

1899—2011年青藏高原南部枪勇错沉积物 磁性矿物的环境意义

高星¹, 康世昌², 刘青松³, 陈鹏飞², 段宗奇^{1,4}

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所 资源与环境信息系统国家重点实验室, 北京 100101;
2. 中国科学院西北生态环境资源研究院 冰冻圈与全球变化研究室, 兰州 730000;
3. 南方科技大学海洋科学与工程系, 深圳 518055; 4. 中国地理学会, 北京 100101)

摘要: 重金属污染物因具有持久性和难降解性, 严重影响生态系统健康。青藏高原湖泊远离人类污染区, 是研究人类污染物远端效应的理想区域。基于定年数据, 湖泊沉积物可以追踪近百年内的人类污染物变化趋势。环境磁学具有经济、快捷和无损耗的特点, 被广泛证实可以有效指示重金属污染; 但目前还缺乏对青藏高原湖泊沉积物中的相关环境磁学研究。为此, 选取青藏高原南部枪勇错 1899—2011 年的沉积物, 进行系统的环境磁学分析, 探讨磁性矿物与重金属 Hg 的相关关系及环境指示意义。结果表明: 1899—2011 年磁性矿物的类型没有发生变化, 可分为 4 类组分, 其中: 组分 C1 (赤铁矿) 占比不断增多, C2 (针铁矿) 占比相应减少, C3 和 C4 (磁铁矿) 的占比基本保持不变。样品的饱和等温剩磁和低频磁化率与 Hg 含量相关性较低。然而 C1 组分与 Hg 含量呈现良好的正相关关系。本文认为在近百年全球和青藏高原气温不断增高的趋势下, 枪勇错的主要补给——枪勇冰川融化加速, 导致原来被冰川或冰尘封存的人类污染产生的 Hg 重新释放。在这个过程中, C1 (赤铁矿) 组分因表面积大而易于富集 Hg, 最终二者一同随融水进入到枪勇错。本研究表明, 环境磁学可以应用于青藏高原南部湖泊的重金属研究, 并为揭示 Hg 在青藏高原南部湖泊中的富集过程提供新的视角。

关键词: 青藏高原南部; 枪勇错; 湖泊沉积; 环境磁学; 环境变化

DOI: 10.11821/dlxb202001006

1 引言

青藏高原具有“第三极”和“世界屋脊”之称, 平均海拔在 4000 m 以上^[1], 气候条件独特、地广人稀、工农业活动极为微弱, 空气质量优良。即使是作为中心城市之一快速发展的拉萨, 其大气污染物观测数据也表明空气质量多年持续良好, 呈现美丽的“拉萨模式”^[2]。但在西风和亚洲季风的共同作用下^[3-5], 非高原内部人类活动产生的污染物经长距离传输, 通过干、湿沉降进入青藏高原^[6-8]。如持久性有机污染物^[9-10]、重金属污染物^[2, 11-14]、多环芳烃^[15]、有机分子标志^[16]、黑碳^[17-21]等污染物, 均在青藏高原气溶胶、粉尘、积雪或雪坑、表层土壤、冰芯和湖泊沉积物中被检测出。

在人类活动产生的污染物中, 重金属因具有潜伏性强、迁移速率慢和难降解的特

收稿日期: 2019-09-25; 修订日期: 2019-11-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41506075, 41430962, 41574036, 41705132) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41506075, No.41430962, No.41574036, No.41705132]

作者简介: 高星(1966-), 男, 山东济南人, 研究员, 博导, 主要从事地震地质灾害及环境磁学方面研究。

E-mail: gxing@igsnr.ac.cn

通讯作者: 段宗奇(1985-), 男, 山东济南人, 助理研究员, 主要从事环境磁学、第四纪地质与海洋地质方面研究。

E-mail: duanzq@igsnr.ac.cn

点,严重影响区域生态系统健康^[22-23]。已有研究表明:青藏高原地区重金属污染的来源包括汽车等交通工具^[24]、化肥和农药的施用^[25],及大量来源于高原外部的灰尘和气溶胶等大气颗粒物的沉降^[10-14, 26]。这些研究中常用的实验方法可分为两种:①对样品采用三步消解法进行前处理后使用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)对重金属元素进行测定^[24, 26];②研究重金属汞(Hg)时常采用的美国EPA7473方法^[11-14]。相比较这些步骤复杂的分析方法而言,环境磁学具有经济、无损和无污染的优势,并被广泛应用于土壤^[27]、湖泊沉积物^[28]、树木年轮^[29]和大气降尘^[30]的重金属监测研究中。这些研究表明重金属指标与岩石磁学参数具有极高的相关性,磁化率(χ)等磁学参数可以用作重金属元素的替代性指标。

与其他类型的沉积物相比,湖泊沉积物具有连续、分辨率高的优势。基于定年数据,还可追踪近百年的人类活动所产生的污染情况^[12, 31]。目前,在青藏高原湖泊沉积物研究中,鲜有采用环境磁学方法进行污染物研究的报导。工业革命以来,独特气候环境下的青藏高原湖泊沉积物中,其磁性矿物与重金属元素具有何种的相关关系?环境磁学参数变化反映的是人类污染情况还是高原气候环境变化?这些科学问题有待解答。因此,本文选取位于青藏高原南部的枪勇错的沉积物开展环境磁学分析,结合高原气温和降水变化,并与前人报导该湖Hg的变化情况进行对比分析,探讨枪勇错沉积物中磁性矿物环境指示意义。

2 研究区概况

枪勇错(28.883°N, 90.217°E)位于青藏高原南部(图1),地处喜马拉雅山脉与雅鲁藏布江之间,发育于枪勇冰川北坡,海拔约4870 m,由冰川融化退缩而形成。湖水补给以枪勇冰川融水为主,其水文条件具有明显的四季变化^[32]:春季或秋季,冰川融水较少,湖区补给少,湖盆水域表面尚未结冰,湖泊系统呈封闭状态,以蒸发作用散失水分;夏季时,冰川融水流量很大,枪勇错下方会外溢成河;冬季由于气温较低,湖水表面结冰,水分散失主要以表面冰层的升华作用。距枪勇错约15 km的浪卡子气象站(海

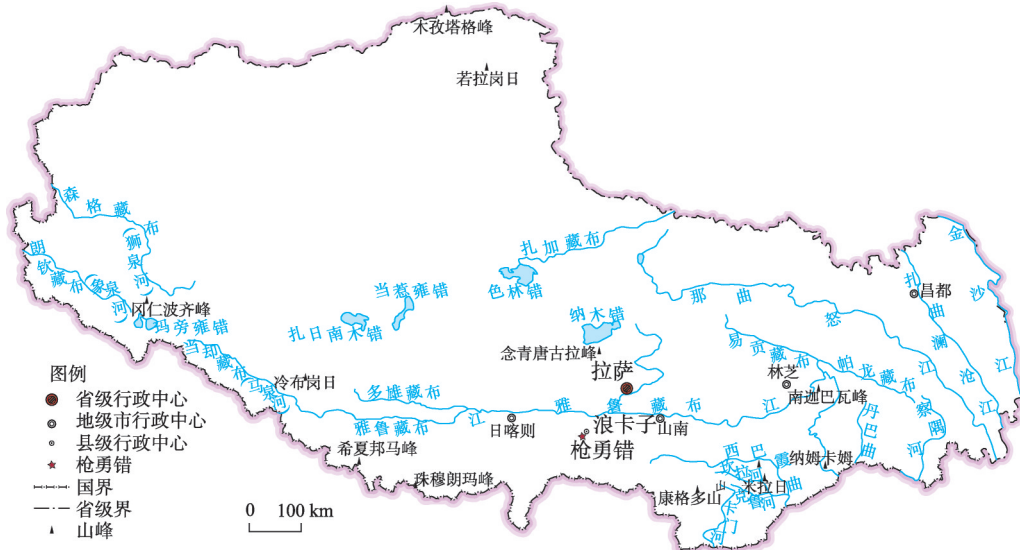


图1 枪勇错湖泊地理位置

Fig. 1 Location of Qiangyong Co Lake

拔4431.7 m)资料显示:该地区全年降水集中于夏季,年均降水量约为370 mm,年蒸发量大于2000 mm。

3 材料与分析方法

本文所使用的样品为2011年中国科学院青藏高原研究所野外考察队于枪勇错湖泊获取的直径6 cm的重力钻孔,样品岩性为灰色粘土。用不锈钢刀按0.5 cm间距进行分样,冷冻干燥后以待测试分析。根据 ^{210}Pb 的分析结果,该钻孔0~9.5 cm沉积物中Hg含量变化主要反映了1899—2011年南亚次大陆人类活动释放汞不断增多的趋势^[13]。本文对这段样品的岩石磁学进行分析,相关实验在中国科学院地质与地球物理研究所古地磁学与年代学实验室完成。

样品称重后装于2 cm×2 cm×2 cm的无磁小方盒中,利用捷克Agico生产的MFK多频率各向异性磁化率仪测量高频磁化率(χ_{hf})、低频磁化率(χ_{lf}),测量频率分别为15616 Hz和976 Hz。使用2G-760超导磁力仪测量所有样品的非磁滞剩磁(ARM)和等温剩磁(IRM)。ARM是以100 mT为交变磁场峰值,0.05 mT的恒定直流场中获得。随后,使用脉冲磁力仪首先获得样品正向场1 T的等温剩磁,并将其定义为饱和等温剩磁(SIRM),并分别获得反向场100 mT和300 mT的等温剩磁(IRM_{-100 mT}和IRM_{-300 mT})。

将样品称重后装于无磁胶囊,使用Micromag VSM 3900振动样品磁力仪获得样品的磁滞回线和反向退磁曲线,由此获得样品的饱和磁化强度(M_s)、饱和剩磁强度(M_{rs})、矫顽力(B_c)和剩磁矫顽力(B_{cr})参数。随后获取样品的IRM获得曲线,并选取特征样品测量一阶反转曲线(FORCs),FORC曲线的平滑因子为7。

为确定样品中磁性矿物的种类,使用MFK多频率各向异性磁化率仪测量特征样品磁化率随温度变化(χ -T)的实验测量,升/降温步长为5 °C,加热环境为氩气。使用MPMS XL-5超导量子磁力仪测量特征样品的零场冷却曲线(ZFC),样品首先在零场环境下冷却至低温20 K,而后获得2.5 T的等温剩磁,并以5 K/min的速度加热并测试至300 K。使用紫外—可见—近红外分光光度计Varian Cary 5000获得样品的漫反射光谱,计算其二阶导数确定样品中是否含有赤铁矿和针铁矿。

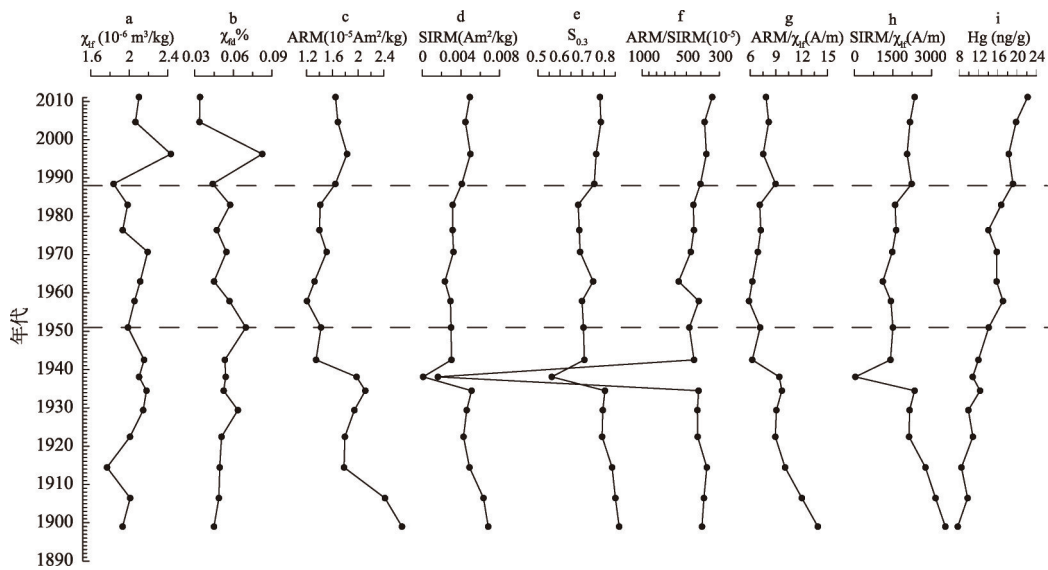
4 结果分析

4.1 磁学参数的垂向变化

磁学参数随时间变化而呈现不同的变化趋势(图2),据此将枪勇错沉积物划分为3个时间段(1899—1951年、1951—1988年和1988—2011年)进行分析。

χ_{lf} 常被用来粗略估算样品中磁性矿物的含量^[33-34],枪勇错沉积物中 χ_{lf} 变化范围在 1.77×10^{-6} ~ 2.43×10^{-6} m³/kg之间,平均值为 2.05×10^{-6} m³/kg。1951年前整体略呈增长趋势,1951—1988年变化较小,1988—2011年呈波动变化。频率磁化率($\chi_{\text{fd}}\% = (\chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{hf}}) / \chi_{\text{lf}} \times 100\%$)可以反映样品中超细颗粒的超顺磁磁性矿物的含量^[33]。该钻孔中 $\chi_{\text{fd}}\%$ 变化范围在3.37%~8.25%,平均值为5.23%。除1943—1960年 χ_{lf} 与 $\chi_{\text{fd}}\%$ 具有相反的变化趋势外,二者整体变化趋势一致,即 χ_{lf} 的变化与样品中超顺磁磁性矿物的含量有关,例如,1996年 $\chi_{\text{fd}}\%$ 的突然增高对应着 χ_{lf} 的极值。

ARM与样品中细颗粒的单畴磁性矿物的含量有关^[35],其值介于 1.21×10^{-5} ~ 2.68×10^{-5} Am²/kg之间,其变化趋势与 χ_{lf} 和 $\chi_{\text{fd}}\%$ 不同:1951年前整体略呈减小趋势,1951—1988年变



注: Hg 含量变化及年代数据来自文献[12]。

图2 枪勇错沉积物环境磁学参数变化和Hg含量变化

Fig. 2 Environmental magnetic parameters and mercury (Hg) concentrations of Qiangyong Co Lake

化微弱, 1988—2011年整体呈先增后减。SIRM常用来估算样品中磁性矿物的含量, 但实际上它还受磁性矿物类型和磁畴的影响, 除个别年份(1938年)外, 其变化趋势与ARM基本一致。

S比值($S_{0.3} = \text{IRM}_{-300 \text{ mT}} / \text{SIRM}$)指示样品中低矫顽力矿物的相对含量^[33]。枪勇错沉积物中 $S_{0.3}$ 的平均值为0.751, 表明以低矫顽力矿物为主, $S_{0.3}$ 变化趋势为: 1899—1951年, 低矫顽力矿物含量逐渐减少, 1951—1988年变化不明显, 1988年以后呈现增多趋势。其变化与ARM和SIRM基本一致, 表明ARM和SIRM与样品低矫顽力矿物含量变化有关。

ARM/SIRM、ARM/ χ_{lf} 和SIRM/ χ_{lf} 是常用来判断磁性矿物粒径变化的3个比值参数^[33-34]。1951年前, ARM/ χ_{lf} 和SIRM/ χ_{lf} 具有相似的减小趋势, 表明细颗粒的磁性矿物的含量在下降, 而ARM/SIRM变化较小; 1951—1988年, 3个参数的变化均不明显; 1988—2011年, ARM/SIRM和SIRM/ χ_{lf} 整体呈增加趋势, 表明细颗粒的磁性矿物增多, ARM/ χ_{lf} 则呈波动变化。这3个比值在不同时间段内的变化趋势并不完全一致, 相比较而言, SIRM/ χ_{lf} 可以代表磁性矿物粒径相对粗细的变化。

4.2 磁性矿物分析

M_{rs}/M_s 和 B_{cr}/B_c 构成的Day图可以粗略分析样品磁畴状态^[36-38]。枪勇错沉积物中磁性矿物整体靠近于单畴(SD)区域, 粒径较细。相比较而言, 1951年前沉积物中磁性矿物颗粒更接近于单畴状态, 1951—1988年以准单畴(PSD)为主, 1988年后磁性矿物再次接近于单畴状态(图3a)。需要注意的是, 当测试样品含有一定量的赤铁矿时, 会使样品在Day氏图中的位置向右上方偏移^[37, 39]。

所有样品的磁滞回线形态一致, 均呈现细腰^[34]状态(图3b)。IRM获得曲线在约300 mT前快速升高, 这表明样品中含有低矫顽力矿物; 随后变缓, 至约600 mT时基本饱和, 随后仍有微弱上升, 表明样品中含有高矫顽力矿物(图3c)。在不同时间段内, IRM获得曲线的变化特征与 B_{cr} 的均值变化较为一致(图3c~3d): 1951年前的 B_{cr} 均值为103.09 mT, IRM获得曲线在300 mT前上升速度最快; 1951—1988年均值上升为132.26

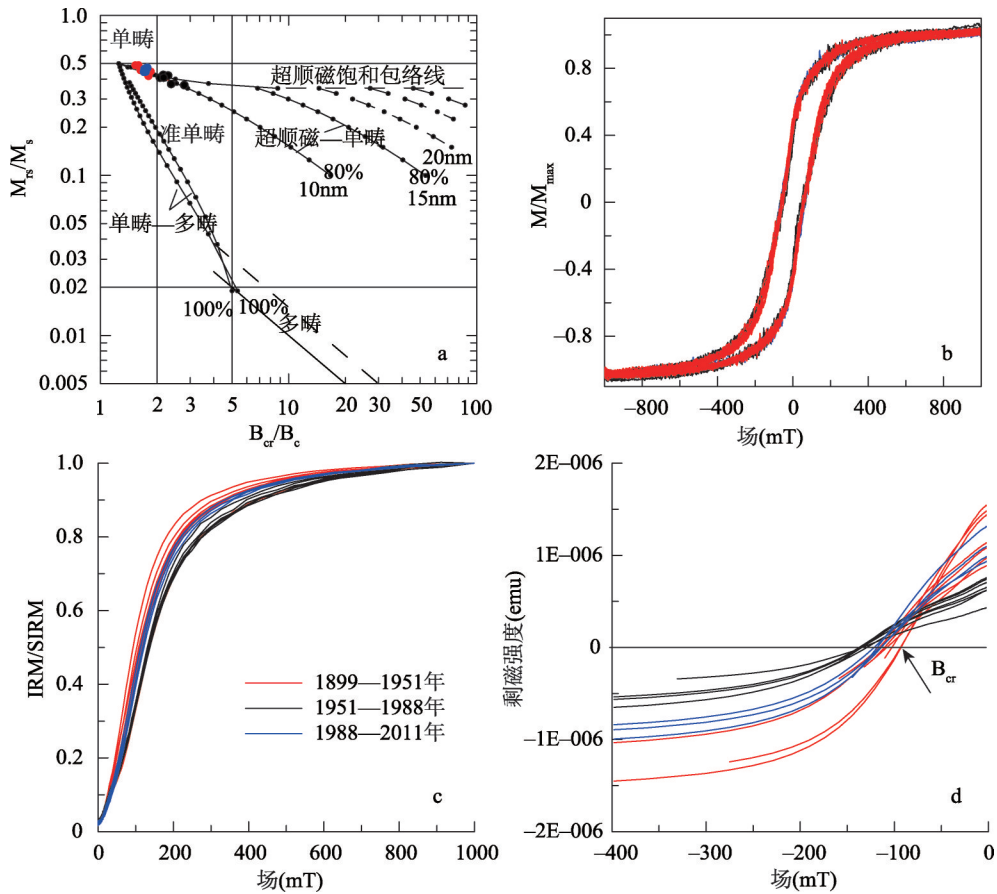


图3 枪勇错沉积物的Day图(a)、磁滞回线(b)、IRM获得曲线(c)和反向退磁曲线(d)

Fig. 3 Day-plot (a), magnetic hysteresis loops (b), IRM acquisition curves (c), backfield demagnetization curves (d) of Qiangyong Co Lake

mT, IRM 获得曲线在 300 mT 前上升速度最慢; 1988 年以后 B_{cr} 均值回落至 114.65 mT, 而 IRM 获得曲线在 300 mT 前的上升速度介于其 1899—1951 年和 1951—1988 年之间的速度。

FORCs 图常用来判断样品中磁性矿物的磁畴状态和种类^[33-34]。枪勇错沉积物在 3 个时间段中的 FORCs 图形态基本一致 (图 4b~4d): 在 H_c 方向上有很大的展布, 表明样品中磁性矿物组成较为复杂, 在约 20 mT 附近存在一个峰值表明存在低矫顽力的矿物。为确定样品中磁性矿物的组分, 根据前人的研究方法^[40-41]将 IRM 获得曲线进行分解, 从底部到顶部的 3 个阶段中的磁性矿物均由 4 大类组分 (Component, C) 构成 (图 4e~4j): C1 ($B_{1/2}$: 112 mT)、C2 ($B_{1/2}$: 186.2~330 mT)、C3 ($B_{1/2}$: 36.3 mT)、C4 ($B_{1/2}$: 6.3 mT)。C3 和 C4 对应着低矫顽力的磁性矿物, 如磁铁矿和磁赤铁矿, 二者共同作用导致 FORCs 图约 20 mT 附近存在一个峰值。C1、C2 为不同磁畴的中、高矫顽力的矿物, 如赤铁矿; C1 和 C2 是 FORCs 图在 H_c 方向上具有较长展布的磁性载体。这 4 种组分的百分比含量在 1899—2011 年间存在不同的变化趋势: 除个别层位外, C1 占比不断增加, C2 的比例不断下降, C3 占比在 11%~16% 之间, 而 C4 的比例基本不变, 占比 5%~6% 外。

特征样品的 χ -T 变化形态相同 (图 4k~4m): 加热曲线在 250 °C 之前变化微弱, 在 250~300 °C 之间出现微弱的峰值, 可能是由于有少量磁赤铁矿生成^[42]。当加热至 430 °C

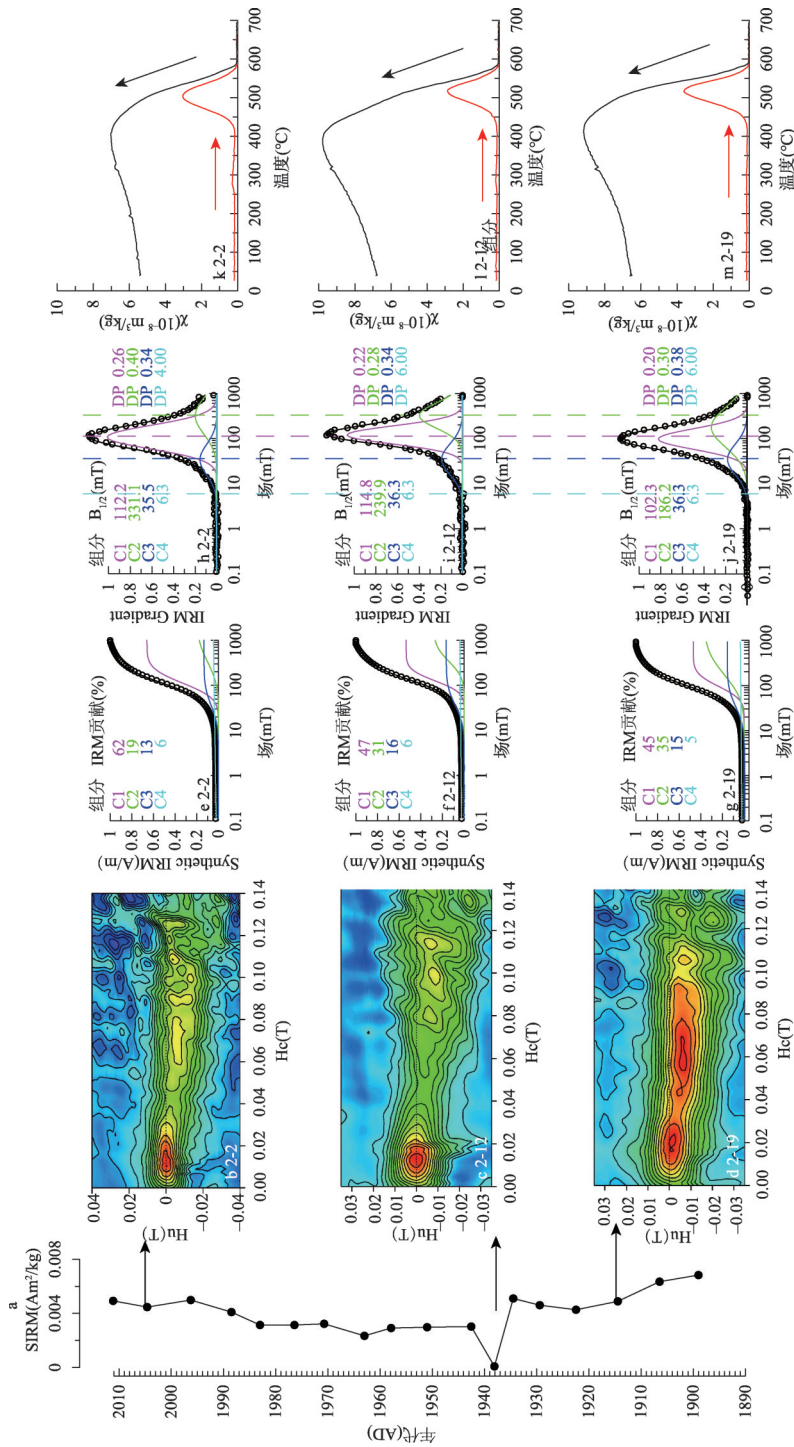


图 4 枪勇错沉积物饱和等温剩磁(SIRM, a)、特征样品 2-2、2-12 和 2-19 的 IRM 获得曲线的分解曲线(b-g)、一阶反转曲线(FORCs, h-j)和磁化率随温度变化(c-t, k-m)

Fig. 4 SIRM (a), Unmixing of IRM acquisition curves (b-g), FORCs (h-j) and c-T (k-m) of typical samples (2-2, 2-12 and 2-19) of Qiangyong Co Lake

后, χ 急剧升高, 并在约 510~515 °C 出现峰值, 这一现象与第四纪黄土的 χ -T 曲线相同, 其成因有两种可能^[42]: ① 样品中单畴磁铁矿在加热到居里温度附近时呈现类似超顺磁颗粒的性质 (Hopkinson 效应), χ 升高; ② 加热过程中有新的磁铁矿生成。当加热至 585 °C 时, χ 大幅度降低, 但直到 700 °C 时才降低至最低, 表明样品中含有少量赤铁矿。降温曲线在高于 510 °C 之前基本与升温曲线可逆, 但随温度继续降低, 降温曲线明显高于升温曲线, 表明在加热过程中有强磁性的磁铁矿生成。

特征样品的低温实验曲线显示 (图 5a): 低于 50 K 时下降快速, 说明样品中有大量的超顺磁磁性矿物^[43]; 其一阶导数曲线在 110 K 附近呈现 Verwey 转换, 这表明样品中含有少量的磁铁矿或磁铁矿的颗粒较细^[44-46]。前人研究表明^[47-49]: 赤铁矿和针铁矿在漫反射光谱的二阶导数曲线中分别呈现波长为 535 nm 和 425 nm 的波谷。枪勇错沉积物特征样品的漫反射光谱二阶导数曲线也存在 535 nm 和 425 nm 的波谷 (图 5b), 这表明样品中含有针铁矿和赤铁矿。

综上, 枪勇错沉积物在 1899—2011 年的磁性矿物组成类别并未发生明显的变化, 由 4 种磁性矿物组分构成, 表明磁性矿物的来源在 1899—2011 年没有明显变化。结合样品 FORCs 图、 χ -T 曲线、低温曲线和漫反射光谱可以得出: C1 为赤铁矿, C2 为针铁矿, C3 和 C4 可能为磁铁矿。结合 Day 图分析, C1 为细颗粒的赤铁矿, Hu 等^[50] 在古土壤剖面中也发现存在此类赤铁矿。

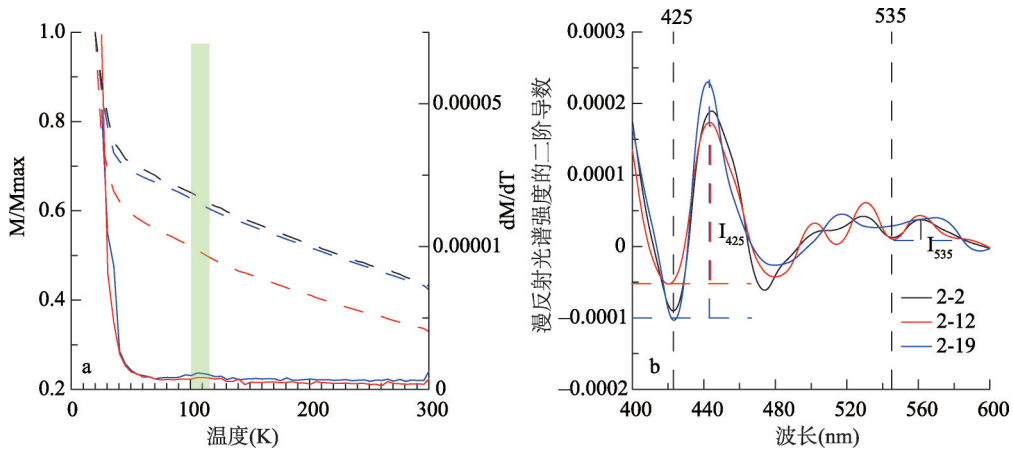


图 5 枪勇错沉积物特征样品的低温曲线零场冷却曲线及其一阶导数曲线(a. 实线为零场冷却曲线; 虚线为其一阶导数曲线; b. 特征样品漫反射光谱强度的二阶导数曲线)

Fig. 5 Zero-field-cooling curves (a, the solid line and dashed line represent the origin data and its first derivative data of zero-field-cooling curves respectively) and the second derivative curves of diffuse reflectance spectroscopy (b) for selected samples of Qiangyong Co Lake

5 讨论

χ_{ir} 和 SIRM 常被用作重金属元素的代用指标, 如在白洋淀中 χ_{ir} 与 Hg 呈现良好的正相关关系^[51]。枪勇错沉积物中这两个指标整体变化趋势与 Hg 含量变化呈现复杂的对应关系 (图 2)。 χ_{ir} 与 Hg 含量在 1951 年前整体呈正相关关系, 1951—2011 年无明显的相关关系 (图 6a), 而 SIRM 和 SIRM/ χ_{ir} 在 1950 年前整体与 Hg 呈现负相关, 1951—2011 年则呈正相关 (图 6b)。 χ_{ir} 和 SIRM 与 Hg 含量变化呈现出不同相关关系, 可能与他们的影响因素有关: 枪勇错沉积物含有超顺磁颗粒, 导致 χ_{ir} 会显著增大, 而 SIRM 则不受超顺磁颗粒的影

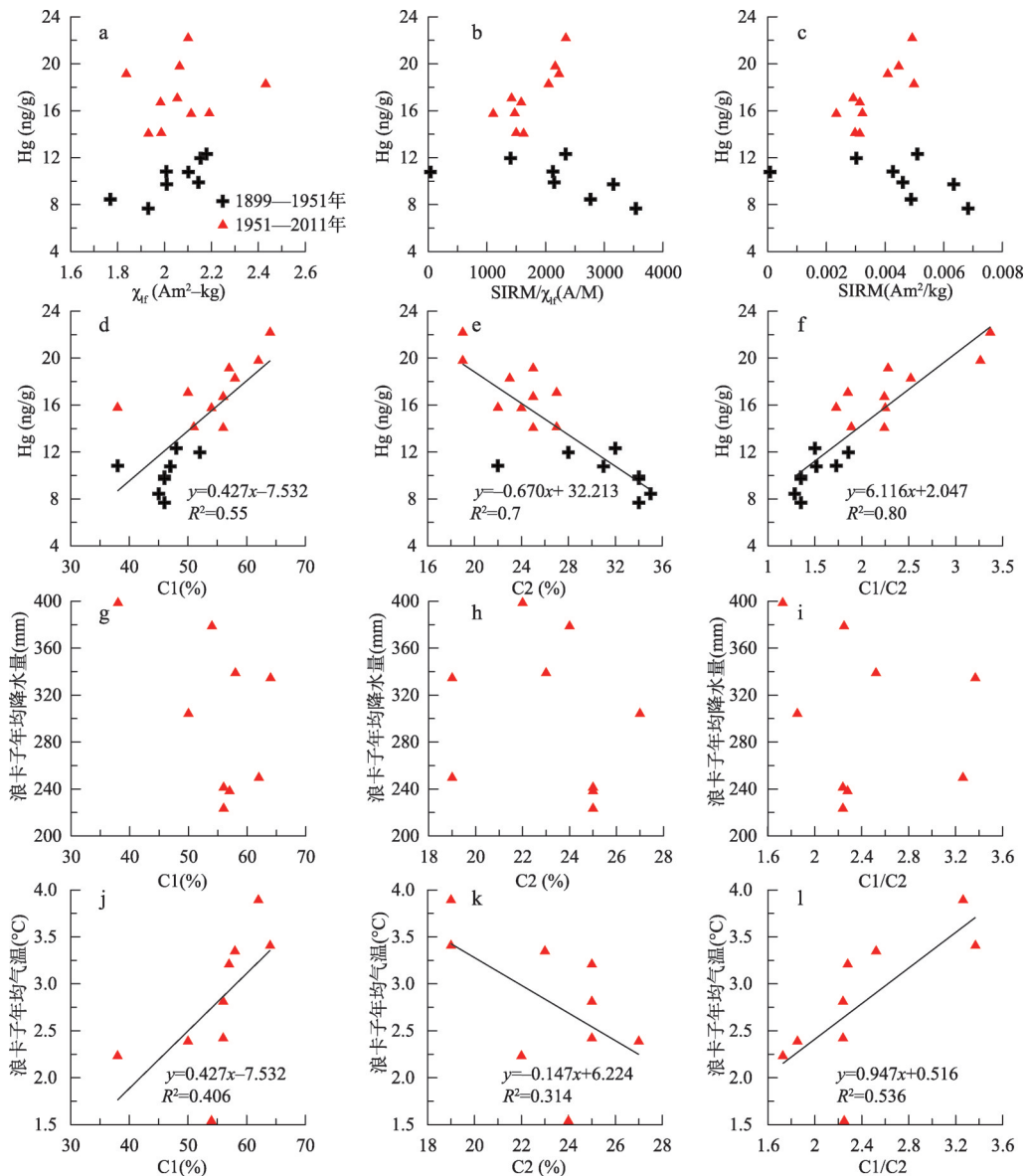
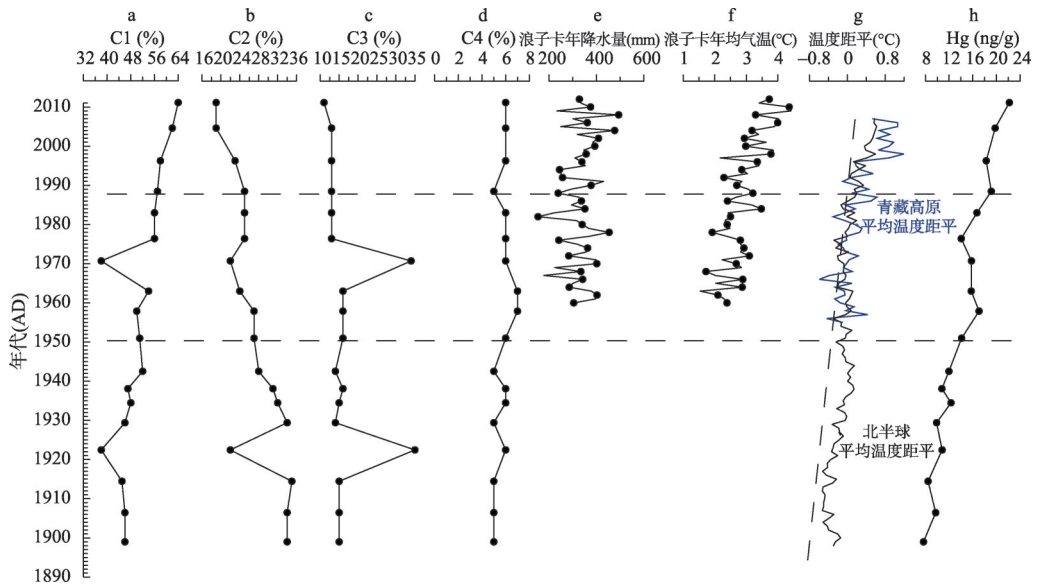


图6 枪勇错磁性矿物组分变化与Hg含量及浪卡子降水和气温的相关性

Fig. 6 Correlations between the variations of magnetic component and Hg content of Qiangyong Co Lake and environmental indexes (annual precipitation and average temperature) of Nargaze station

响。兼之，样品中磁性矿物的组分在1899—2011年没有发生变化，但不同组分的比例却发生显著变化，这可能对 χ_{ir} 和SIRM产生不同的影响，这与白洋淀沉积物的磁性矿物以工业污染产生铁氧化物为主的情况不同。因此，在枪勇错沉积物中 χ_{ir} 和SIRM不能简单地用于Hg的替代性指标。

枪勇错中C3和C4组分在1899—2011年的比例几乎没有变化，因此与Hg含量的变化无关。除个别层位外，C1和C2组分的比例与Hg含量分别呈现显著的正相关关系和负相关关系（图6d~6f、图7a、图7h）。前人研究表明重金属与磁性矿物具有正相关关系的机制可能为：① 高温或燃烧工业过程同时产生重金属污染物和磁性矿物^[52-53]；② 磁性矿物



注: Hg 含量变化及年代数据来自文献[12];青藏高原和北半球平均温度距平数据来自文献[16]。

图7 枪勇错磁性矿物不同组分的占比变化(a~d)与浪卡子气象站降水(e)、气温(f)、青藏高原平均气温变化、北半球平均温度变化(g)和Hg含量的变化趋势

Fig. 7 The variations of different magnetic components of Qiangyong Co Lake (a~d), annual precipitation (e) and average temperature (f) from Nargaze station, temperature anomaly of the Tibetan Plateau and the Northern Hemisphere (g), and Hg content (h)

具有较大的表面积可以吸附Pb等重金属污染物,并经历相同的搬运和沉降过程^[54-55]。人类工业产生的磁性矿物主要是颗粒较粗的磁性矿物(磁铁矿、赤铁矿、磁黄铁矿)^[27],枪勇错沉积物的磁性矿物接近于细颗粒的单畴形态,与之不符。此外,人类活动产生的磁性矿物经粉尘和气溶胶向外扩散,随距离增大,影响逐渐减弱。枪勇错地处工业欠发达的青藏高原,远离污染源,其磁性矿物的组成1899—2011年间并未发生显著变化,仅为中矫顽力矿物(赤铁矿)占比增多和高矫顽力矿物相应减少,因此排除人类污染是枪勇错沉积物的磁性矿物的主要来源。Hg可以通过干、湿沉降进入到湖泊中,而磁性矿物也主要通过地表径流、降水和粉尘进入到湖泊。因此,C1占比与Hg含量的正相关关系最可能原因是C1具有较大的表面积可以吸附Hg,并经历了相同的运移过程,而C2组分并未吸附Hg,其比例随C1不断增多而相应减少,因此导致C2与Hg呈现负相关关系,C1和C2的比值(C1/C2)与Hg含量呈现出更加显著的线性关系。

枪勇错的湖水补给以冰川融水为主,因此,沉积物主要由冰川融水径流搬运入湖。其中,C1占比自1899年始最大,因此冰川融水所携带或搬运的磁性矿物是C1的主要来源。距枪勇错15 km左右的浪卡子气象站1951—2011年与青藏高原气温均呈现显著增温趋势,导致冰川融水量增大,枪勇错沉积物中C1含量随之增多,这从枪勇错沉积物中C1组分占比与1951—2011年温度变化具有较高的相关性(图6j~6l、图7f~7h)得到印证。而冰川是Hg的临时储存器^[56],当冰雪融化时,富集在冰川的Hg被释放出。最新研究表明:青藏高原冰尘(消融季冰川表面聚集的大量深颜色粉尘物质)具有较强的Hg富集能力,是Hg二次释放不可忽视的源^[11]。而冰尘中亦被证实含有铁氧化物,如赤铁矿和针铁矿^[57]。在这一系列的Hg富集或释放中被磁性矿物所吸附,最终随融水一起进入到枪勇错。高原温度升高还可能导致局部环流的不稳定性,有利于强对流的沙尘暴等极端天

气发生, 磁性矿物和Hg可能通过干沉降进入枪勇错, 但高原上已有数据表明^[58]: 沙尘演化趋势具有很好的一致性, 即20世纪70—90年代沙尘次数较多, 而在之前和之后则较少。这种趋势与C1组分和Hg含量不断增多的趋势不一致, 因此, 与沙尘活动有关的干沉降不是C1组分进入枪勇错的主要途径。此外, 季风降水会携带Hg进入青藏高原, 而其浓度具有随南亚经济的增速而增大的特点^[59], 这可能是枪勇错沉积物中部分Hg的来源之一, 但考虑到降水中不溶性颗粒物较少, 且距枪勇错15 km左右的浪卡子气象站观测数据表明: 1951—2011年降水呈波动性变化, 无明显的增多或减少趋势。C1与浪卡子气象站观测的年降水量变化无明显的相关关系(图6g~6i、图7e、图7h), 因此, 排除磁性矿物C1主要来源于降水的可能性。

6 结论

枪勇错沉积物在1899—2011年期间的矿物组成没有发生变化, 均由4类组分构成: C1 ($B_{1/2}$: 112 mT)、C2 ($B_{1/2}$: 186.2~330 mT)、C3 ($B_{1/2}$: 36.3 mT) 和C4 ($B_{1/2}$: 6.3 mT)。综合岩石磁学各项参数可得: C1为细颗粒的赤铁矿, C2为针铁矿, C3和C4为磁铁矿。但这四类组分的比例在研究期间存在不同的变化趋势: C3和C4占比基本保持稳定, C1占比不断增大, C2组分相应不断减小。这4类组分的复杂变化使得 χ_{ir} 和SIRM与Hg含量呈现出不同且复杂的相关关系, 不能用作Hg含量的替代性指标。这表明在青藏高原南部湖泊利用环境磁学进行重金属污染研究时, 需要以详细的岩石磁学分析为基础, 不能简单将 χ_{ir} 和SIRM用作重金属物质的代用性指标。而C1组分和Hg含量存在良好的正相关关系, 可以指示枪勇错沉积物中Hg含量的变化。其可能的机制为: 1899—2011年, 枪勇错的主要补给冰川因高原温度不断升高而融化加速, 原来被冰川封存的Hg或冰尘中Hg重新释放, 在这一系列过程中, 磁性矿物(赤铁矿)因表面积大而富集Hg, 最终随融水进入到枪勇错。本研究表明环境磁学可以在青藏高原南部湖泊中开展重金属等污染研究, 并可为追踪青藏高原南部湖泊中Hg的来源提供新的研究方法。

值得注意的是, 上述相关性仅建立在枪勇错一个湖泊的研究中, 未来需要对青藏高原南部的其他湖泊(如然乌错)开展对比研究进行验证。另外, 要完全厘清磁性矿物和Hg进入到湖泊的过程, 未来还需要对枪勇冰川的冰尘、冰川融水、径流补给区的表土、枪勇错的降水、以及粉尘进行环境磁学和Hg含量的分析。

参考文献(References)

- [1] Zheng Du, Yao Tandong. Uplifting of Tibetan Plateau with its Environmental Effects. Beijing: Science Press, 2004. [郑度, 姚檀栋. 青藏高原隆升与环境效应. 北京: 科学出版社, 2004.]
- [2] Yin Xiufeng, de Foy Benjamin, Wu Kunpeng, et al. Gaseous and particulate pollutants in Lhasa, Tibet during 2013-2017: Spatial variability, temporal variations and implications. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 68-77.
- [3] Yao Tandong, Piao Shilong, Shen Miaogen, et al. Chained impacts on modern environment of interaction between Westerlies and Indian Monsoon on Tibetan Plateau. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2017, 32(9): 976-984. [姚檀栋, 朴世龙, 沈妙根, 等. 印度季风与西风相互作用在现代青藏高原产生连锁式环境效应. *中国科学院院刊*, 2017, 32(9): 976-984.]
- [4] Zhu L P, Lü X M, Wang J, et al. Climate change on the Tibetan Plateau in response to shifting atmospheric circulation since the LGM. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 13318. Doi: 10.1038/srep13318.
- [5] Guo Chao, Meng Hongwei, Ma Yuzhen, et al. Environmental variations recorded by chemical element in the sediments of Lake Yamzhog Yumco on the southern Tibetan Plateau over the past 2000 years. *Acta Geographica Sinica*, 2019, 74(7): 1345-1362. [郭超, 蒙红卫, 马玉贞, 等. 藏南羊卓雍错沉积物元素地球化学记录的过去2000年环境变化. *地理*

- 学报, 2019, 74(7): 1345-1362.]
- [6] Li Chaoliu, Kang Shichang, Cong Zhiyuan. Elemental composition of aerosols collected in the glacier area on Nyainqêntanglha Range, Tibetan Plateau, during summer monsoon season. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(24): 3436-3442.
- [7] Cong Zhiyuan, Kang Shichang, Zheng Wei, et al. Modern process and historical reconstruction of Pb and Hg in remote areas: A critical review. *Acta Geographica Sinica*, 2010, 65(3): 351-360. [丛志远, 康世昌, 郑伟, 等. 偏远地区铅和汞的现代过程与历史记录研究综述. *地理学报*, 2010, 65(3): 351-360.]
- [8] Kang S C, Zhang Q G, Qian Y, et al. Linking atmospheric pollution to cryospheric change in the Third Pole region: Current progress and future prospects. *National Science Review*, 2019, 6(4): 796-809.
- [9] Wang X, Ren J, Gong P, et al. Spatial distribution of the persistent organic pollutants across the Tibetan Plateau and its linkage with the climate systems: A 5-year air monitoring study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(11): 6901-6911.
- [10] Zhang Weiling, Zhang Gan, Qi Shihua, et al. A preliminary study of organochlorine pesticides in water and sediments from two Tibetan lakes. *Geochimica*, 2003, 32(4): 363-367. [张伟玲, 张干, 祁士华, 等. 西藏错鄂湖和羊卓雍湖水体及沉积物中有机氯农药的初步研究. *地球化学*, 2003, 32(4): 363-367.]
- [11] Huang J, Kang S, Ma M, et al. Accumulation of atmospheric mercury in glacier cryoconite over western China. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 6632-6639.
- [12] Yang H D, Battarbee R W, Turner S D, et al. Historical reconstruction of mercury pollution across the Tibetan Plateau using lake sediments. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 2918-2924.
- [13] Kang S C, Huang J, Wang F Y, et al. Atmospheric mercury depositional chronology reconstructed from lake sediments and ice core in the Himalayas and Tibetan Plateau. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 2859-2869.
- [14] Guo Bixi, Liu Yongqin, Zhang Fan, et al. Characteristics and risk assessment of heavy metals in core sediments from lakes of Tibet. *Environmental Science*, 2016, 37(2): 490-498. [郭泌汐, 刘勇勤, 张凡, 等. 西藏湖泊沉积物重金属元素特征及生态风险评估. *环境科学*, 2016, 37(2): 490-498.]
- [15] Xie Ting, Zhang Shujuan, Yang Ruiqiang. Contamination levels and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils and grasses from lake catchments in the Tibetan Plateau. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2680-2690. [谢婷, 张淑娟, 杨瑞强. 青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析. *环境科学*, 2014, 35(7): 2680-2690.]
- [16] Wan X, Kang S C, Li Q L, et al. Organic molecular tracers in the atmospheric aerosols from Lumbini, Nepal, in the northern Indo-Gangetic Plain: Influence of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17: 8867-8885
- [17] Xu B, Cao J, Hansen J, et al. Black soot and the survival of Tibetan glaciers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(52): 22114-22118.
- [18] Wang Mo, Xu Baiqing, Kaspari Susan, et al. Variation of black carbon from a Muztagata ice core during 1868-2000 and its biomass contribution. *Atmospheric Environment*, 2015, 115: 79-88.
- [19] Li C, Bosch C, Kang S, et al. Sources of black carbon to the Himalayan-Tibetan Plateau glaciers. *Nature Communications*, 2016, 7: 12574. Doi: 10.1038/nomms12574.
- [20] Chen P F, Kang S C, Li C L, et al. Carbonaceous aerosol characteristics on the Third Pole: A primary study based on the Atmospheric Pollution and Cryospheric Change (APCC) network. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 49-60.
- [21] Wu G M, Wan X, Gao S P, et al. Humic-like substances (HULIS) in aerosols of Central Tibetan Plateau (Nam Co, 4730 m asl): Abundance, light absorption properties, and sources. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 7203-7211.
- [22] Lv Jianshu, Zhang Zulu, Liu Yang, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City. *Acta Geographica Sinica*, 2012, 67(7): 971-984. [吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价. *地理学报*, 2012, 67(7): 971-984.]
- [23] Mamattursun Eziz, Ajigul Mamut, Anwar Mohammad, et al. Assessment of heavy metal pollution and its potential ecological risks of farmland soils of oasis in Bostan Lake basin. *Acta Geographica Sinica*, 2017, 72(9): 1680-1694. [麦提吐尔逊·艾则孜, 艾吉古丽·马木提, 艾尼瓦尔·买买提, 等. 博斯腾湖流域绿洲农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价. *地理学报*, 2017, 72(9): 1680-1694.]
- [24] Zhang F, Yan X D, Zeng C, et al. Influence of traffic activity on heavy metal concentrations of roadside farmland soil in mountainous areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2012, 9(5): 1715-1731.
- [25] Sun Xi, Liu Heman, Zhou Tong, et al. Preliminary study on soil fertility and heavy metal concentrations of croplands in

- Nyingchi valley of Tibet. *Soils*, 2016, 48(1): 131-138. [孙曦, 刘合满, 周通, 等. 林芝河谷地区典型农田土壤主要性质及重金属状况初探. *土壤*, 2016, 48(1): 131-138.]
- [26] Xiao Cunde, Qin Dahe, Yao Tandong, et al. The global pollution revealed by Pb, Cd in the surface snow of Antarctic, Arctic and Qinghai-Xizang Plateau. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(23): 2558-2663. [效存德, 秦大河, 姚檀栋, 等. 南、北极和青藏高原现代降水中 Pb, Cd 反映的全球大气污染. *科学通报*, 1999, 44(23): 2558-2663.]
- [27] Zhang Chunxia, Huang Baochun, Liu Qingsong. Magnetic properties of different pollution receptors around steel plants and their environmental significance. *Chinese Journal of Geophysics*, 2009, 52(11): 2826-2839. [张春霞, 黄宝春, 刘青松. 钢铁厂周围不同污染介质的磁学性质及环境意义. *地球物理学报*, 2009, 52(11): 2826-2839.]
- [28] Liu Zhendong, Liu Qingsheng, Wan Hansheng, et al. Relationship between magnetic properties and heavy metals of sediments in Donghu Lake, Wuhan, China. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2006, 31(2): 266-272. [刘振东, 刘庆生, 汪汉胜, 等. 武汉市东湖沉积物的磁性特征与重金属含量之间的关系. *地球科学—中国地质大学学报*, 2006, 31(2): 266-272.]
- [29] Zhang Chunxia, Huang Baochun, Luo Rensong, et al. Magnetic properties of tree ring samples close to a smelting factory and their environmental significance. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(6): 1092-1104. [张春霞, 黄宝春, 骆仁松, 等. 钢铁厂附近树木年轮的磁学性质及其环境意义. *第四纪研究*, 2007, 27(6): 1092-1104.]
- [30] Li Peng, Qiang Xiaoke, Tang Yanrong, et al. Magnetic susceptibility of the dust of street in Xi'an and the implication on pollution. *China Environmental Science*, 2010, 30(3): 309-314. [李鹏, 强小科, 唐艳荣, 等. 西安市街道灰尘磁化率特征及其污染指示意义. *中国环境科学*, 2010, 30(3): 309-314.]
- [31] Wang X P, Yang H, Gong P, et al. One century sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 3065-3070.
- [32] Li Jiule, Xu Baiqing, Lin Shubiao, et al. Glacier and climate changes over the past millennium recorded by proglacial sediment sequence from Qiangyong Lake, Southern Tibetan Plateau. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2011, 33(4): 402-411. [李久乐, 徐柏青, 林树标, 等. 青藏高原南部枪勇错冰前湖泊沉积记录的近千年来冰川与气候变化. *地球科学与环境学报*, 2011, 33(4): 402-411.]
- [33] Liu Q, Roberts A P, Larrasoana J C, et al. Environmental magnetism: Principles and applications. *Reviews of Geophysics*, 2012, 50(4): RG4002. Doi: 10.1029/2012RG000393.
- [34] Ao Hong, Deng Chenglong. Review in the identification of magnetic minerals. *Progress in Geophysics*, 2007, 22(2): 432-442. [敖红, 邓成龙. 磁性矿物的磁学鉴别方法回顾. *地球物理学进展*, 2007, 22(2): 432-442.]
- [35] Duan Zongqi, Gao Xing, Liu Qingsong. Anhyseretic remanent magnetization (ARM) and its application to geoscience. *Progress in Geophysics*, 2012, 27(5): 1929-1938. [段宗奇, 高星, 刘青松. 非磁滞剩磁(ARM)及其在地质学中的应用. *地球物理学进展*, 2012, 27(5): 1929-1938.]
- [36] Day R, Fuller M, Schmidt VA. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grainsize and compositional dependence. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1977, 13(4): 260-267.
- [37] Dunlop D J. Theory and application of the Day plot (M_r/M_s versus H_r/H_c) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(B3): EPM1-EPM4-22. Doi: 10.1029/2001JB000486.
- [38] Dunlop D J. Theory and application of the Day plot (M_r/M_s versus H_r/H_c) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(B3): EPM1-EPM5-15. Doi: 10.1029/2001JB000487.
- [39] Chen Xi, Zhang Weiguo, Yu Lizhong. The dependence of magnetic parameters on the mixing proportion of hematite and magnetite. *Progress in Geophysics*, 2009, 24(1): 82-88. [陈曦, 张卫国, 俞立中. 赤铁矿与磁铁矿混合比例对磁性参数的影响. *地球物理学进展*, 2009, 24(1): 82-88.]
- [40] Kruiver P P, Dekkers M J, Heslop D. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetization. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 189(3/4): 269-276.
- [41] Heslop D, Dekkers M J, Kruiver P P, et al. Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm. *Geophysical Journal International*, 2002, 148(1): 58-64.
- [42] Deng Chenglong, Zhu Rixiang, Yuan Baoyin. Rock magnetism of the Holocene eolian in the loess Plateau: Evidence for pedogenesis. 2002, 11(2): 37-45. [邓成龙, 朱日祥, 袁宝印. 黄土全新世风成沉积的岩石磁学性质及其古气候意义. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 11(2): 37-45.]
- [43] Jackson M, Carter-Stiglitz B, Egli R, et al. Characterizing the superparamagnetic grain distribution $f(V, H_k)$ by thermal fluctuation tomography. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2006, 111, B12S07. Doi: 10.1029/2006jb004514.
- [44] Verwey E J. Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperature. *Nature*, 1939, 144: 327-328.

- [45] Kosterov A. Low-temperature magnetization and AC susceptibility of magnetite: Effect of thermomagnetic history. *Geophysical Journal International*, 2003, 154: 58-71.
- [46] Muxworthy A R, McClelland E. Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective. *Geophysical Journal International*, 2000, 140: 101-114.
- [47] Torrent J, Barrón V. Diffuse reflectance spectroscopy//Ulery A L, Drees R. *Methods of Soil Analysis Part 5: Mineralogical Methods*. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc. 2008: 367-387.
- [48] Torrent J, Barrón V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides//Somasundaran P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. New York: Marcel Dekker Inc, 2002: 1438-1446.
- [49] Jiang Zhaoxia, Liu Qingsong. Quantification of hematite and its climatic significances. *Quaternary Sciences*, 2016, 36 (3): 676-689. [姜兆霞, 刘青松. 赤铁矿的定量化及其气候意义. *第四纪研究*, 2016, 36(3): 676-689.]
- [50] Hu P, Liu Q, José Torrent, et al. Characterizing and quantifying iron oxides in Chinese loess/paleosols: Implications for pedogenesis. *Earth & Planetary Science Letters*, 2013, 369-370(3): 271-283.
- [51] Guo Wei, Huo Shouliang, Ding Wenjuan. Historical record of human impact in a lake of northern China: Magnetic susceptibility, nutrients, heavy metals and OCPs. *Ecological Indicators*, 2015, 57: 74-81.
- [52] Hanesch M, Scholger R, Rey D. Mapping dust distribution around an industrial site by measuring magnetic parameters of tree leaves. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(36): 5125-5133.
- [53] Hu Shouyun, Duan Xuemei, Shen Mingjie, et al. Magnetic response to atmospheric heavy metal pollution recorded by dust-loaded leaves in Shougang industrial area, western Beijing. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(10): 1555-1564.
- [54] Gautam P, Blaha U, Appel E. Magnetic susceptibility of dust-loaded leaves as a proxy of traffic-related heavy metal pollution in Kathmandu city, Nepal. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(12): 2201-2211.
- [55] Spiteri C, Kalinski V, Rösler W, et al. Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: Correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils. *Environmental Geology*, 2005, 49(1): 1-9.
- [56] Zhang Q, Huang J, Wang F, et al. Mercury distribution and deposition in glacier snow over western China. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5404-5413.
- [57] Cong Z, Gao S, Zhao W, et al. Iron oxides in the cryoconite of glaciers on the Tibetan Plateau: Abundance, speciation and implications. *Cryosphere Discussions*, 2018, 12: 3177-3186.
- [58] Duan Zongqi, Gao Xing, Liu Qingsong, et al. Magnetic characteristics of insoluble microparticles in ice core (Nojingkangsang) from the southern Tibetan Plateau and its environmental significance. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(11): 1635-1642.
- [59] Huang Jie, Kang Shichang, Zhang Qiangong, et al. Characterizations of wet mercury deposition on a remote high-elevation site in the southeastern Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 518-526.

Magnetic characteristics of Qiangyong Co Lake sediments, southern Tibetan Plateau and its environmental significance during 1899-2011

GAO Xing¹, KANG Shichang², LIU Qingsong³, CHEN Pengfei², DUAN Zongqi^{1,4}

(1. State Key Laboratory of Resources and Environmental Information System, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China; 2. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Institute of Eco-Environment and Resources, CAS, Lanzhou 730000, China; 3. Department of Marine Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 4. The Geographical Society of China, Beijing 100101, China)

Abstract: Far from major zones of human pollution, the widely developed lakes on the Tibetan Plateau are ideal regions to evaluate global and regional impacts caused by human activities. Based on the reliable dating, they can provide historical records of human pollution. Heavy metal is one of the most harmful pollutants, and is harmful to biological environment and people's health due to its degradation-resistancy. Environmental magnetism characterized by its sensitivity, facility and non-destructiveness, has been applied widely in estimating increased heavy metal pollution in different environmental systems. However, there lacks the relevant research in lake sediments on the Tibetan Plateau. Thus, we conducted a systematic environmental magnetic investigation of lake sediments in the Qiangyong Co Lake, southern Tibetan Plateau to explore the relevance between magnetic minerals and heavy metal (Hg). Results indicate that magnetic mineral species constituted by four different components (C1, C2, C3, C4) remain stable during 1899-2011 AD, but the component C1 (hematite) increased continuously with the corresponding decrease of component C2 (goethite). In contrast, components C3 and C4 (magnetite) have no significant changes. The correlation between SIRM and Hg differs from that between χ_{ir} and Hg, probably because SIRM and χ_{ir} are affected by different factors of complex magnetic mineral species (four different components). But the component C1 is correlated well with both Hg content and climate warming of the Tibetan Plateau. This indicates that Qiangyong glacier (the main recharge source of Qiangyong Co Lake) melt faster upon the Tibetan Plateau warming, and the accumulated Hg in glacier and cryoconite were released again. During the processes, C1 (hematite) with large specific surface area absorbs Hg, and is transported to the Qiangyong Co Lake. This research indicates that the magnetic properties of the Qiangyong Co Lake are excellent environmental proxies, which can provide a new method to study the process of Hg deposition in lakes on the southern Tibetan Plateau.

Keywords: southern Tibetan Plateau; Qiangyong Co Lake; lake sediments; environmental magnetism; environmental changes