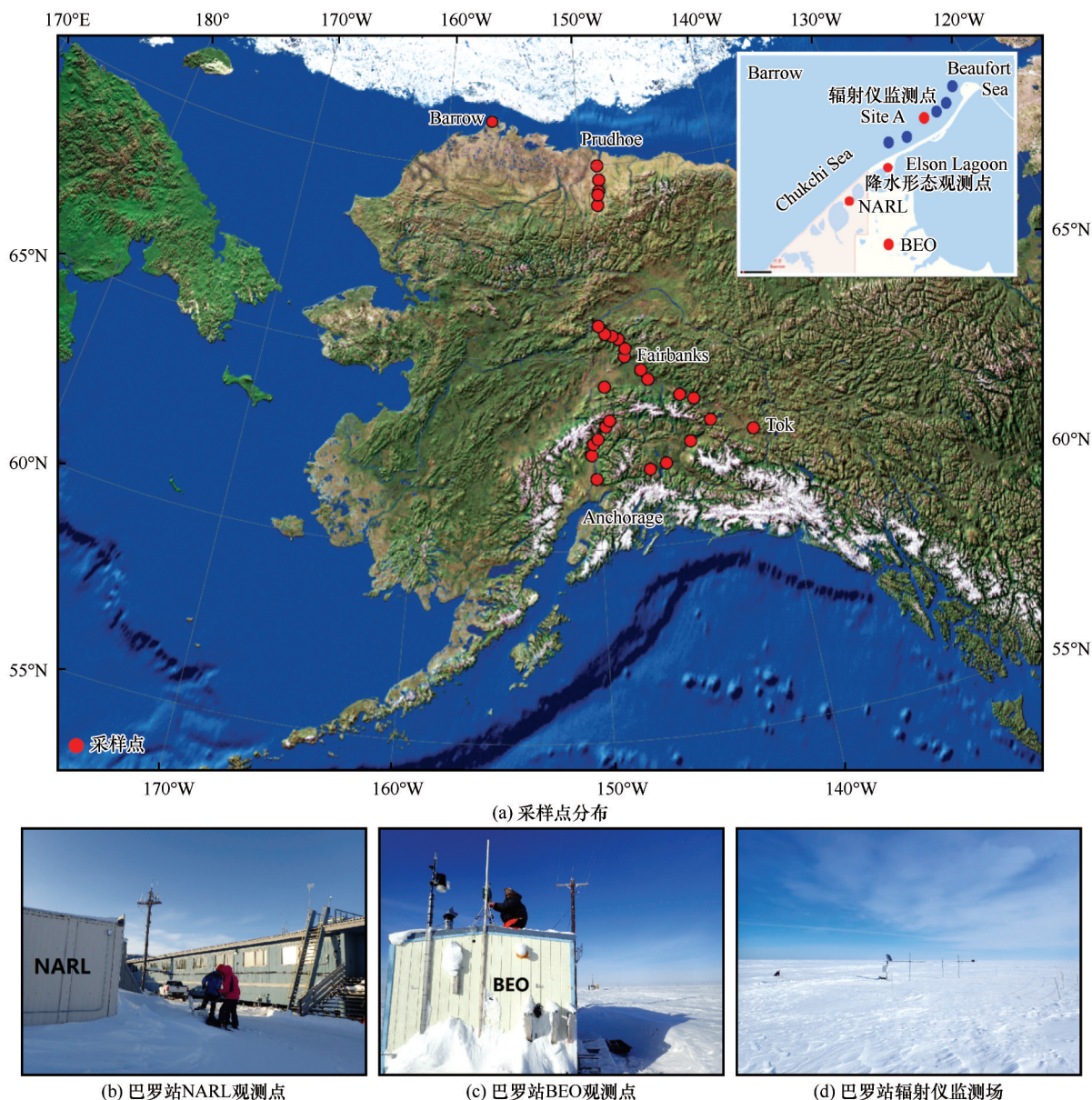


图1 研究区域及采样点示意图

Fig. 1 Location map of study area and sampling sites distributions

中主要化学离子的浓度采用离子色谱仪测得,其中Dionex ICS 2000 离子色谱仪用于测试阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+})浓度,Dionex ICS 2500 离子色谱仪测试阴离子(Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-})浓度。测试期间所有阴阳离子的仪器检测限低于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 阿拉斯加表层雪中总汞的空间分布特征

通过分析在巴罗($n=70$)和阿拉斯加大范围采集($n=27$)的表层雪样,得到表层雪THg平均浓度为 $10.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中,阿拉斯加(除去巴罗)表层雪THg浓度介于 $1.9 \sim 23.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (均值 $10.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。

巴罗地区表层雪THg浓度介于 $1.2 \sim 160.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (均值 $17.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) (表2)。与前人在北极Ny-Ålesund地区的研究结果相当($0.2 \sim 38.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、均值 $10.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[27],是阿尔卑斯山区表层雪中THg浓度的下限值水平 $[(13 \pm 1) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ ^[28],远高于青藏高原南部雪冰THg浓度($< 3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[5]。从空间分布来看,临近北冰洋而远离大城市的区域(如巴罗、Prudhoe)表层雪THg浓度亦较高(图2),表明了大气汞沉降作用在沿海地区的影响^[15]。例如,Constant等^[29]对Hudson Bay的研究显示发生大气汞亏损后距离海湾较近的雪冰中汞的含量较高,表层雪中大气沉降汞浓度与距海湾的距离呈减函数关系;

表1 主要采样点信息
Table 1 Main sampling point information

采样地点	纬度/N	经度/W	海拔/m	采样时间	样品类别	样品总数
Anchorage to Fairbanks	61°49′43″	150°04′24″	63.8	2017-04-19	山地表层雪	27
	62°27′02″	150°16′16″	183.1			
	62°44′12″	150°08′59″	278.3			
	62°51′29″	149°52′30″	372.9			
	63°10′12″	149°23′17″	637.2			
	63°19′22″	149°08′26″	741.0			
	64°12′12″	149°17′53″	583.0			
Fairbanks to Livengood	64°57′11″	147°57′12″	235.7	2017-04-20		
	65°09′22″	147°52′27″	294.8			
	65°24′45″	148°14′35″	377.0			
	65°30′25″	148°36′48″	185.7			
	65°34′24″	149°02′46″	443.1			
	65°47′23″	149°24′45″	528.2			
Fairbanks to Tok	64°34′04″	147°02′20″	200.1	2017-04-21		
	64°18′33″	146°40′59″	263.7			
	63°49′	144°54′57″	417.5			
	63°40′28″	144°07′43″	426.5			
	62°39′	141°02′41″	571.5			
Tok to Anchorage	63°03′39″	143°21′19″	630.0	2017-04-22		
	62°35′07″	144°39′16″	592.4			
	62°05′52″	146°09′24″	727.5			
	61°59′04″	147°04′51″	974.0			
Prudhoe to Sagwon	69°58′56″	148°41′54″	40.0	2017-04-23		
	69°36′19″	148°38′40″	130.0			
	69°18′16″	148°44′13″	227.9			
	68°56′30″	148°52′10″	426.1			
	69°12′59″	148°47′25″	272.3			
Barrow	71°22′	156°30′	—	2017-04-06—2017-05-18	表层雪 雪坑	70 72(18个雪坑)

注：巴罗雪坑的采样点分布详见表3。

谢周清等^[30]研究发现春季北极地区海冰解冻时,海盐中的卤素可通过水气交换作用释放补充大气中的卤素含量,在气团未到达亏损地之前海面上空气团的强烈运动可加速卤素及卤素自由基的运移,从而增强大气汞亏损的作用^[18,23]。因此,巴罗地区较高的THg浓度极有可能与其位于沿海地区,更易受到大气汞亏损事件的影响有关。同时,阿拉斯加表层雪汞浓度受到邻近人为源排放的影响:如安克雷奇市(Anchorage)是阿拉斯加州最大的城市之一,THg浓度高值出现在阿拉斯加山脉海拔637.2 m和741.0 m处(图2,经纬度见表1)。基于Climate Re-analyzer中CFSR(Climate Forecast System Reanalysis)的再分析结果(详见<https://climaterereanalyzer.org>, Climate Change Institute, University of Maine,

USA),由于当地春季近地表盛行的东风/东南风,安克雷奇市人为排放的汞极有可能被大气传输携带至此,进而发生较高的大气汞沉降。因此大气汞亏损作用和周边人类活动释放是该地区积雪汞浓度出现高值的主要原因。

2.2 巴罗积雪中总汞的分布特征

北极巴罗地区是AMDEs发生的主要区域之一^[14,22],采样期间4月10日和5月2日发生新降雪,4月14日至17日有大风,5月8日上午有雨夹雪,5月10日则发生明显积雪消融。巴罗表层雪THg的平均浓度为17.5 ng·L⁻¹(1.2~160.3 ng·L⁻¹),低于早年AMDEs发生时积雪汞浓度[(132.0±52.9) ng·L⁻¹,表2]^[22],与北极Ny-Ålesund地区的浓度水平相当[AMDE时期:(11.0±7.8) ng·L⁻¹]^[33-34],THg浓度

表2 北极不同地区表层雪中 THg 浓度对比
Table 2 Comparison of THg concentration in the surface snow in different Arctic areas

采样地点	采样时间	样品数 <i>n</i>	THg/(ng·L ⁻¹)			备注	文献来源
			平均值	最小值	最大值		
Barrow	2017-04-06—2017-05-18	70	17.5	1.2	160.3		本研究
Barrow	2003-04-05—2003-04-08	5	132.0±52.9	—	—		[22]
Resolute	1998-03—1998-05	—	—	30	156		[31]
Summit	2001-05	8	0.91	0.36	1.74		[32]
Ny-Ålesund	2000-03-15—2000-06-01	10	10.5	0.2	38		[27]
Ny-Ålesund	2003-04-10—2003-05-10	14	11.0±7.8	—	—	AMDE 时期	[33]
		10	10.4±4.8	—	—	非 AMDE 时期	
Ny-Ålesund	2005-04-18—2005-05-14	6	~23.5±12.8	—	—	上午	[34]
		6	~45.4±13.6	—	—	晚上	
		7	~25.3±13.1	—	—	AMDE 前期	
		6	~44.1±19.0	—	—	AMDE 中期	
		15	~28.4±18.5	—	—	AMDE 后期	

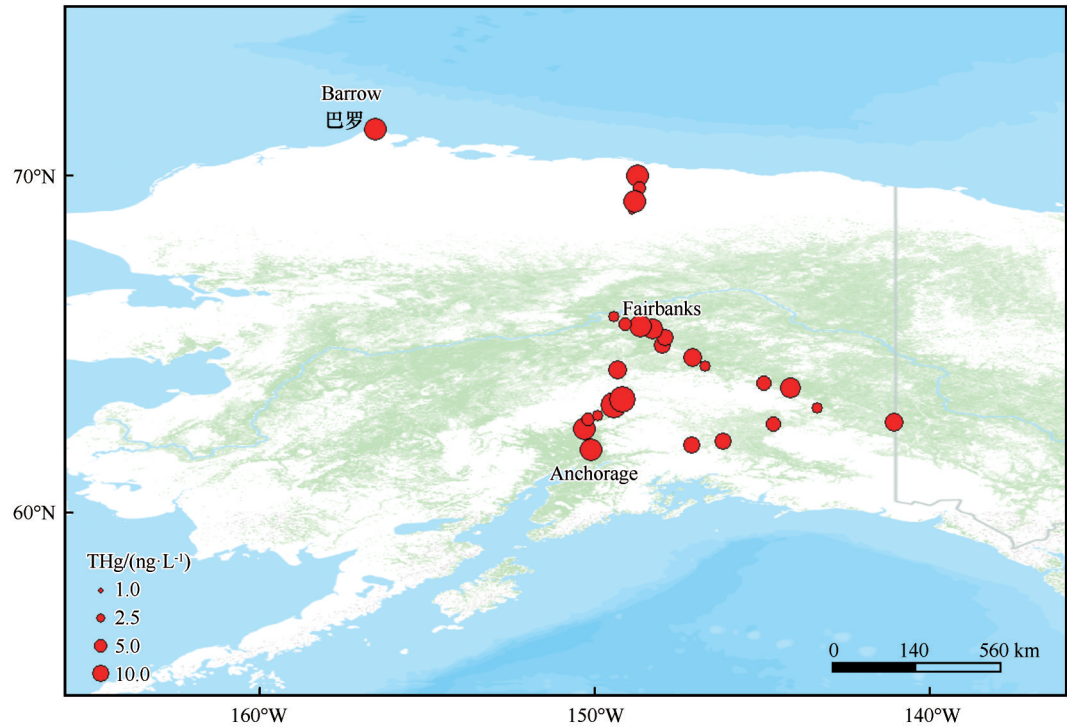


图2 阿拉斯加表层雪 THg 分布
Fig. 2 Distribution of THg in surface snow in Alaska

较高值主要出现在4月9日至11日、4月26日至29日以及5月8日至10日。巴罗地区表层雪 THg 的日均变化(图3)表明,采样期间可能多次发生 AMDEs 使表层雪中 THg 浓度升高,而后逐渐降低。前人研究发现,无新降雪条件下,大气汞干沉降作用在上午逐渐增强;加拿大北极地区 Resolute Bay 3月8日至12日从上午采样开始,5~10 h内表层雪(5~10 cm) Hg⁰ 累计含量逐渐增加,10 h后普遍趋于稳定^[35]。由

于汞的光化学反应速率常数 *k* 与紫外线辐射强度呈抛物线关系,在较低或较高辐射强度下挥发性汞都会快速生成,且在高辐射强度下积雪中的汞会显著减少^[35]。同时 Johnson 等^[23]的研究表明,低速的地表风(≤4 m·s⁻¹)、稳定的边界层是 AMDEs 发生的主要条件,这些适宜的气象特征可使大气中 Hg²⁺快速沉降到积雪表层。4月至5月期间,北冰洋地区近地表风速较低且风向变化不明显,有利于大气汞的沉

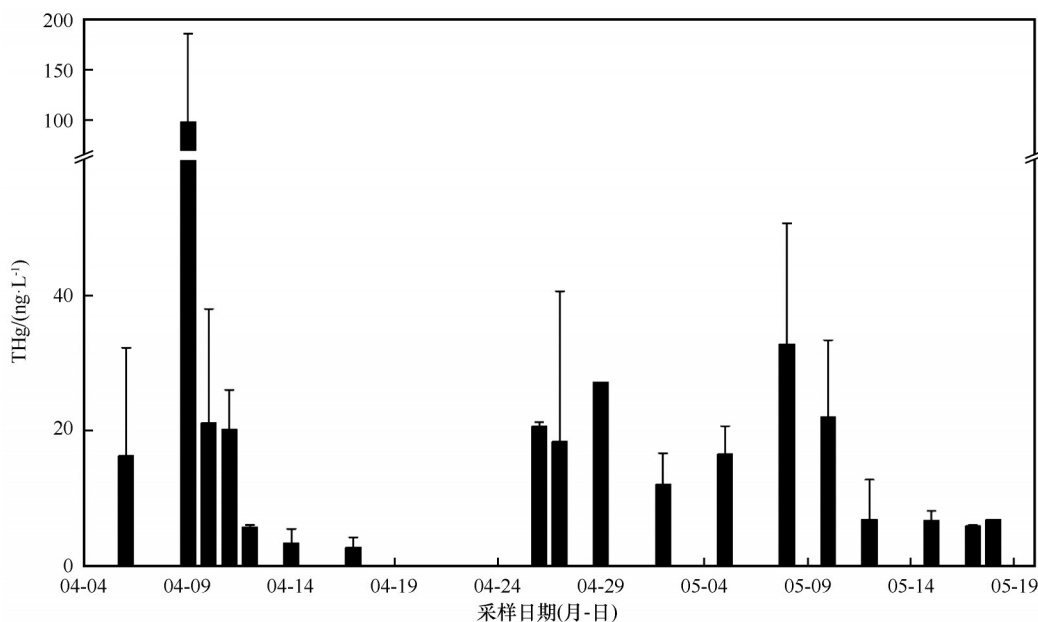


图3 巴罗表层雪THg浓度日均值随时间的变化(2017年)

Fig. 3 Variation of THg concentration in surface snow of Barrow during sampling period, from 4 April to 19 May 2017

降,而本研究在巴罗地区的实际观测显示4月14日至16日有大风(风速 $15\sim 20\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)、4月17日风速 $6\sim 7\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。故受地表风速的影响,在辐射仪监测点附近(4月6日—17日)表层雪THg浓度随时间推移逐渐降低,表明大风导致地表边界层稳定性较差,进而减弱了大气汞沉降作用。此外,表层雪汞在光化学还原反应的作用下,短时期内可重新释放到大气中。前人对北极巴罗地区的研究表明24 h内表层雪中汞的平均亏损率为20%,而新降雪中汞的平均亏损率可达到34%^[23];北极Ny-Ålesund地区表层雪中汞在24 h内的平均亏损率为45%,有新降雪时24 h内表层雪汞亏损则达到54%^[10]。因此,持续的光化学还原作用亦可能是导致这一时期表层雪中总汞浓度逐渐降低的重要原因。北极巴罗地区2017年4月平均地表温度在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,而到5月地表温度显著升高至接近 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [来源:Climate Reanalyzer (<https://ClimateReanalyzer.org>), Climate Change Institute, University of Maine, USA],表明在此期间积雪开始消融。观测结果显示,5月10日积雪明显消融(阴天,气温 $-4\sim -3\text{ }^{\circ}\text{C}$),5日后表层雪THg浓度明显降低,约为之前的三分之一,表明积雪消融可促进表层雪汞的释放。由于大气汞沉降到地表后,可发生淋溶作用、颗粒态汞迁移和二价汞光化学还原等过程^[36-37],在积雪消融过程中表层类液层增厚,一方面吸收更多的太阳辐射使汞的光还原反应速率加快^[18,38],另一方面由于淋溶作用使汞随融水向

下迁移,最终导致表层雪THg浓度显著降低。

2.3 雪坑中的总汞分布

通过对巴罗18个雪坑($n=72$)中THg的分析发现,表层雪(0~3 cm)THg浓度值约为雪坑THg平均浓度值的2~3倍(表3)。为更好地呈现雪坑中THg的垂直分布特征,选取样品数不少于4的雪坑进一步分析发现,同一雪坑中表层雪THg浓度通常最高,随深度增加THg浓度随之减小(图4)。这表明由于积雪表层不断接受大气汞沉降,使表层雪中汞浓度相对较高,而在雪坑中部,淋溶作用使汞随离子和颗粒物不断向下迁移和渗透,使雪坑中部汞浓度较低。部分雪坑底部THg浓度明显增大,这可能是受到雪坑下垫面的影响。当雪坑中部汞在迁移和渗透作用下到达雪坑底部时,由于受到冰层阻隔,在粒雪与冰的交界面产生富集,尤其是积雪显著消融期间,这种分布特征会变得更加明显。前人研究表明,在融雪过程中,短时内积雪中原有的部分化学成分随融水快速下渗,使化学离子记录的相位发生明显变化^[39-40],又称为“离子脉冲”;积雪融化过程中,高浓度的氧化态汞(Hg^{II})亦可以受“离子脉冲”现象的影响^[41],使得汞随融水向下迁移。而当融水向下流动遇到冰层阻隔时,发生水平流动和再冻结现象,因而汞可在雪/冰界面处或附加冰内富集。前人在青藏高原冰川区亦发现类似的现象^[5],雪坑内污化层或冰层的THg浓度相比于雪坑中部THg浓度甚至要高出一个数量级^[42]。

表3 巴罗地区不同采样点积雪中THg浓度
Table 3 THg concentration in snow at different sampling points in Barrow

样品类型	采样点	采样时间	样本数 <i>n</i>	厚度/cm	平均值/ (ng·L ⁻¹)	标准差/ (ng·L ⁻¹)
表层雪	辐射仪观测点	2017-04-06—2017-04-17	13		9.3	7.18
	NEMB点	2017-04-12—2017-05-17	34		16.8	16.48
	BEO观测点	2017-04-09—2017-05-15	8	3	21.0	11.71
	海冰面上	2017-04-12—2017-05-18	8		9.3	4.96
	其他(NARL hotel附近、路边)	2017-04-09—2017-04-11、2017-04-26—2017-05-10	7		—	—
雪坑	NEMB点	2017-04-14—2017-05-17	31	10~25	4.7	—
	BEO观测点	2017-04-26—2017-05-05	19	22~40	9.2	—
	海冰面上	2017-04-12—2017-05-10	12	10~22	4.8	—
	NARL附近	2017-04-26、2017-05-05	10	14~15	14.7	—

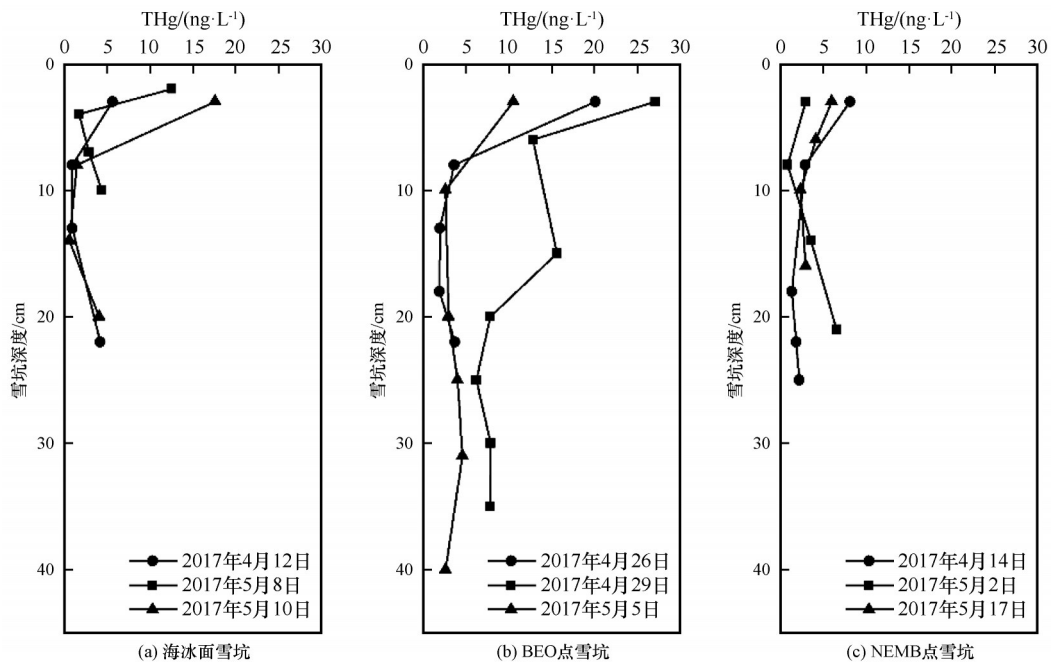


图4 巴罗雪坑THg分布
Fig. 4 Distribution of THg in snow pits at Barrow: snow pits from surface of sea ice (a), snow pits from BEO (b), snow pits from NEMB (c)

2.4 潜在来源分析

北极阿拉斯加地区表层雪中各阴阳离子的浓度差异较大,其中阿拉斯加中南部内陆地区山地积雪中各阴阳离子浓度较低,而巴罗地区表层雪中 Cl^- 、 Na^+ 和 Mg^{2+} (指示海洋来源)的浓度显著高于其他地区(图5)。由于巴罗地区春季盛行风主要来自北冰洋,其积雪中化学成分必然受到来自北冰洋地区海盐气溶胶的显著影响。此外,北极地区 SO_4^{2-} 的春季高浓度值与中纬度人类活动释放的污染物的远距离输送密切相关^[43]。巴罗的表层雪 SO_4^{2-} 浓度相对较高,且在阿拉斯加北部近海洋的Prudhoe地区表层雪 nssSO_4^{2-} (假设 Na^+ 全部来自于海洋,则非

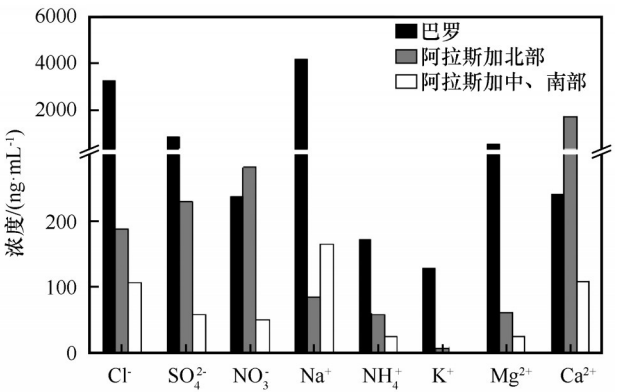


图5 阿拉斯加不同区域表层雪中主要化学离子浓度对比
Fig. 5 Compare of concentrations of major ions in different area in Alaska

海盐 SO_4^{2-} 贡献量即 $\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - 0.25\text{Na}^+$ 远高于阿拉斯加内陆地区且其 nssSO_4^{2-} 占 SO_4^{2-} 的浓度比大于 90%。同时, Ca^{2+} (大气粉尘代用指标) 的浓度在阿拉斯加北部即 Prudhoe 地区相对较高, 表明该地区积雪中化学成分受到地表粉尘源的影响显著。对积雪 THg 与主要阴阳离子相关性分析发现, 巴罗地区海冰表层雪中 THg 与 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 均呈现显著相关 ($n=8$, $R^2>0.8$, $P<0.01$), 巴罗雪坑中仅 NO_3^- 与 THg 呈现一定的正相关 ($n=59$, $R^2=0.5$, $P<0.01$)。

巴罗地区春季盛行东风, 近地面平均风速较低, 极易发生 AMDE 事件, 其积雪中海盐离子浓度明显高于其他地区。且 4 月至 5 月中纬度人为源区大气中气态单质汞 (GEM) 浓度较高, 但在北冰洋地区显示出较低的浓度^[44], 表明 AMDEs 对北极地区的显著影响。因此, 巴罗地区积雪中的汞可能主要来源于远距离传输的 GEM 经过 AMDEs 转化为活性气态汞 (RGM) 沉降。同时, 阿拉斯加中南部山地表层雪中 THg 浓度普遍低于平均值, 而 Ca^{2+} 在 Prudhoe 地区积雪中含量较高, 但其 THg 浓度未与 Ca^{2+} 浓度呈现出显著的相关性。由此表明其与青藏高原雪冰中 Ca^{2+} 指示粉尘颗粒物且与颗粒态汞显著相关这一特征不同^[42,45-46], 阿拉斯加雪冰汞与颗粒物的关系并不密切。故由于春季北极阿拉斯加地区大气汞的沉降与大气颗粒物沉降关系不明显, 汞在沉降过程中很可能以 RGM 为主^[20,47], 而颗粒态汞所占比重较少。

3 结论

通过对 2017 年 4 月至 5 月阿拉斯加积雪中 THg 开展研究, 分析了该地区雪冰汞的时空分布特征及其变化规律, 探讨了阿拉斯加地区积雪中汞的潜在来源, 得到以下主要结论:

(1) 在空间分布上, 巴罗和 Prudhoe 地区积雪 THg 浓度较高, 表明积雪汞的分布会受到来自海岸边界大气汞沉降作用的影响; 阿拉斯加中南部靠近 Anchorage 等大城市的采样点积雪中 THg 浓度较高, 这可能是受到人为源排放的影响。

(2) 受 AMDEs 和汞光化学还原反应速率的影响, 巴罗积雪中 THg 浓度值日波动明显, 且积雪消融可导致积雪中汞的含量显著降低; 巴罗地区雪坑表层 THg 浓度较高, 随深度增加 THg 浓度呈降低趋势, 受下垫面影响当遇到冰层阻隔时, 雪坑底部

THg 浓度同样呈现高值。

(3) 积雪中主要阴阳离子与 THg 的相关性分析进一步表明, 春季阿拉斯加积雪汞的潜在来源主要是邻近海洋源 (海盐气溶胶) 以及人为源共同作用。

致谢: 感谢巴罗北极研究中心 (Barrow Arctic Research Center, BARC) 对野外采样工作的大力支持。

参考文献 (References):

- [1] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury: an overview [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809-822.
- [2] Selin N E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review [J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2009, 34: 43-63.
- [3] Travníkov O, Angot H, Artaxo P, et al. Multi-model study of mercury dispersion in the atmosphere: atmospheric processes and model evaluation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(8): 5271-5295.
- [4] UNEP. Global mercury assessment 2013: sources, emissions, releases and environmental transport [M]. Geneva, Switzerland, 2013.
- [5] Zhang Q, Huang J, Wang F, et al. Mercury distribution and deposition in glacier snow over western China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5404-5413.
- [6] Zheng J. Archives of total mercury reconstructed with ice and snow from Greenland and the Canadian High Arctic [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 509: 133-144.
- [7] Agnan Y, Douglas T A, Helmig D, et al. Mercury in the Arctic tundra snowpack: temporal and spatial concentration patterns and trace gas exchanges [J]. *The Cryosphere*, 2018, 12: 1939-1956.
- [8] Stern G A, Macdonald R W, Outridge P M, et al. How does climate change influence arctic mercury? [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 414: 22-42.
- [9] Loseto L L, Lean D R S, Siciliano S D. Snowmelt sources of methylmercury to High Arctic ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(11): 3004-3010.
- [10] Dommergue A, Larose C, Faïn X, et al. Deposition of mercury species in the Ny-Ålesund area (79° N) and their transfer during snowmelt [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(3): 901-907.
- [11] Chételat J, Amyot M, Arp P, et al. Mercury in freshwater ecosystems of the Canadian Arctic: recent advances on its cycling and fate [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 509: 41-66.
- [12] David L. VanderZwaag. Minamata Convention on Mercury 2013 and Arctic environmental protection: hope and challenge of mercury pollution control [J]. *China Oceans Law Review*, 2015, 2: 208-243. [VanderZwaag D L. 2013 年《水俣公约》与北极环境保护: 汞污染防治的希望与挑战 [J]. *中国海洋法学评论*, 2015, 2: 208-243.]
- [13] Bond A L, Hobson K A, Branfireun B A. Rapidly increasing methyl mercury in endangered ivory gull (*Pagophila eburnea*) feathers over a 130 year record [J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2015, 282(1805): 20150032.
- [14] Lindberg S E, Brooks S, Lin C J, et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise [J].

- Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1245-1256.
- [15] Zhu Wei, Feng Xinbin, Qiu Guangle, et al. Atmospheric mercury depletion events (AMDEs) in the polar regions: a review [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(5): 857-864. [朱伟, 冯新斌, 仇广乐, 等. 极地大气汞亏损研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 857-864.]
- [16] Skov H, Christensen J H, Goodsite M E, et al. Fate of elemental mercury in the Arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the Arctic [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(8): 2373-2382.
- [17] Douglas T A, Loseto L L, Macdonald R W, et al. The fate of mercury in Arctic terrestrial and aquatic ecosystems, a review [J]. Environmental Chemistry, 2012, 9(4): 321-355.
- [18] Durnford D, Dastoor A. The behavior of mercury in the cryosphere: a review of what we know from observations [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2011, 116(D6): 1-30.
- [19] Douglas T A, Blum J D. Mercury isotopes reveal atmospheric gaseous mercury deposition directly to the Arctic coastal snowpack [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2019, 6(4): 235-242.
- [20] Poulain A J, Lalonde J D, Amyot M, et al. Redox transformations of mercury in an Arctic snowpack at springtime [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(39): 6763-6774.
- [21] Littell J S, McAfee S A, Hayward G D. Alaska snowpack response to climate change: Statewide snowfall equivalent and snowpack water scenarios [J]. Water, 2018, 10(5): 668.
- [22] Brooks S B, Saiz-Lopez A, Skov H, et al. The mass balance of mercury in the springtime arctic environment [J]. Geophysical Research Letters, 2006, 33(13): 1-4.
- [23] Johnson K P, Blum J D, Keeler G J, et al. Investigation of the deposition and emission of mercury in arctic snow during an atmospheric mercury depletion event [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, 113(D17): 1-11.
- [24] Sherman L S, Blum J D, Johnson K P, et al. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight [J]. Nature Geoscience, 2010, 3(3): 173-177.
- [25] Douglas T A, Sturm M, Simpson W R, et al. Influence of snow and ice crystal formation and accumulation on mercury deposition to the Arctic [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 1542-1551.
- [26] Davidson C I. Clean hands: Clair Patterson's crusade against environmental lead contamination [M]. Nova Science Pub Incorporated, 1999.
- [27] Berg T, Sekkesæter S, Steinnes E, et al. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard [J]. Science of the Total Environment, 2003, 304(1): 43-51.
- [28] Ferrari C P, Dommergue A, Veyssière A, et al. Mercury speciation in the French seasonal snow cover [J]. Science of the Total Environment, 2002, 287(1): 61-69.
- [29] Constant P, Poissant L, Villemur R, et al. Fate of inorganic mercury and methyl mercury within the snow cover in the low arctic tundra on the shore of Hudson Bay (Québec, Canada) [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, 112(D8): 1-10.
- [30] Xie Zhouqing, Sun Liguang, Wang Xinming, et al. Mercury depletion in the Arctic atmosphere regarding to the sea ice change [J]. Chinese Journal of Polar Research, 2004, 16(3): 221-228. [谢周清, 孙立广, 王新明, 等. 北极大气中汞亏损与海冰演变[J]. 极地研究, 2004, 16(3): 221-228.]
- [31] Lu J Y, Schroeder W H, Barrie L A, et al. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry [J]. Geophysical Research Letters, 2001, 28(17): 3219-3222.
- [32] Mann J L, Long S E, Shuman C A, et al. Determination of mercury content in a shallow firn core from Greenland by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2005, 163(1): 19-32.
- [33] Ferrari C P, Gauchard P A, Aspmo K, et al. Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Ålesund, Svalbard [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(39): 7633-7645.
- [34] Ferrari C P, Padova C, Faïn X, et al. Atmospheric mercury depletion event study in Ny-Ålesund (Svalbard) in spring 2005. Deposition and transformation of Hg in surface snow during springtime [J]. Science of the Total Environment, 2008, 397(1): 167-177.
- [35] Mann E A, Mallory M L, Ziegler S E, et al. Mercury in Arctic snow: quantifying the kinetics of photochemical oxidation and reduction [J]. Science of the Total Environment, 2015, 509: 115-132.
- [36] Dommergue A, Ferrari C P, Gauchard P-A, et al. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt [J]. Geophysical Research Letters, 2003, 30(12).
- [37] Lalonde J D, Poulain A J, Amyot M. The role of mercury redox reactions in snow on snow-to-air mercury transfer [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(2): 174-178.
- [38] Faïn X, Grangeon S, Bahlmann E, et al. Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, 112(D21): 1-12.
- [39] Hou Shugui, Qin Dahe. The ion elution effect on the main ion profiles of the glacier snowpacks [J]. Scientia Geographica Sinica, 1999, 19(6): 536-542. [侯书贵, 秦大河. 积雪淋溶作用对冰川雪层内主要阴阳离子记录的影响[J]. 地理科学, 1999, 19(6): 536-542.]
- [40] Kang S, Huang J, Xu Y, et al. Changes in ionic concentrations and $\delta^{18}\text{O}$ in the snowpack of Zhadang glacier, Nyainqentanglha mountain, southern Tibetan Plateau [J]. Annals of Glaciology, 2008, 49: 127-134.
- [41] Sun Xuejun, Kang Shichang, Zhang Qiangong, et al. Behavior and environmental effects of mercury relevant to the melt of alpine glacier: a review [J]. Advances in Earth Science, 2017, 32(6): 589-598. [孙学军, 康世昌, 张强弓, 等. 山地冰川消融过程中汞的行为及环境效应综述[J]. 地球科学进展, 2017, 32(6): 589-598.]
- [42] Guo Junming. The research of mercury change in snow and meltwater during melting period at Zhadang glacier, central Tibetan Plateau [D]. Beijing: Institute of Tibetan Plateau Research Chinese Academy of Science, 2012: 25-38. [郭军明. 青藏高原中部扎当冰川消融期积雪及其融水中汞的变化特征[D]. 北京: 中国科学院青藏高原研究所, 2012: 25-38.]
- [43] Yang Y, Wang H, Smith S J, et al. Sulfate aerosol in the Arctic: Source attribution and radiative forcing [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, 123(3): 1899-1918.
- [44] Hirdman D, Aspmo K, Burkhart J F, et al. Transport of mercury in the Arctic atmosphere: evidence for a spring-time net sink and summer-time source [J]. Geophysical Research Letters, 2009, 36(12): 1-5.

- [45] Yao Tandong, Wu Guangjian, Pu Jianchen, et al. The relationship between calcium and atmospheric dust in Guliya ice core [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(9): 888-892. [姚檀栋, 邬光剑, 蒲建辰, 等. 古里雅冰芯中钙离子与大气粉尘变化关系[J]. 科学通报, 2004, 49(9): 888-892.]
- [46] Loewen M, Kang S, Armstrong D, et al. Atmospheric transport of mercury to the Tibetan Plateau [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(22): 7632-7638.
- [47] Lalonde J D, Amyot M, Doyon M R, et al. Photo-induced Hg (II) reduction in snow from the remote and temperate Experimental Lakes Area (Ontario, Canada) [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, 108(D6): 1-8.

Spatiotemporal distribution and potential sources of snow mercury in Arctic Alaska during the spring season

NI Dingming^{1,4}, KANG Shichang^{1,2,4}, ZHANG Yulan^{1,2}, DOU Tingfeng⁴, HUANG Jie^{2,3},
SUN Shiwei¹, GUO Junming¹

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. CAS Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Beijing 100101, China; 3. Key Laboratory of Tibetan Environment Changes and Land Surface Processes, Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Investigation on the distribution, post-deposition process and potential sources of mercury (Hg) in Arctic snow can not only enhance our understanding of Hg biogeochemical cycling in the cryosphere, but it is also imperative for assessing the potential exposure risk of Hg to Arctic environment. Extensive sampling of surface snow was conducted in Alaska between April and May in 2017. Spatial pattern of snow Hg distribution was discussed to explore the post-deposition process of snow Hg and its potential sources. Measurements of total mercury (THg) showed that the spatial pattern of snow Hg was governed by both atmospheric mercury depletion events (AMDEs) and nearby anthropogenic sources. The higher THg concentration was generally observed near the Arctic Ocean (such as Barrow), and the regions in which were located near the anthropogenic sources. THg concentration showed a downward trend with depth in the Barrow snowpacks. By using correlation analysis among concentrations of major anions and cations, and THg, we concluded that THg in the Alaska snow might be mainly influenced by Arctic sea salt aerosol and anthropogenic emissions.

Key words: total mercury; snow cover; spatiotemporal distribution; Alaska; Arctic

(责任编辑: 张强弓; 编辑: 周成林, 庞瑜)