

乌鲁木齐河源 1 号冰川表层雪的化学特征 ——以低分子有机酸和无机阴离子为例

丁文慈^{1,2}, 李心清¹, 李忠勤³, 王飞腾^{2,3}

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. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;
3. 中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所 天山冰川观测试验站 冰芯与寒区环境重点实验室, 兰州 730000

关键词: 有机酸; 甲酸; 乙酸; 草酸; 无机阴离子; 表层雪; 季节变化

雪冰化学的研究是全球环境变化研究中一个重要的组成部分, 因为雪的低温环境有助于使保存在其中的各种信息不被破坏, 所以雪是记录大气信息的良好载体。天山乌鲁木齐河源 1 号冰川地处欧亚大陆腹地, 四周被戈壁沙漠所包围, 植被覆盖面积极小, 纬向西风环流携带而来的大西洋水汽为它提供了主要的水汽来源, 降水事件以降雪为主。从上世纪 90 年代开始就有人对天山及其周围地区的雪和雪冰的化学特征进行研究, 然而由于长期观测和连续取样条件的限制, 大多数观测时间没有完整的周期性; 由于测量分析条件的限制, 对化学成分的研究以主要的阴阳离子为主, 对低分子有机酸和低浓度无机阴离子变化的研究还很少。2002 年 7 月起天山冰川观测试验站开展了冰雪物理、化学现代过程方面的研究, 简称为 PGPI (the Program for Glacier Processes Investigation), 为全面系统地研究雪和雪冰的化学特征提供了良好的条件。本文在以往研究基础上, 着重分析 PGPI 研究区域表层雪中低分子有机酸和无机阴离子的化学变化, 并对其主要影响因素进行分析。

1 样品采集与分析方法

PGPI 确定的采样地点位于天山乌鲁木齐河源 1 号冰川东支东经 86°49', 北纬 43°06', 海拔 4130 m 处。采样时间为 2004 年 3 月至 2005 年 3 月, 共获取了 13 mon 的 23 个表层雪样品。样品中低分子有机酸和无机阴离子采用美国 Dionex 公司的 ICS-90 型离子色谱仪加 RFC-30 型淋洗液在线发生器测定。利用 AS11-HC 4 mm 阴离子分离柱, 在 KOH

梯度淋洗的条件下, 31 min 内可分离检测出 F^- 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 、 $HCOO^-$ 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $(COO)_2^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 等十余种组分, 测量精度可达到 $ng \cdot g^{-1}$ 量级。

2 结果与讨论

2.1 表层雪中有机酸浓度的特征

乌鲁木齐河源 1 号冰川表层雪中所检测到的有机酸根包括 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 、 $(COO)_2^{2-}$, 浓度顺序为 $HCOO^- > CH_3COO^- > (COO)_2^{2-} > C_2H_5COO^-$ 。根据有机酸浓度的季节变化情况, 可以将其分为两类。一类是 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 和 $C_2H_5COO^-$ 。从 2004 年 3 月开始, 随着降水量和温度的增加, 有机酸浓度开始上升; 2004 年 4 月到 9 月气温高, 降水量大且频次高, 这三种有机酸的浓度变化强烈, 离子浓度的最大值和最小值基本上都出现在这段时间内; 2004 年 10 月到 2005 年 2 月气温降低, 降水量少且频次低, 这三种有机酸的浓度均很小, 而且处于一个平稳的状态; 直到 2005 年 3 月随着降水量和温度的增加, 离子浓度又相应出现上升的趋势。另一类是 $(COO)_2^{2-}$ 。 $(COO)_2^{2-}$ 浓度的变化与其他三种有机酸浓度的变化有明显的不同, 虽然它的最大值和最小值也出现在夏半年, 但它在全年都呈现出了明显的波动性, 在 2004 年冬半年的 11 月和 12 月都出现峰值。

2.2 表层雪中无机阴离子浓度的特征

乌鲁木齐河源 1 号冰川表层雪中所检测到的无

基金项目: 中国科学院百人计划项目 (200220723); 国家野外台站基金项目“乌鲁木齐河源 1 号冰川雪冰环境记录形成过程的观测研究” (052062)

机阴离子有 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ，它们的浓度顺序为： $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > PO_4^{3-} > NO_2^- > F^-$ 。根据离子浓度的季节变化，可以将无机阴离子分为4类：第1类是 SO_4^{2-} 和 Cl^- ，这两种阴离子的变化情况和有机酸中第1类的变化情况类似。第2类是 NO_3^- ， NO_3^- 在夏半年的变化情况和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 基本类似，但在冬半年离子浓度却成上升的趋势。第3类是 F^- 和 NO_2^- ， F^- 和 NO_2^- 浓度的波动范围都很小，但在全年都表现出了波动性，在其他离子浓度都出现了最高值的2004年6月， F^- 和 NO_2^- 的浓度均很低。第4类是 PO_4^{3-} ， PO_4^{3-} 的最大值和最小值也出现在夏半年，而且在全年表现出不规则的波动性。但在其他离子浓度均相对较小的2004年7月上旬，出现了相对高的峰值。

2.3 表层雪中有机酸和无机阴离子的主要影响因素

表层雪中化学成分的季节性变化与当地的气候和环境特征密切相关，1号冰川周围戈壁沙漠和咸水湖分布较多，夏半年这些地方降水少、气候干燥、气温高、蒸发作用强烈，使来自地表的粉尘和湖沼中的含盐微粒进入空气中并一起被盛行西风气流运移至天山上空，以干沉降或湿沉降的形式降落到冰川表面，使表层雪中离子浓度升高。而夏半年降水量和降水次数的增加又会对大气起到淋滤的作用，使降水中离子浓度迅速降低，从而导致夏半年表层雪的离子浓度同时出现了最大值和最小值。冬半年气温降低，积雪覆盖面积增大，蒸发作用减弱，来自地表粉尘的污染就会大大降低。

另外，直接或间接的人类活动对1号冰川所造成的污染也是不容忽视的。尽管1号冰川地区人类活动少，但适宜的大气条件仍会将周边工业城镇乌鲁木齐和后峡镇的人为大气污染物（包括机动车辆的燃油尾气、化石燃料的燃烧废气、农业肥料、工业废气等）携带到1号冰川。

为了区分不同来源物质对各种离子成分的贡献量，我们对所检测到的有机酸和无机阴离子进行了相关性分析和因子分析。结果发现 $HCOO^-$ 、

CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 主要受到1号冰川周边尤其是乌鲁木齐和后峡镇等近距离城镇的人为污染，说明人类活动对这些离子的影响占据主导因素。 F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 和 $(COO)_2^{2-}$ 的变化主要受到1号冰川周围粉尘和咸水湖物质输入的影响；然而对于 F^- 和 Cl^- 来说，人类活动对它们的影响也是不容忽视的，二者的变化是周边地区人类活动和远距离输送的地表粉尘的共同影响的结果。 $C_2H_5COO^-$ 和 $(COO)_2^{2-}$ 除了受到上述因素的影响外，还有其他有待探讨的影响因素或转化机制。

3 结 论

乌鲁木齐向源1号冰川表层雪中的有机酸主要为 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 和 $(COO)_2^{2-}$ ，根据季节变化情况，可以将其分为2类：第1类是 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 和 $C_2H_5COO^-$ ，夏半年离子浓度变化强烈，出现了最大值和最小值；冬半年离子浓度小而稳定。第2类是 $(COO)_2^{2-}$ ，在全年都呈现出明显的波动性：夏半年和冬半年的11月、12月都出现了峰值。无机阴离子主要为 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ，根据离子浓度的季节变化，可以将无机阴离子分为4类：第1类是 SO_4^{2-} 和 Cl^- ，夏半年离子浓度变化强烈，出现了最大值和最小值；冬半年离子浓度小而稳定。第2类是 NO_3^- ，夏半年离子浓度变化强烈，冬半年离子浓度呈上升的趋势。第3类是 F^- 和 NO_2^- ，波动范围小，但在全年都表现出波动性，在2004年6月，二者的浓度均很低。第4类是 PO_4^{3-} ，在全年表现出不规则的波动性。1号冰川表层雪中有机酸和无机阴离子的这些变化受周围环境和盛行风等多种因素的共同影响，经因子分析发现 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 主要受乌鲁木齐市和后峡镇人为污染的影响， PO_4^{3-} 和 $(COO)_2^{2-}$ 主要受区域粉尘的输入等自然因素的影响， F^- 和 Cl^- 的变化则是受到自然因素和人为污染共同作用的结果。对于 $C_2H_5COO^-$ 和 $(COO)_2^{2-}$ ，还有其他有待探讨的影响因素和转化机制。