

研究论文

东南极内陆地区和乌鲁木齐河源1号冰川 表层雪内 NO_3^- 沉积后过程差异^{*}

侯书贵 秦大河 任贾文 效存德

(中国科学院兰州冰川冻土研究所冰芯与寒区环境开放研究实验室, 兰州 730000)

摘要 酸性气体成分(如 NO_3^-)的强挥发性导致其在雪面沉降后, 具有沉积后气/雪交换作用, 即其在表层雪内是“可逆”沉降的。通过比较东南极内陆雪坑的 NO_3^- 剖面和乌鲁木齐河源1号冰川表层雪内 NO_3^- 的浓度变化, 认为沉积后气/雪交换作用在东南极内陆较显著, 而在乌鲁木齐河源1号冰川则不然。表层雪内 NO_3^- 存在方式的不同和沉降机制的差异应是导致两地 NO_3^- 沉积后过程差异的原因所在。

关键词 NO_3^- 表层雪 沉积后过程 东南极内陆 乌鲁木齐河源1号冰川

冰芯 NO_3^- 记录长期以来被简单地解释为源区生产量的线性反映(Wolff *et al* , 1995), 然而近年来发现 NO_3^- 沉降至雪面后, 可以发生一定程度的沉积后气/雪交换作用, 而且逸失量似乎可逆地依赖于积累速率(Legrand *et al* , 1996; Bales and Wolff, 1995)。因此冰芯内 NO_3^- 浓度实际上是经过一系列复杂过程和平衡后的最终结果, 反演冰芯 NO_3^- 记录时须对其沉积后过程有所认识。

1 东南极内陆地区表层雪内 NO_3^- 的沉积后过程

1990年 ITAE (国际横穿南极考察队) 在东南极内陆采集两个2m 雪坑样品。雪坑1 (85°53'S, 105°29'E) 采集于1989年12月27日, 该处年平均温度- 51.6℃, 积累率 $44\text{kgm}^{-2}\text{a}^{-1}$; 雪坑2 (81°50'S, 106°28'E) 采集于1990年1月8日, 该处年平均温度- 53.9℃, 积累率 $33\text{kgm}^{-2}\text{a}^{-1}$ 。样品处理和分析过程见另文(Qin *et al* , 1992)。两个雪坑的 NO_3^- 浓度剖面如图1所示, 其最显著特征是表层雪内的 NO_3^- 浓度非常之高, 在雪坑1和雪坑2中分别达到

^{*} 国家自然科学基金(49571020、49871022)、中国科学院95重大项目A (KZ951-A 1-402-03)、攀登计划预选项目(95-预-40)和中国科学院天山冰川观测试验站基金(95001)资助项目

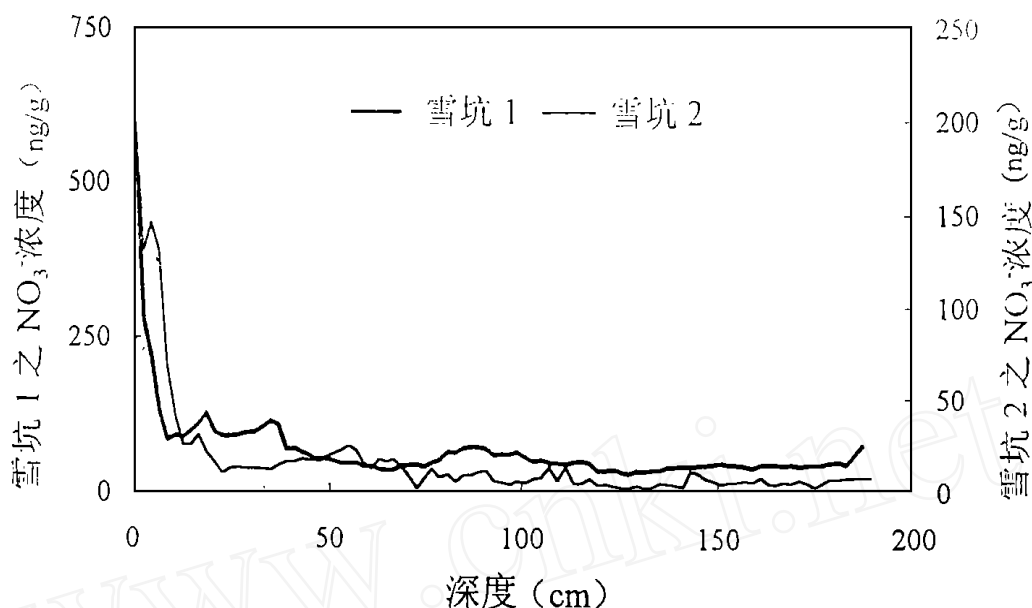


图1 东南极内陆沿“国际横穿南极考察”路线的两个雪坑的 NO_3^- 浓度剖面

Fig. 1. Nitrate profiles of two snow pits collected at the East Antarctica along the ITAE route

575 ng/g 和198 ng/g ,而两雪坑内的 NO_3^- 浓度的算术平均值仅分别为67 ng/g 和17 ng/g 。事实上,上述雪层内 NO_3^- 浓度的剖面特征在东南极内陆的其它地点(如南极点Vostok、Dome C等)同样存在(图2),即表现为表层雪内 NO_3^- 浓度急剧升高,下伏层位内的浓度较低且稳定。从1955年以来南极点雪层中的平均 NO_3^- 浓度基本稳定在100 ng/g ,但Vostok和Dome C冰芯结果表明1975年以前雪层中 NO_3^- 浓度仅为20 ng/g 左右。考虑到上述雪坑均处于东南极内陆地区,各研究点表层雪内 NO_3^- 浓度在时空上的悬殊差异不可能由各研究点大气状况的时空差异性所致,而只能是由“沉积后变化”过程造成的(Legrand *et al.*, 1996; Bales and Wolff, 1995; Mayewski and Legrand, 1990)。Dobb and Whitlow (1996)报道了在南极点所采集的三个2m雪坑样品1987~1994期间的 NO_3^- 浓度变化,除表层雪内 NO_3^- 浓度仍然表现为高值外,图2所示的南极点表层雪(相应于1987年层)的 NO_3^- 浓度峰值在1994年的三个雪坑剖面内均无体现,进一步说明了东南极内陆积雪内 NO_3^- 的沉积后变化作用。

导致积雪内 NO_3^- 浓度降低的原因较多,但根本原因被认为是积雪内 NO_3^- 的分解作用,如Neubauer and Heumann (1988)认为光化学反应能够导致极地表层雪内 NO_3^- 的分解和损耗,发生光分解作用的有效辐射波长介于300~320nm,分解方程式可简单地表示如下:



总之,东南极若干地点雪冰内 NO_3^- 浓度剖面变化并不代表其在大气中的浓度变化,

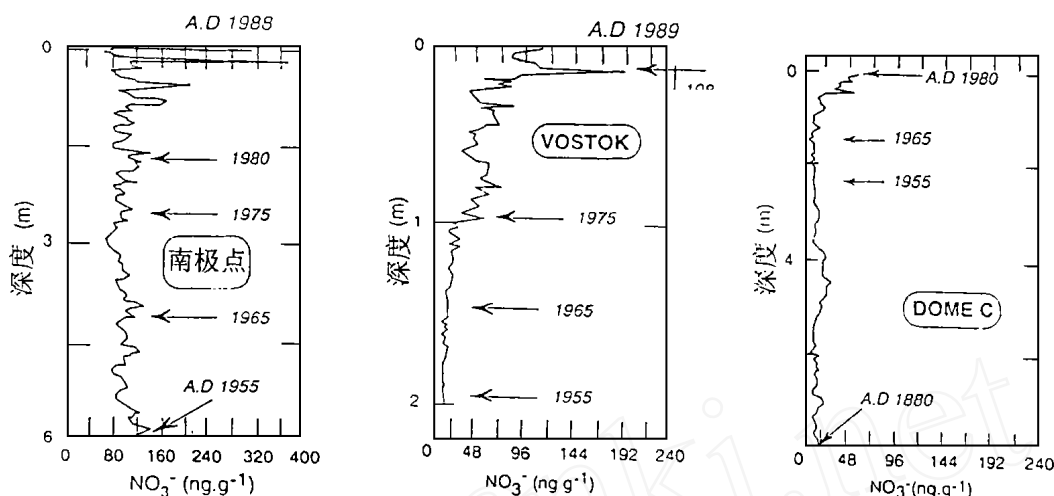


图2 东南极内陆地区的南极点、Vostok 和 Dome C 冰芯的 NO_3^- 浓度剖面 (据 Mayewski and Legrand, 1990)

Fig 2 Nitrate profiles of ice cores from South Pole, Vostok and Dome C at the East Antarctica (after Mayewski and Legrand, 1990).

而是一种“沉积后变化”的产物。Legrand *et al* (1996) 估计在年积累量大于 $80\text{kgm}^{-2}\text{a}^{-1}$ 左右的地区, 积雪内 NO_3^- 的沉积后变化就足以被有效地限制, 并可认为雪冰内平均浓度的变化反映了大气成分的相应变化, 但从年积累量为 $85\text{kgm}^{-2}\text{a}^{-1}$ 的南极点雪层浓度剖面看, 该估计值可能偏小。

2 乌鲁木齐河源1号冰川表层雪内 NO_3^- 的沉积后过程

为探讨山地冰川积雪内 NO_3^- 的沉积后变化, 我们于1996年1月12~29日采集了乌鲁木齐河源1号冰川表层积雪样品。各采样点位置如图3所示。采样时用不锈钢铲刀将最顶部的物理层雪切割成方块状, 装入洁净样品袋, 室温下自然融化后注入专用聚乙烯塑料瓶, 并保持冻结状态直至分析。值得指出的是采样期间无降水事件发生。使用 Dionex-100 型离子色谱仪完成样品的主要阴离子浓度测定, 精度可达 ng/g 量级 (皇翠兰等, 1998)。

各采样点表层雪的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化如图4所示。虽然不同点积雪样品的 NO_3^- 浓度有一定的差异, 但采样期间各点均表现为增加的趋势, 其中 D5 点最为显著 (采样后期的浓度值比最初的浓度值增加了1倍以上)。研究表明积雪内的 SO_4^{2-} 是“不可逆沉降”的 (Legrand *et al*, 1996; Bales and Wolff, 1995), 即 SO_4^{2-} 经过干、湿沉降作用至积雪表面后不再与外界大气产生交换作用。图4表明所谓“可逆沉降”的 NO_3^- 与“不可逆沉降”的 SO_4^{2-} 具有相同的变化趋势。

对于各研究点积雪内 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度增加, 原因可能在于风吹雪作用将海拔较高处的积雪吹扬, 重新沉降至海拔较低处时, 一方面增强粒雪的蒸发和升华作用, 使粒雪内的可溶物浓度相对增加; 另一方面又促使粒雪与大气中的酸性气体发生作用, 导致粒雪

内可溶物成分绝对量的增加,比如1996年1月17~19日D5采样点 NO_3^- 浓度的急剧升高,就可能与18日的强风过程有关。此外局地风化物质也可能被风吹扬至积雪表面,而且太阳辐射能够在积雪表面形成辐射壳,因此局地风化物质的溶解也可能增加积雪内的离子含量。

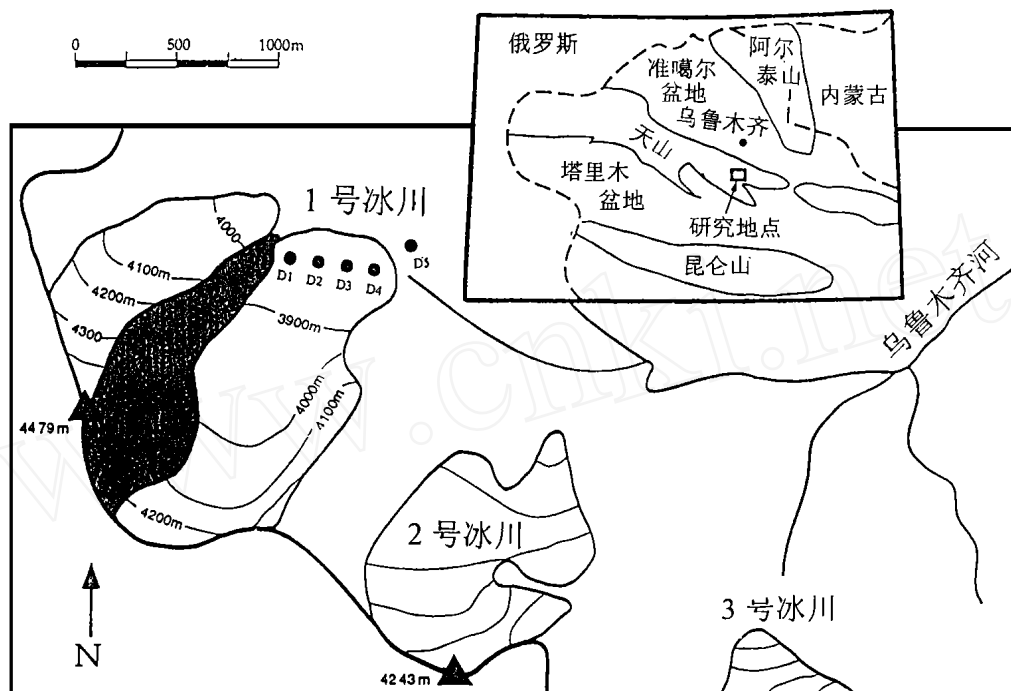


图3 采样点示意图

Fig 3 A map of the head of Urumchi River, showing the sampling spots

3 讨论与结论

Legrand and Kirchner (1990) 对南极点冰芯的研究结果表明极地雪冰内的 NO_3^- 主要以酸根形式存在,而且 NO_3^- 的年沉积通量(Φ)与年积累率(A)之间的线性回归方程为:

$$\Phi = 0.82A + 0.99 \quad r = 0.92$$

与平均年沉积通量($9.5 \text{ kg km}^{-2} \text{ a}^{-1}$)相比,上式的截距($0.99 \text{ kg km}^{-2} \text{ a}^{-1}$)仅占平均年沉积通量的10.4%,表明南极点雪冰内的 NO_3^- 主要是通过湿沉降方式获得的,而干沉降的影响作用相当小。Wolff et al. (1998) 对南极边缘地区的研究也得出类似的结论。

与南极的情况不同,Williams et al. (1992) 认为乌鲁木齐河源区冬季积雪内的 NO_3^- 主要来源于陆源矿物质粉尘,而且 NO_3^- 与 Ca^{2+} 和ANC(酸中和力,主要为碳酸盐/重碳酸盐)均具有相当好的相关性。另外 SO_4^{2-} 也与 Ca^{2+} 之间具有较好的相关性,表明积雪内的 SO_4^{2-} 可能以 CaSO_4 的形式存在。图4所示的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的类似变化趋势同样表明 NO_3^- 是与中性矿物质粉尘伴生沉降的。

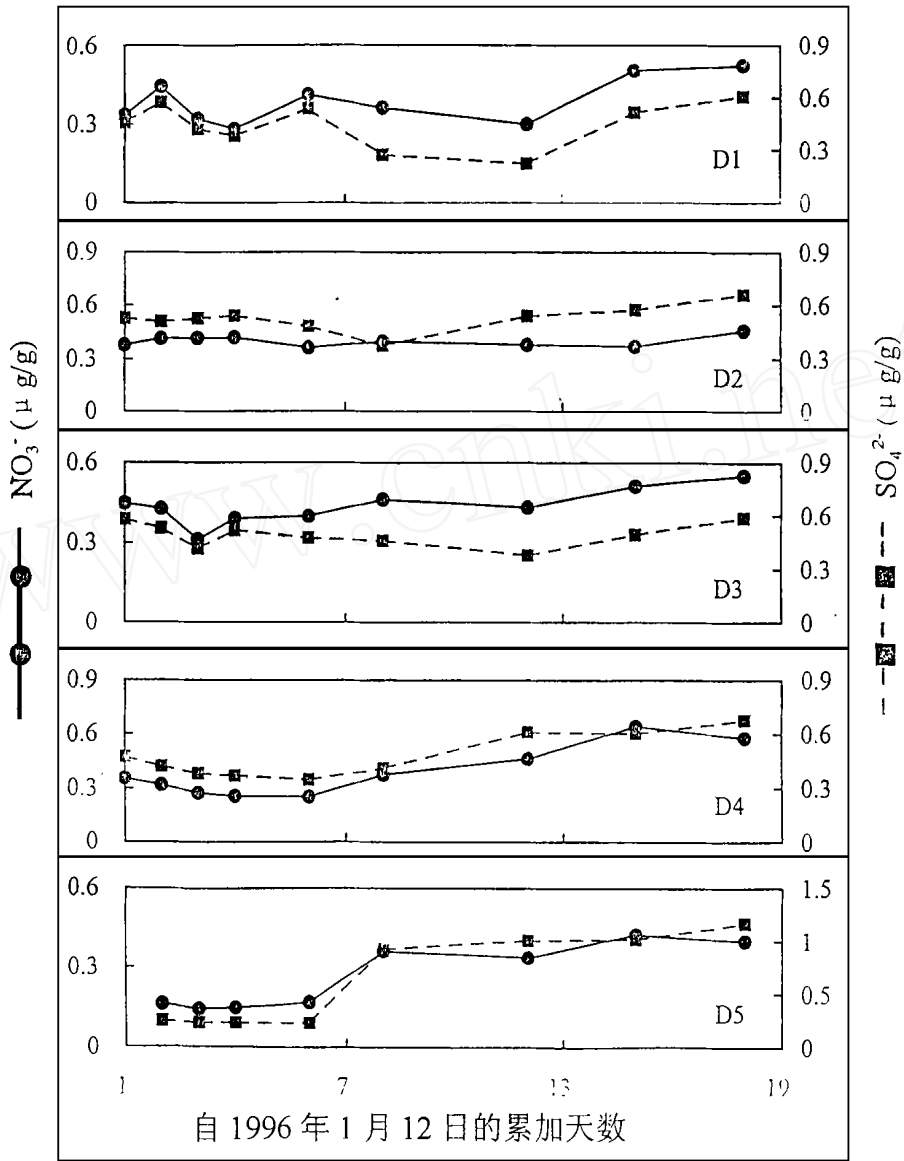


图4 乌鲁木齐河源1号冰川冬季表层积雪样品的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化

Fig 4 The nitrate and sulphate profiles of the surface winter snowpacks at the head of Urumchi River

Sun *et al* (1998) 根据乌鲁木齐河源1号冰川的大气气溶胶和新降雪样品, 推测本区的 NO_3^- 可能以人类来源为主, 但是在类似研究区域的碱性大气环境下, 气相 HNO_3 能够被吸附在矿物质粉尘的表面, 并反应生成盐类物质 (Mamane and Gottlieb, 1992)。Sun *et al* (1998) 根据 $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ 当量之比大于1推测雪样内 NH_4NO_3 的存在, 有观测事实表明 NH_4^+ 对 NO_3^- 的中和作用能够阻碍积雪内的 NO_3^- 重新返回大气 (Mulvaney *et al*, 1998)。

虽然我们目前还不清楚干沉降作用对乌鲁木齐河源1号冰川积雪内 NO_3^- 的贡献量,但有研究认为区域性亚洲粉尘的干沉降作用对古里雅冰芯中 NO_3^- 贡献量的下限为66%^{*}。考虑到乌鲁木齐河源区东临戈壁滩,南北紧靠沙漠区,区域或局地性粉尘物质对本区积雪内 NO_3^- 的贡献量应不低于古里雅冰帽区的相应值,即乌鲁木齐河源区雪冰内的 NO_3^- 主要是通过干沉降方式获得的。

综上所述,我们认为沉降过程和雪冰内 NO_3^- 的存在形式不同是导致东南极内陆地区和乌鲁木齐河源区雪冰内 NO_3^- 的沉积后过程发生显著差异的原因所在。

[本文于1999年1月收到]

参考文献

- 皇翠兰等(1998):DX-100型离子色谱仪用于冰雪样品中阴、阳离子的测定,环境化学,17(2),195-199
- Bales RC and Wolff EW (1995): Interpreting natural climate signals in ice cores, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 76(47), 477, 482-483
- Dibb JE and Whitlow SI(1996): Recent climate anomalies and their impact on snow chemistry at South Pole, 1987-1994, *Geophysical Research Letters*, 23(10), 1115-1118
- Legrand M and Kirchner S(1990): Origins and variations of nitrate in south polar precipitation, *Journal of Geophysical Research*, 95(D4), 3493-3507
- Legrand M, Leopold A and Domine F(1996): Acidic gases (HCl , HF , HNO_3 , HCOOH and CH_3COOH): a review of ice core data and some preliminary discussions on their air-snow relationships, In: *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, Ed by Wolff EW and Bales RC, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, NATO ASI Series 143, 19-43
- Manabe Y and Gottlieb J(1992): Nitrate formation on sea-salt and mineral particles - a single particle approach, *Atmospheric Environment*, 26, 1763-1769
- Mayewski PA and Legrand M(1990): Recent increase in nitrate concentration of Antarctic snow, *Nature*, 346, 258-260
- Mulvaney R, Wagenbach D and Wolff EW (1998): Postdepositional change in snowpack nitrate from observation of year-round near-surface snow in coastal Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, 103(D9), 11021-11031
- Neubauer J and Heimann KG(1988): Nitrate trace determinations in snow and firn core samples of ice shelves at the Weddell Sea, Antarctica, *Atmospheric Environment*, 22, 537-545
- Qin D et al (1992): The distribution of nitrate content in the surface snow of the Antarctic Ice Sheet along the route of the 1990 International Trans-Antarctica Expedition, *Journal of Geophysical Research*, 97(A5), 6277-6284
- Sun J. et al (1998): Soluble species in aerosol and snow and their relationship at glacier No. 1, Tien Shan, China, *Journal of Geophysical Research*, 103(D21), 28021-28028
- Williamson SM et al (1992): Sources and spatial variation of the chemical composition of snow in the Tien Shan, China, *Annals of Glaciology*, 16, 25-32
- Wolff EW et al (1995): Long-term changes in the acid and salt concentrations of the GRIP Greenland ice core from electrical stratigraphy, *Journal of Geophysical Research*, 100, 16249-16264
- Wolff EW et al (1998): Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, 103(D9), 11057-11070

* 李忠勤(1994): 青藏高原冰川中的气溶胶记录研究, 中国科学院兰州冰川冻土研究所博士毕业论文

POST-DEPOSITIONAL MODIFICATION OF NO_3^- N SNOW LAYERS AT EAST ANTARCTICA AND AT THE HEADWATER OF URUMCHIRIVER

Hou Shugui, Qin Dahe, Xiao Cunde and Ren Jiawen

(Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, LIGG, CAS, Lanzhou 730000, China)

Abstract

Acidic species, such as Nitrate, in polar snow and firn layers are "reversibly" deposited, and are sufficiently volatile to undergo significant post-depositional exchange between snow/firn and the atmosphere. Through comparison of the snow pit and snowpack nitrate concentrations from central East Antarctica and the headwater of Urumchi River, we conclude that the nitrate peaks in the uppermost surface snow layers in central Antarctica are not related to an atmospheric signal and must account for post-depositional effects. Such effects, however, are not found in the surface snowpack nitrate profiles from the headwater of Urumchi River. Two reasons may account for the post-depositional difference. At first, nitrate in the polar snow and firn layers appears to be hydrated ion, which can be taken up by the atmosphere, while at the headwater of Urumchi River mainly as mineral ion, which assembles the behavior of aerosol-derived species that are "irreversibly" deposited and do not undergo significant post-depositional exchange with the atmosphere. Secondly, the chemical features of the snow and ice on the Antarctica are mainly determined by wet deposition, to the contrary, dry deposition is more significant at the headwater of Urumchi River than that on the East Antarctic Plateau.

Key words NO_3^- , surface snowpack, depositional processes, East Antarctica, headwater of Urumchi River.

作者简介 侯书贵, 1969年生, 博士, 现于中国科学院兰州冰川冻土研究所从事雪冰化学研究。