

年轮化学示踪技术及在重现矿区重金属污染历史中的应用

雷 梅¹, 郭立新², 张山岭³

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 邯郸市四中, 邯郸 056001;

3. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

摘 要:矿区自然分布的树木从环境中吸收重金属元素,并在形成层发育过程中将重金属元素储存在年轮中,通过分析年轮中重金属元素含量的变化特征,可以半定量判定不同污染途径对年轮中重金属元素的贡献率,进而重现矿区环境变迁历史。本文综述了国内外年轮化学在环境污染分析中的应用案例,针对影响年轮化学分析精度的各种环境因素,结合矿区污染特征,探讨了如何提高年轮化学在矿区大气污染和土壤污染研究中的分析精度。随着年轮中重金属元素分析手段的不断改进,年轮化学将在矿区污染监测方面发挥越来越重要的作用。

关 键 词:微量元素;大气沉降;生物示踪;同步辐射;区域环境质量

1 引言

金属矿区的污染主要源自矿区较高的背景值、开采和冶炼,其中开采和冶炼活动扩大了重金属的污染范围和程度,严重影响着矿区周边环境质量和人体健康。重现矿区重金属污染历史是分析污染扩散的重要环节,可为重金属风险控制提供决策依据。矿区土壤、沉积物和树木是重金属的宿体,记录着矿区环境演化信息,可用来解析重金属输入量的变化历史,揭示环境中污染物含量变化原因。对环境影响较大的矿业开采活动一般发生在近200年以内,鉴于土层的形成速度较慢,且表层土壤易于受到扰动,同时表层土壤中的重金属易于随土壤溶液向剖面下层迁移,因此土壤剖面中重金属的垂直变化特征难以用于记录矿区重金属的污染历史。重金属进入矿区周边的河流或者湖泊沉积物中后不受扰动,使得沉积物成为理想的污染历史记载介质,然而重现污染历史的沉积物样品必须在湖泊^[1-2]、水库^[3]、河口^[4-5]等近似稳定的深水区采集,通常取样难度较大。另一方面矿区河流受河水动力剥蚀和河道地形限制,难以在河道中形成长期、连续的沉积,因此应用沉积物也具有较大的局限性。

矿区自然分布的树木长期接受矿区污染物的

输入,将重金属吸收量的年度变化特征记录在树木年轮中。树木年轮化学示踪技术是以植物生理学为基础,以年轮生长特性为依据,从年轮化学组份变化特征中获取环境变迁历史资料,最终恢复环境变迁过程。借助树木年轮化学中重金属组份的变化特征,亦可重现较大尺度的矿区区域环境重金属污染历史,但在应用过程中,影响判定结果准确性的因素较多。基于过去几十年树木年轮化学在矿区和非矿区的应用案例,本文分析了树木年轮应用于矿区重金属污染历史示踪方面的可行性,并对提高判定精度的方法进行了探讨。

2 年轮化学在重现重金属污染历史方面的应用

利用树木年轮推测过去的环境变迁是20世纪发展起来的一种独特的学科。温带地区树木年轮清晰,可以作为断年手段,也是利用树木年轮重现污染历史的前提。树木年轮以其定年精确、连续性强和分辨率高的优势在重现环境变化研究中受到越来越广泛的重视。目前,世界上的年轮研究工作正迅速发展,年轮示踪手段已经被广泛应用,除涉及气候变化、断年以外,也推广应用于环境污染、森

收稿日期:2010-01; 修订日期:2010-07.

基金项目:国家科技支撑项目(2006BAC09B04);国家自然科学基金广东联合项目(U0833004);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q02-02)。

通讯作者:雷梅,女,博士,副研究员,研究领域为区域环境污染与风险评估。E-mail: leim@igsnr.ac.cn

林灾害、冰川进退、水文、医疗、地震、火山爆发、泥石流等领域,用以了解它们在过去发生的频次、范围和量级。

土壤、大气和水等地表环境介质的污染,可引起植物生长受到影响,同时导致树轮之间元素含量差异,树木年轮可以反映出环境污染过程中植物生长的元素含量变化、衰退或死亡。年轮示踪的必要条件是树木吸收的重金属元素一旦分配在年轮中,就不再发生明显的迁移,并且邻近的年轮在生长过程中也表现出相同的径向分布特征。树木生长过程中生理活动需要的16种大量元素和微量元素,甚至植物非必须的重金属元素,都可以通过植物根部吸收、树皮渗透或叶部吸收,进入植物体内,经过形成层迁移后进入最新的年轮。关于树木年轮的结构和重金属元素进入树轮的途径和迁移特征,已有相关综述^[6]。

Lepp等首次将树木年轮化学应用于重现环境中痕量金属的变化历史^[7],通过树木年轮反映出空气污染对植物生长的抑制,甚至植物死亡。一些研究成功证实了环境污染与树木年轮中重金属的相关性,例如:利用松树年轮中的化学组成重现美国Spokane河水中Ag、Co、Cr、Fe、Hg、Rb、Zn等元素浓度变化历史^[8],利用橡树年轮重现美国Virginia的Chickahominy河水痕量元素含量变化特征^[9],地下水中的元素含量变化特征也可以利用树木年轮重现^[10]。研究河流重金属浓度变化历史时,河流沉积物也可以作为一种有效的佐证手段。

在大气污染研究方面,从年轮中找出偏离正常生长的状态可以了解到污染开始和结束的年代,以及污染的范围和危害程度。利用无花果年轮16年间Cu和Cd含量的变化特征有力证实了冶炼厂安装烟囱过滤器之后对大气环境的改善^[11]。虽然大气污染可以通过树皮中的重金属含量反映出来,但对较长历史的污染过程,木质部中重金属含量变化特征更能说明问题,因为树木每年生长受环境污染的影响可通过木质部的生长量和污染物含量而得到证实^[12]。树木年轮在重现大气污染历史时,对于通过可通过大气扩散的重金属元素示踪效果较好。

对于土壤污染,除研究较多的Pb、Cd之外,影响土壤酸化的元素(如Al等)和主要通过根部吸收的植物必需营养元素均可以应用到土壤污染历史重现中。加拿大东部和美国东北部1940-1999年之间土壤贫瘠过程和土壤酸化过程通过美国山毛榉

(*Fagus grandifolia* Ehrh)、糖枫(*Acer saccharum* Marsh.)和红枫(*A. rubrum* L.)年轮中的Ca、K、Mg、Mn和Al等元素含量得以证实^[12]。利用美国黄松(*Pinus ponderosa*)的年轮化学甚至可以揭示出长达350年的环境变迁过程^[13]。

对于矿区周边的环境而言,年轮可以综合反映大气、土壤和水中的重金属含量变迁历史,例如年轮化学再现了美国Alabama某些地区1975-1995年Pb元素显著升高的历史^[14],英国Darley Dale冶炼厂周边长白松(*P. sylvestris* L.)年轮中Pb含量揭示了大气污染比土壤污染对树木中重金属含量的影响更大^[15]。这些研究表明树木年轮在监测矿区环境污染方面具有良好的发展前景。

树干形成层的生长受到树种本身和外界环境的共同影响,因此年轮化学手段的验证效果关键取决于树种的选择和监测元素的种类。表1列举了中国开展的一些年轮化学技术的应用案例。

用于监测的元素种类很重要,理想的元素首先必须能够被树木吸收,在年轮之间的径向迁移较小,且对环境中该元素含量的变化比较敏感。目前报道较多的元素为Pb。不同元素在年轮中的径向迁移能力差异较大,例如在黑云杉(*Picea mariana* Mill. B.S.P.)中Mg易于发生径向迁移,Ca、Sr、Ba、Zn、Co、Cr和Mn的径向迁移能力相对Mg较弱,而Al、Pb、Fe和Cd几乎不发生径向迁移^[23]。

3 矿区重金属污染特征

矿区土壤和大气重金属含量较高,且变化幅度较大,例如中国湖南柿竹园矿区土壤中As、Cd、Cu、Pb和Zn的含量最大浓度和最小浓度分别相差85倍、79倍、137倍、256倍和193倍^[24]。矿区环境中重金属这种较大的空间变异性,使得年轮分析的采样点需要慎重选择。一般而言,土壤中的重金属浓度与冶炼厂距离成反比,线性递减^[14],因此年轮样品必须距离污染源较近、年轮化学特征受到采冶污染影响。通常,在验证矿业开采对环境的影响研究中,洁净地区的对照样点也必不可少,通过比对矿业开采之前和采冶之后同一种树木年轮化学的变化特征,可以重现矿区的污染历史,甚至可以半定量判定污染来源。遗憾的是,由于矿业活动对生态环境的破坏,中国矿区植被中树木较少,但在欧美一些地区,矿区周边仍然保留着几百年树龄的森

表 1 年轮化学技术在我国环境监测中的应用案例

Tab. 1 Application cases of dendrochemistry for monitoring environmental pollution in China			
树种	指标	主要结论	文献来源
油松	S、Fe、Mn、Pb、Ni 等元素含量	20 世纪 80 年代-90 年代, 承德避暑山庄油松年轮内 S 含量比本世纪初高出十倍, Fe、Mn、Pb、Ni 也有不同程度的升高, 并认为这一历史过程主要与城市化过程尤其是最近 50 年来工业化的出现和加剧有密切联系	[16]
油松	树轮宽度, Pb、Al、Ti、Zn、V、Cr 和 Cu 等元素含量	年轮宽度和年轮微量元素含量与城市的工业发展均有显著相关性, 污染越严重, 污染因素的主要作用越强, 自然环境因子的作用越弱。	[17]
雪松 Cedrus deodara (Roxb.) G. Don	Li、Al、P、K、Mn、Co、Cu、Zn、Cd、Ba 和 Pb 等 11 种化学元素含量	雪松年轮与其根部当年土壤中化学元素含量满足对数线性相关模式。根据年轮元素含量可以重现过去根土中元素含量的逐年演变的年份序列。利用年轮中元素最低含量可估算该地黄棕壤的土壤元素背景值。	[18]
油松	S、Pb、Cu、Ti、Ni、Mn、Cr、Fe、As、Sr 等 10 种元素含量	利用树轮中元素含量变化恢复了北京市近两百年来燃煤、燃油及扬尘等大气污染的历史	[19]
油松 Pinus tabulaeformis Carr.	Cr、Mn、Hg、Zn、Pb、Cd 和类金属 As 以及 P 等 8 种元素含量	年轮中 8 种元素的含量随着年代的推移总体呈现上升的趋势, 与该钢铁厂生产历史相一致, 表明西安市东郊某废弃钢铁厂引起的污染状况日益加重: Mn、Zn、As 等元素均存在着 3 年的横向迁移趋势, Pb、P 存在 2 年的迁移趋势, Hg、Cd 有 1 年的迁移, 而 Cr 几乎不迁移, 其中 Zn、Cd、P 等元素在油松中的迁移趋势与西安市西部某地区椿树和桐树中的迁移趋势表现一致。合肥市市区中的臭椿年轮中 Pb 的含量高于自然环境中黄山松中的 Pb 含量。年轮中 Pb 含量的波动可以反映城市环境 Pb 污染历史。	[20]
臭椿 Ailanthus altissima Swingle	Pb 含量	恢复了珠江三角洲恢复了研究地大气污染历史:1941-1970 年为大气相对清洁期;1971-1985 年为大气污染开始出现并持续增强期; 1986-2002 年为大气污染最严重期	[21]
马尾松 Masson pine (Pinus massoniana)	S 含量	恢复了珠江三角洲恢复了研究地大气污染历史:1941-1970 年为大气相对清洁期;1971-1985 年为大气污染开始出现并持续增强期; 1986-2002 年为大气污染最严重期	[22]

林,可为年轮化学研究提供充足的样本。

不同于交通和施肥等面源污染,矿区的污染属于点源污染。与面源污染相比,矿区局部地区环境中重金属含量较高,在年轮中的响应也比较明显,从而为年轮化学研究提供了便利。由于矿区污染在时间序列上突变较明显,因此年轮化学示踪矿区污染精度高于示踪城市等轻污染地区。然而,矿区重金属污染物可以通过大气、土壤和水等多种途径发生迁移,并进入年轮中,因此年轮中的重金属含量是一个综合指标,需要通过校正才能更加准确地判定不同途径污染的贡献。随着年轮化学分析手段的改进、形成层发育模型的优化和地统计学的应用,年轮化学应用于矿区大气污染和土壤污染分析逐渐发展出多学科的校正方法。

4 年轮化学重现矿区大气污染可行性

树木年轮除了能够反映全球气候变暖和干旱等环境变化之外,对火山喷发^[25]、金属冶炼和交通等引起的大气污染具有更敏感的反应。美国亚特兰大北美鹅掌楸 (*Liriodendron tulipifera*)、栎树 (*Quercus alba*) 和核桃树 (*Carya spp*) 等 3 种树种年轮中的 Pb 验证了 1932 年之后汽车交通发展加大了大气污染^[26]。该研究还发现,Pb 在栎树和核桃树中可能发生了年轮之间的迁移,这对年轮化学判定结

论的准确性产生了影响。导致污染物地区分异的成因多种多样,总体而言树木年轮反映点源污染比反映大区域尺度的低浓度长期污染更加敏感。由于矿区大气污染多以污染点源为中心,向下风向扩散,因此,对于重现矿区大气污染,年轮化学不失为一种较好的手段。

在区域性的大气污染研究中,树木的选点尤为重要,选点必须遵循以下原则:用于年轮化学分析的树木必须满足样本数量的统计学要求,能够代表多地点的污染状况;除了矿业采选造成的大气污染之外,年均温度的变化或者干旱等其他因素对树木年轮生长的干扰较小。因此,树木样点必须距离污染源较近,使污染成为影响年轮生长的主导因素,克服其他因素对年轮化学判定准确性的影响。

在空间尺度的研究中,统计学方法可以剔除污染之外其他因素的干扰。但是,目前大部分树木年轮化学应用案例很少用到统计学方法^[27]。Aznar 等人^[28]在应用年轮化学重现矿区周边 Pb 污染历史过程中,在不同风向上采集了 102 个年轮样品,代表了同一树种在不同坡向、不同排水速度和不同土壤类型中年轮中 Pb 的变化特征。利用树木年轮模拟过去几十年大气中 Pb 浓度变化研究中,为提高大气中 Pb 浓度与年轮中 Pb 含量定量关系的响应精度,可用时空变化模型 公式(1) 进行推导:

$$C_{(x,0,0)} = \frac{Q}{\pi\mu\sigma_y\sigma_z} e^{-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}}$$

(1)

式中: $C_{(x,0,0)}$ 表示在 x 样点处的地表大气中 Pb 的浓度 (g/cm^3); Q 表示冶炼厂 Pb 通过大气的释放速度 (g/s); u 表示 x 样点方向上平均风速 (m/s); H 表示烟囱高度 (m); σ_z 和 σ_y 分别表示在 z 方向和 y 方向上的标准误。

同位素示踪技术也被应用于树木年轮化学, 稳定同位素比值可以用于半定量研究年轮中重金属元素的来源。最近 Gavin 等利用小无花果树 (*A. pseudoplatanus*) 分析重现了 1892-2003 年之间的苏格兰东海岸大气 Pb 污染的历史, 并测定了 Pb 同位素 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值, 结果发现随着含 Pb 汽油的大量使用和 Pb 的采冶工业, 年轮中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值明显下降, Pb 开采和冶炼活动使年轮中比值分别降低至 1.17 和 1.14^[29]。英格兰西北地区的梧桐树 (*A. pseudoplatanus* L.) 年轮中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值在 20 世纪 30 年代工业污染之前一直表现出较高的比值, 平均为 1.17; 之后 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值持续下降, 在 1975-1985 年之间达到最低值 1.16。同位素比值方法也揭示了汽车燃油中的 Pb 污染对梧桐树中 Pb 的贡献率不足 20%^[30]。树干夹层中的 Pb 主要来自大气干沉降和湿沉降, 由于汽车燃油中比值 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值仅仅为 1.06~1.09, 冶炼厂烟尘中的比值更低, 约为 1.04, 致使英国 sheffield 地区分布的山毛榉 (*F. sylvatica* L.) 夹层中比值仅仅为 1.16~1.12, 显著低于树干年轮中的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值 1.18^[31]。

5 年轮化学重现矿区土壤污染可行性

树木年轮是一个综合指标, 既能够反映大气, 也能够反映土壤。树木生长的土壤环境发生的酸化、干旱和营养贫瘠等变化, 也可以通过树木年轮反映出来。冶炼厂周边欧亚槭 (*A. pseudoplatanus* L.) 中的微量元素既有源自冶炼厂的大气沉降, 也有部分源自土壤, 矿区土壤酸化致使土壤中微量元素更易被树木吸收^[32]。蛇纹岩发育的土壤中富含大量的 Ni、Co 和 Cr, 葡萄牙西北地区唯一一种自然分布的树种 *Q. ilex* 中这些微量元素在年轮中的含量变化也发生了年度变化特征, 但这种变化被认为源自树木生长的速度的影响, 生长较快的年份, 年轮中元素含量被稀释^[33]。利用冷杉 (*Abies religiosa*) 年轮推断墨西哥城自 1879 年以来大气污染状况时, 通过分析样本树木土壤中微量元素含量发现, 冷杉可以通过根部和树干两种途径吸收环境中的污染元

素, 通过土壤吸收的 Pb 和 Cd 主要集中在冷杉的心材中, 大气中的 Pb 和 Cd 通过树干进入冷杉之后主要集中在边材中^[34]。

美国 Rocky Mountains 一些废弃的矿点周边, 恩氏云杉 (*P. engelmannii*) 是优势树种, 通过分析恩氏云杉中微量重金属元素含量发现, 在开矿之前污染土壤上和洁净土壤上生长的树木中不同年轮的 Zn、Cu、Fe 和 Cd 等元素的含量及变化特征比较一致, 但自从开矿之后, 污染土壤上生长的云杉中这些元素的含量发生的明显的变化, 相对于这 4 种元素而言, 年轮中 Pb 和 Sr 的含量变化特征不明显, 不适于反映土壤中重金属含量的变化历史^[35]。

年轮示踪土壤重金属污染的前提是年轮中的重金属元素含量与土壤中的相应的元素含量呈现相关关系。然而, 加拿大 Southern Ontario 地区橡树年轮中的 Mn、Ba 和 Pb 的含量与土壤中的相应元素不存在相关关系, 却与土壤 pH 呈现负相关关系^[36], 说明土壤酸度对年轮中元素含量的影响高于土壤自身的元素含量。为提高年轮化学示踪矿区土壤污染中的分析精度, 年轮中稳定同位素和稀土元素可以发挥一定的校准功能^[37]。

利用年轮的稳定同位素示踪方法能够判定树木中微量重金属的来源, 进而半定量评判环境污染对森林生态系统的影响。通过分析糖枫 (*A. saccharum* Marsh.)、白蜡木 (*Fraxinus americana* L.) 和北美乔松 (*P. strobus* L.) 中 ^{207}Pb 和 ^{111}Cd 含量变化特征, 发现树木可通过树干吸收两种重金属元素, 但树干吸收对于森林生态系统中贡献较小, 尤其是对于 Cd 而言, 根系从污染土壤中吸收 Cd 是主导因素^[38]。稳定同位素比值也是一种土壤重金属进入年轮的示踪手段, 瑞典矿区土壤中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值较高, 一般在 1.35 以上, 酸性腐殖质层中该比值因受大气沉降的影响为 1.14~1.16, 而该地区生长的长白松 (*P. sylvestris* L.) 年轮中该比值为 1.18~1.20, 由此推断树木中约 10%~30% 的 Pb 来自根际周围土壤^[39]。

6 年轮化学分析手段的改进

年轮中微量元素的分析手段也在不断进步。早期研究通过人工选取各年轮中的树木材料分析其中元素含量, 到利用激光刻蚀 (Laser Ablation) 并直接采用 ICP-MS 分析微量元素在各年轮中含量^[23], 所需要的分析样品量越来越少, 对年轮宽度的要求

也越来越小。最近,同步辐射技术X射线荧光技术(Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence, SR XRF)也应用于年轮中的微量元素的分析,由于该技术光斑较小,当重金属元素含量较高时,分析精度可以达到 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$,针对年轮中较低的重金属含量,可以采用全反射X射线荧光技术(Total Reflection X-ray Fluorescence),光斑大小为 $2\text{ mm}\times 1\text{ mm}$,应用于巴西 *Caesalpinia peltophoroides* 年轮分析,可以实现2年的分析精度^[40]。应用SR XRF技术分析俄罗斯 Altai Moutains 地区树木年轮中元素含量的变化特征发现,Br、Zn和Cl的含量变化规律较为一致,与大气沉降规律类似,而K、Ca、Sr、Mn和Fe等元素的含量变化规律则完全不同,且主要集中在边材中^[41]。目前,SR XRF技术在年轮化学中的应用十分有限,并且树木对元素的选择性吸收影响着判定的准确性。

年轮化学需要与其他示踪手段结合,其中包括年轮本身的宽度和密度,以及周边环境中的沉积物和土壤重金属浓度等,前面提及的稳定同位素比值方法也是一种佐证手段。例如,生长在比利时中部酸化土壤上的山毛榉(*F. sylvatica* L.)树林中,5株135年的山毛榉和4株40年的山毛榉其年轮宽度和N、P、K、Ca、Mg、Mn和Al的含量,共同反映出近20年的干旱、交通对大气的影响以及树龄等因素的对树木生长的影响^[42]。在应用black spruce (*P. mariana* Mill. B.S.P.)重现加拿大某地区Pb污染的时空变化规律时,除了Pb含量在年轮之间的变化特征之外,土壤中的腐殖质空间变化特征和在不同时期形成的土层之间的变化特征也用作佐证手段^[28]。在矿区污染研究中,河流、湖泊的沉积物也是较好的佐证手段。

7 结语

目前年轮化学在矿区污染研究中大多为验证研究,即通过年轮化学的分析结果与污染历史相结合,判断环境变迁过程和污染物来源。由于重金属元素自身差异、树种差异和气候等环境差异较大,因此一个地区的研究结果尚不能推广应用于其他地区作为环境变迁指针手段。此外,由于矿区污染的地域和时空变化特征,年轮化学研究样点分布需要根据污染源和污染扩散途径,采用统计学手段,在一定的空间尺度内多点采集,才能较为准确地重

现环境变迁历史。随着分析手段的不断改进和多学科的交叉验证,年轮化学在矿区污染研究中将发挥更加重要的作用。

参考文献

- [1] Das B, Nordin R, Mazumder A. An alternative approach to reconstructing organic matter accumulation with contrasting watershed disturbance histories from lake sediments. *Environmental Pollution*, 2008, 155(1): 117-124.
- [2] Frignani M, Langone L, Ravaioli M, et al. Fine-sediment mass balance in the western Adriatic continental shelf over a century time scale. *Marine Geology*, 2005, 222-223 (4): 113-133.
- [3] Audry S, Schäfer J, Blanc G, et al. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 2004, 132(3): 413-426.
- [4] Hao Y, Guo Z, Yang Z, et al. Tracking historical lead pollution in the coastal area adjacent to the Yangtze River Estuary using lead isotopic compositions. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 1325-1331.
- [5] Irabien M J, Cearreta A, Leorri E, et al. A 130 year record of pollution in the Suances estuary (southern Bay of Biscay): Implications for environmental management. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(10): 1719-1727.
- [6] 徐海. 年轮化学示踪环境重金属污染研究进展. *地球与环境*, 2004, 32(3-4): 1-6.
- [7] Lepp N W, Dollard G J. Studies on lateral movement of ^{210}Pb in woody stems: patterns observed in dormant and non-dormant stem. *Oecologia*, 1974, 16(2): 179-184.
- [8] Sheppard J C, William H F. Trees as environmental sensors monitoring long-term heavy metal contamination of Spokane river, Idaho. *Environment Science & Technology*, 1975, 9(7): 638-642.
- [9] Hupp C R, Woodside M D, Yanosky T M. Sediment and trace element trapping in a forested wetland, Chickahominy River, Virginia. *Wetlands*, 1993, 13(2): 95-104.
- [10] Yanosky T M, Vroblesky D A. Relation of nickel concentrations in tree rings to groundwater contamination. *Water Resources Research*, 1992, 28(8): 2077-2083.
- [11] Watmough S A. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3):391-403.
- [12] Beauregard S L, Côté B, Daniel H. Application of compositional nutrient diagnosis (CND) to the dendrochemistry of three hardwoods in three geological regions of southern Quebec. *Dendrochronologia*, 2010, 28(1):23-36.

- [13] Padilla K L, Anderson K A. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 2002, 49(6): 575-585.
- [14] Anderson S, Chappelka A H, Flynn K M. Lead accumulation in *Quercus nigra* and *Q. velutina* near smelting facilities in Alabama, USA. *Water Air Soil Pollut*, 2000, 118 (1-2): 1-11.
- [15] Lageard J G A, Howell J A, Rothwell J J. The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire, UK. *Environmental Pollution*, 2008, 153(2): 284-294.
- [16] 蒋高明. 运用油松年轮揭示承德市硫及重金属污染的历史. *植物生态学报*, 1994, 18(4): 314-321.
- [17] 喻斌, 黄会一. 城市环境中树木年轮的变异及其与工业发展的关系. *应用生态学报*, 1994, 5(1): 72-77.
- [18] 钱君龙, 柯晓康, 尹卓思, 等. 南京太平门地段雪松树年轮及其根土中化学元素含量的相关性研究. *地理科学*, 1998, 18(4): 374-378.
- [19] 聂瑞丽, 罗海江, 赵承义, 等. 北京市大气污染动态变化的树木年轮分析. *中国环境监测*, 2001, 17(4): 20-22.
- [20] 刘禹, 他维媛, 保庭毅, 等. 树木年轮中某些化学元素含量与环境变化: 以西安市区二个地点为例. *中国科学: D辑*, 2008, 38(11): 1413-1418.
- [21] 苏守香, 孙启祥, 吴泽民. 合肥市城区臭椿树木60年年轮铅含量动态分析. *中国城市林业*, 2008, 6(4): 52-54.
- [22] 旷远文, 周国逸, 温达志. 珠江三角洲马尾松年轮中S的环境指示意义. *北京林业大学学报*, 2008, 30(2): 1-7.
- [23] Prohaska T, Stadlbauer C, Wimmer R, et al. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *The Science of The Total Environment*, 1998, 219(1): 29-39.
- [24] 雷梅, 岳庆玲, 陈同斌, 等. 湖南柿竹园矿区土壤重金属含量及植物吸收特征. *生态学报*, 2005, 25(5): 1146-1151.
- [25] Pearson C, Manning S W, Coleman M, et al. Can tree-ring chemistry reveal absolute dates for past volcanic eruptions? *Journal of Archaeological Science*, 2005, 32(8): 1265-1274.
- [26] Baes C F, Ragsdale H L. Age-specific lead distribution in xylem rings of three tree genera in Atlanta, Georgia. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1981, 2(1): 21-35.
- [27] Ferretti M, Innes J L, Jalkanen R, et al. Air pollution and environmental chemistry - what role for tree-ring studies? *Dendrochronologia*, 2002, 20(1-2): 159-174.
- [28] Aznar J C, Richer-Lafleche M, Bégin C, et al. Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. *Science of The Total Environment*, 2008, 407(1): 233-241.
- [29] Gavin J P, John G F. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Sci Total Environ*, 2006, 362(1-3): 278-291.
- [30] Watmough S A, Hutchinson T C. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *The Science of The Total Environment*, 2002, 293(1-3): 85-96.
- [31] Bellis D J, Satake K, McLeod C. W. A comparison of lead isotope ratios in the bark pockets and annual rings of two beech trees collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK. *Science of The Total Environment*, 2004, 321 (1-3): 105-113.
- [32] Watmough S A, Hutchinson T C. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environmental Pollution*, 1996, 93(1): 93-102.
- [33] Nabais C, Freitas H, Hagemeyer J. Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution? *The Science of The Total Environment*, 1999, 232(1/2): 33-37.
- [34] Watmough S A, Hutchinson T C. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environmental Pollution*, 1999, 104(1): 79-88.
- [35] Witte K M, Wanty R B, Ian R W. Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(9): 1367-1376.
- [36] Bukata A R, Kyser T K. Tree-ring elemental concentrations in oak do not necessarily passively record changes in bioavailability. *Science of The Total Environment*, 2008, 390(1): 275-286.
- [37] Yu K F, Kamber B S, Lawrence M G. High-precision analysis on annual variations of heavy metals, lead isotopes and rare earth elements in mangrove tree rings by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 255 (2): 399-408.
- [38] Watmough S A, Hutchinson T C. Uptake of ^{207}Pb and ^{111}Cd through bark of mature sugar maple, white ash and white pine: a field experiment. *Environmental Pollution*, 2003, 121(1): 39-48.
- [39] Bindler R, Renberg I, Klaminder J. Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios

- in pine and other environmental media. *Science of The Total Environment*, 2004, 319(1-3): 173-183.
- [40] de Vives A E S, Moreira S, Brienza S M B, et al. Monitoring of the environmental pollution by trace element analysis in tree-rings using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(10-11): 1170-1174.
- [41] Goldberg E L, Zolotarev K B, Maksimovskaya V V, et al.

- Correlations and fixation of some elements in tree rings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007, 575(1-2): 196-198.
- [42] Penninckx V, Meerts P, Herbauts J, et al. Ring width and element concentrations in beech (*Fagus sylvatica* L.) from a periurban forest in central Belgium. *Forest Ecology and Management*, 1999, 113(1): 23-33.

Dendrochemistry Application as a Tool for Biomonitoring Environmental Pollution of Mining Areas

LEI Mei¹, GUO Lixin², ZHANG Shanling³

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;

2. Fourth High School of Handan, Handan 056001, Hebei, China;

3. Institute of Applied Ecology, CAS, Shenyang 110016, China)

Abstract: The trees, naturally growing in the mining areas, can uptake heavy metals from air, soil, and irrigation water. The pathways of heavy metals entering the trees might be roots, barks, and leaves. After entering the trees, heavy metals will deposit in the tree-rings during cambium development. The long-term fluctuations of element contents in tree rings can be analysed by the laser ablation system coupled to an inductively coupled plasma mass spectrometer. Therefore, the pollution processes of mining areas can be recorded by the variation of heavy metal concentrations in the tree-rings, and the influential ratios of different pollution routes can be semi-quantitatively determined. Cases of applications of dendrochemistry in biomonitoring of air, water and soil pollution were reviewed in this article. Based on the point pollution characteristics of mining areas, the possibility of applying dendrochemistry for pollution monitoring was discussed. Aiming to improve the accuracy of research of atmospheric and soil pollution in mining areas by dendrochemistry, different influential factors of heavy metal concentrations in tree rings, such as tree species, selective uptake of elements by trees, climate variation and nutrient providing, were reviewed. Geostatistics, stable isotope tracer, and synchrotron radiation X-ray fluorescence can improve the accuracy of dendrochemistry for environmental pollution recording. Atmospheric dispersion model predicting ground-level concentrations from a point source of metal emissions, such as smelters, can be calibrated on tree rings in order to reconstruct the spatial and temporal Pb-contamination pattern. Dating of the historical record has been achieved using isotopic analysis, for example ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs. With the development of analytical techniques of heavy metals in tree rings, dendrochemistry will play a more important role in pollution monitoring in mining areas. This review highlights the strong potential for dendrochemistry to combine with other approaches in environmental research.

Key words: trace elements; atmospheric deposition; biomonitoring; synchrotron; regional environmental quality

本文引用格式:

雷梅, 郭立新, 张山岭. 年轮化学示踪技术及在重现矿区重金属污染历史中的应用. *地理科学进展*, 2011, 30(1): 114-120.