

# 中国西部冰冻圈地区大气降水化学的研究进展

李向应<sup>1,2</sup>, 秦大河<sup>2,3</sup>, 韩添丁<sup>2</sup>, 成鹏<sup>4</sup>

(1. 中国气象科学研究院气候系统研究所, 北京 100081;  
2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000;  
3. 中国气象局, 北京 100081; 4. 乌鲁木齐市气象局, 乌鲁木齐 830002)

**摘要:** 大气降水化学是大气化学的重要组成部分, 是评估人类活动对大气环境影响的可靠指标, 而且保存在高海拔地区雪冰中的化学成分对研究局地和全球气候环境变化以及环境演变过程具有重要意义。中国西部冰冻圈地区的大气降水化学研究始于19世纪70年代末, 目前已取得一些重要进展, 特别是结合积雪和冰芯化学的研究获得了大量的降水化学资料。回顾了中国西部冰冻圈地区大气降水化学的研究背景, 综述了该领域取得的主要研究成果并对其研究前景进行了展望。

**关键词:** 大气降水; 冰冻圈; 中国西部

## 1 引言

大气降水化学是研究大气化学成分变化的有效手段, 是监测人类活动对大气环境影响的可靠指标, 是区分大气环境差异的重要依据, 且能准确反映当地的大气环境质量和污染状况及其对生态系统的影响<sup>[1-5]</sup>。远离人类聚集地的降水化学还可反映大气化学的背景值, 对于理解酸性物质的转化、传输及酸雨的形成过程和机制具有重要意义<sup>[6-9]</sup>。国外已在多个背景地区开展降水化学的研究<sup>[10-12]</sup>。此外, 保存在雪冰中的化学成分有助于认识大气化学组成的演化及其与气候变化的关系, 中低纬高山地区和南极、格陵兰的冰芯研究是重建古气候环境记录和监测当代全球环境演变过程的有力手段, 可为气候变化、生物地球化学循环、地质事件和宇宙事件等研究提供直接或间接证据<sup>[13-17]</sup>。认识雪冰的化学特征及二者的相互关系是解译全球冰芯气候变化记录的基础, 有助于深入理解冰芯记录的环境信息, 对研究全球和区域气候环境状况以及气候变迁意义重大<sup>[18-20]</sup>。

中国西部冰冻圈地区远离人类工农业活动, 大气环境受人类的影响较小, 降水化学基本代表了北半球大气环境的本底状况, 是大气化学和人类活动影响研究的背景地区。该地区的水汽来源和水汽传输过程主要受3个气团影响, 不同气团的重要性

收稿日期: 2010-06; 修订日期: 2010-10.

基金项目: 国家自然科学基金项目(40871036, 41071043); 中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室开放基金项目(SKLCS 09-04)。

作者简介: 李向应(1978-), 男, 博士后, 主要研究方向为冰冻圈与全球变化。E-mail: shaanxilxy@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

受季风活动和赤道辐合带季节移动的调节<sup>[21]</sup>。夏季主要受西风带和西南季风的控制且西南季风携印度洋水汽可至唐古拉山以南地区, 冬季主要受西风带的影响且来自北极的极地气团也可影响中国的北部地区<sup>[22-25]</sup>。随着西部大开发战略的实施, 工农业、畜牧业等人类活动引起的污染物排放及其对大气环境和生态系统的影响成为人们关注的焦点, 如青藏铁路、西气东输等工程的实施为高寒生态系统的恢复提出了挑战。在全球变暖背景下, 冰川强烈消融、多年冻土快速退化, 对中国和世界其他地区的气候环境以及人们的生产生活产生了重要影响。因此, 在现代海陆分布、气候条件和人类活动分布格局下对中国西部冰冻圈地区大气降水的化学特征和时空分布以及引起这种分布的因子和各因子的贡献量进行研究, 是综合评估东亚和全球其他地区人类活动影响和大气污染状况及其与水汽来源、水汽传输过程等关系的有效手段, 是研究全球和区域气候环境变化的重要工具, 且对中国西部冰冻圈地区气候环境演变过程中自然和人为因素影响的综合性评估以及将来大气降水化学空间分布模型的建立具有重要意义。

## 2 研究背景

大气降水化学研究可追溯至19世纪40年代英

国化学家对英格兰酸沉降现象的调查,但直到20世纪50年代因欧洲和北美的酸性降水导致鱼类灭绝等事件大气降水化学研究才引起人们重视<sup>[26]</sup>。70年代,欧洲和美国先后建立了大气酸沉降监测网;90年代,东亚也组建了东亚酸沉降监测网,对大气的干、湿沉降进行连续观测。中国的酸雨监测研究始于20世纪70年代末,国家环保部门和中国气象局于80年代分别建立了全国酸雨监测网,为中国大气降水化学研究积累了大量数据且对中国酸雨的控制和研究起到了重要作用<sup>[27]</sup>。

国外已在多个背景地区开展了大气降水化学的研究<sup>[5,28-30]</sup>。中国西部冰冻圈地区的研究始于20世纪70年代末,初期主要集中在珠穆朗玛峰、希夏邦马峰等高海拔冰川区表层雪冰化学的研究<sup>[31-40]</sup>。80年代,在青藏高原不同区域获得了一批表层雪冰化学资料<sup>[41-48]</sup>;冰芯化学研究于1987年在祁连山敦德冰帽等地区也相继展开<sup>[49-51]</sup>,主要针对冰芯中气温的替代指标 $\delta^{18}\text{O}$ 进行研究。90年代以来,随着中国冰冻圈研究的深入和发展在西部冰冻圈地区进行了大量的降水化学研究<sup>[52-58]</sup>。其中,1994年在青藏高原东北部建成的中国大气本底基准观象台——瓦里关山本底台首次在高原开展了降水化学的长期定点监测,在高原的其他城镇(如拉萨、定日、当雄、格尔木、西宁、五道梁等)也进行了短期监测<sup>[59-61]</sup>。本文主要回顾了中国西部冰冻圈地区的祁连山、阿尔泰山、天山、昆仑山、唐古拉山、喜马拉雅山、藏东南和横断山以及帕米尔高原等地区大气降水(降雨/雪、积雪、冰芯)化学(pH、电导率、可溶性离子、微量元素、有机酸和有机污染物等)的研究进展并对大气降水化学的研究前景进行了展望。

### 3 主要研究成果

#### 3.1 祁连山和阿尔泰山区

祁连山扎子沟29号冰川区1994年8月降雪和雪层中离子浓度低于唐古拉山和昆仑山东段<sup>[62-63]</sup>,与古里雅接近或略低一些<sup>[49-50,64]</sup>。降水中的阴、阳离子主要源于陆地,人类活动的影响很小<sup>[64]</sup>。“七一”冰川2006年的雪冰中检测出2-7环的多环芳烃50多种,其中16种美国EPA优控物质中只有二氢苊和二苯并[a, h]蒽未被检测到。雪冰中表现出了富3环和4环的特征,均以热成因来源为主,即主要由煤的燃烧和汽车尾气造成且大气传输与干湿沉降

是PAHs的主要输入途径<sup>[65]</sup>。与青藏高原其他地区相比,玉珠峰冰川由于受周围环境以及人类活动影响雪冰中总正构烷烃的含量最高,而“七一”冰川、小冬克玛底冰川、古仁河口冰川表现为从北到南正构烷烃依次降低。这些雪冰中的正构烷烃主要以高等植物和化石燃料燃烧产物的混合源为主,低等生物的贡献很小。从青藏高原北部至中南部,高等植物和陆生植物的贡献减小,低等菌藻类和水生生物贡献增大。青藏高原不同区域雪冰的正构烷烃呈现不同的分子组合差异,受现代冰川沉积过程中物质来源、环境和气候诸多因素的影响<sup>[66]</sup>。敦德冰芯高浓度的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 主要来自青藏高原北部盐湖蒸发和盐类矿物风化, $\text{Ca}^{2+}$ 反映陆源物质的多寡、主要来自干旱区的陆源物质且可指示西北干旱区的干湿变化, $\text{Cl}^-$ 反映盐湖贡献的强弱且可作为柴达木盆地干湿变化的指示器<sup>[67]</sup>。

阿尔泰山友谊峰哈拉斯冰川1980年5-9月的矿化度很低且离子总量为13.99 mg/L,比天山托木尔峰冰川的矿化度32.5 mg/L低,与哈拉斯冰川区降雪的矿化度6.29 mg/L基本相当,说明冰川的化学成分可能主要来自大气降水。冰川冰中的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度基本保持一定而 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度随海拔上升逐渐增大, $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 的变化比较复杂且 $\text{K}^+$ 浓度接近 $\text{Na}^+$ 。在冰舌末端, $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度皆大于 $\text{Mg}^{2+}$ ,雪线附近的 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度大于 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 。离子浓度随海拔的变化反映了冰川区气候由下到上逐渐湿润且这主要与大气降水有关<sup>[39]</sup>。

#### 3.2 天山和东帕米尔地区

乌鲁木齐1982-1984年的冬季降雪以 $\text{SO}_4^{2-}$ 为主,离子浓度随持续降雪逐渐降低。降雪中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 与pH无明显关系,但pH与 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 有较好的相关性。较高的 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值和pH反映了含钙化合物对酸度的缓冲作用<sup>[68]</sup>。乌鲁木齐至石河子一带1995年12月至1996年1月的降雪以碱性为主,碱性最强和最弱的分别为石河子和阿渭滩。城市降雪的碱性及其变化梯度均大于乡村,说明城市污染较乡村严重。降雪中的阳离子以 $\text{Ca}^{2+}$ 最多、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 最少,污染最严重的为农六师103团;阴离子以 $\text{SO}_4^{2-}$ 为主、 $\text{F}^-$ 最少,乌鲁木齐的污染最严重。降雪的污染源为局地性的,人类活动是造成污染的主要原因<sup>[69]</sup>。乌鲁木齐河源1995年6月至1996年6月降水中离子浓度的季节变化特征与降水量的季节分布,春季沙尘暴事件,夏半年的生物

活动等因素有关,部分 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 可能与工业活动有关<sup>[70]</sup>。降水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 主要受陆源物质控制,与青藏高原北部雪冰内杂质来源一致<sup>[49]</sup>。阴离子浓度以 $\text{SO}_4^{2-}$ 最高, $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 接近。影响降水化学的因素按程度大小依次为区域亚洲粉尘、局地源物质、酸性污染成分以及海洋(或盐湖)源物质等。降水的pH和电导率分别介于5.7~7.9和3.0~292 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间。夏季降水的pH较小且电导率的季节变化不明显。电导率主要取决于区域亚洲粉尘的输入量,而pH除亚洲粉尘的影响外更受酸性污染物质(主要为 $\text{NO}_3^-$ )的控制。局地源物质对 $\text{Ca}^{2+}$ 的影响超过了亚洲粉尘,海洋或盐湖源物质处于次要位置<sup>[70-71]</sup>。1996年5-6月的大气环境呈碱性,降水反映了大气的基本状况且对 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ 具有较高的清除率<sup>[72]</sup>。2003年4月至2004年2月的降水中主要阴、阳离子是 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 且其季节变化主要受气象和人为要素的控制。亚洲矿物气溶胶是降水离子含量的主要贡献者且春季贡献最大。城镇附近的降水化学受居民煤燃烧排放物的影响,尤其在冬季强烈受逆温层的影响。城镇降水中的离子浓度明显高于高山地区,城镇受人为污染的影响较大<sup>[73]</sup>。乌鲁木齐2000-2005年的酸性降水主要以降雪形式出现(冬季)且 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度相对较高,pH的最大值出现在冬季外的尘暴期间,离子的高浓度是由冬季的低风速和强逆温层以及冬季以外尤其是春季伴随着强风的尘暴引起的。冬季降水的离子主要源自煤的燃烧,城市外的土壤微粒、再悬浮粉尘、当地工业进程、汽车尾气排放对冬季外降水的离子起着主要作用。 $\text{SO}_4^{2-}$ 源自煤的燃烧, $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 受煤燃烧和工业进程的影响, $\text{NO}_3^-$ 源自冬季煤的燃烧以及冬季外的汽车尾气排放, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 源自冬季煤的燃烧和再悬浮粉尘以及冬季外的地壳物质, $\text{NH}_4^+$ 源自冬季煤的燃烧以及冬季外的汽车尾气排放、工业和畜牧业进程等人为排放<sup>[74]</sup>。降水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 明显高于城镇和高山区,乌鲁木齐的污染受人为的影响最为严重。

乌鲁木齐河源1号冰川1980年雪冰的矿化度较低,总硬度随矿化度增大而增大。水体的阴、阳离子分别以 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 为主且 $\text{Ca}^{2+}$ 大于 $\text{Mg}^{2+}$ ,体现了低矿化度水的特点。 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 随离子总量的增加而增加,说明其主要成分是难溶的碱土金属碳酸盐。矿化度、阴离子、阳离子和部分痕量元素含量随海拔降低而增大,积累区离子含量低

于消融区,这是因为冰川运动时间愈长表碛和泥沙中的含盐物质溶解到水体中的数量以及消融区冰面风吹尘埃的数量就愈多,且冰面径流也可富集离子。雪中的 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 含量远大于 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ ,说明主要受大陆性气候影响<sup>[75]</sup>。1989年的雪坑的主要离子为 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ ,高载量的离子来自中亚广阔干旱区的粉尘,乌鲁木齐人为源的排放是下方降水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的重要来源<sup>[76]</sup>。1995年6月至1996年6月的冬季和夏季雪坑的pH和电导率存在正相关关系,与两者均受碱性尘埃物质控制一致。冰芯的pH与电导率以及它们与 $\text{Ca}^{2+}$ 均存在显著的正相关关系,表明自然源的碱性尘埃物质仍是pH和电导率的主要控制因素且近年来本区的大气环境状况仍主要受制于自然因素的波动<sup>[71]</sup>。2002年9月至2004年9月的积累区表层雪的pH和电导率的高值与春季和夏初的NE和ENE的最大风速保持一致,说明pH和电导率的峰值主要源自同期强风引起的局地和区域粉尘气溶胶。夏末的pH和电导率较低且pH分别指示了春季和冬季碱性的强弱,7-8月的pH和电导率的峰值可能主要来自湿沉积和向冰川区的长距离传输, $\text{Ca}^{2+}$ 是影响pH和电导率的关键离子<sup>[77]</sup>。2004年1月至2005年1月的积累区表层雪的 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度在夏季最高、冬季最低,浓度峰值均出现在夏季且 $\text{Ca}^{2+}$ 峰值的出现稍早于 $\text{Mg}^{2+}$ 。二者浓度在冬季均有升高,尤以 $\text{Ca}^{2+}$ 更为显著。 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 可反映它们在大气中的变化趋势,受亚洲粉尘影响 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度远高于其他地区<sup>[78]</sup>。表层雪中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的变化也可反映其在大气中的浓度变化<sup>[79]</sup>。2007年4、8和10月的新雪中离子浓度的变化趋势与气溶胶相似且 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{K}^+$ 与气溶胶的相关性很好,说明这些离子基本能反映它们在大气中的状况<sup>[80]</sup>。2004年3月至2005年3月,表层雪中的阴离子浓度为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$ 。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cl}^-$ 在夏半年变化强烈且出现最大和最小值,冬半年浓度小而稳定。 $\text{NO}_3^-$ 夏半年变化强烈,冬半年呈上升趋势; $\text{F}^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 的波动范围小, $\text{PO}_4^{3-}$ 年波动不规则。有机酸根浓度为 $\text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > (\text{COO})_2^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 。 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 在夏半年变化强烈且出现最大和最小值,冬半年浓度小而稳定; $(\text{COO})_2^-$ 在全年的波动明显,夏半年和冬半年的11-12月均出现峰值。有机酸和无机阴离子的季节变化受周围地理环境和西风气流的影响,适宜的天气条件也会将周

边城镇人为污染物输送至1号冰川区,这对主量化学成分的影响比较明显且表现为夏季浓度剧变期和冬季浓度稳定期,而微量组分不受大气环流季节特征的影响且它们在全年均有波动性。在外界条件不变的情况下,表层雪可长时间保存其化学组成不被改变<sup>[81]</sup>。

乌鲁木齐河源1号冰川1986年8月的雪冰中Cd、Zn、Pb、Cu浓度为:陈冰>新冰>冰雪水,其浓度总量大于博格达峰,这与采样点分别位于天山北坡的迎风面和博格达峰的背风面有关<sup>[82]</sup>。2002年9月至2003年9月的雪坑中Pb、Cd、Zn、Fe和Al浓度均较世界其他冰川区高。这些金属主要来自岩石风化物和土壤粉尘及人类活动的污染,不同季节其来源及输入量不相同。雪坑中各金属的浓度与同期气温有较好反相关关系,受雪坑融水影响各金属浓度在冬季出现最大值、夏季和秋初出现最小值<sup>[83]</sup>。冰芯的甲酸和乙酸是大气的主要化学组成且其含量超过了硫酸,甲酸和乙酸主要来自周边地区生产和生活过程中煤燃烧的人为污染物;草酸主要来自人类活动的大气污染,与珠峰远东绒布冰川过去40年的草酸记录具有相同的变化特征。过去43年该地区人为要素造成的环境汚染不是酸化而是碱化,草酸含量变化大致与西部工业和环保事业的发展历程一致,是西部大气汚染变化的一种反映<sup>[84-86]</sup>。尽管远东绒布冰川的草酸根含量是1号冰川的7倍左右,但其草酸根的峰值几乎一致,表明两地可能拥有相同的草酸根来源且可能是同一类型的来源。草酸根含量的变化与南亚地区工业和经济发展以及环保的发展历程一致,且它直接或间接来自人类生产和生活过程中造成的大气汚染<sup>[84]</sup>。与格陵兰和南极相比,极地雪冰中的生物有机酸含量较低、分辨率差;中低纬地区山地冰川与人类活动关系密切,人类污染向雪冰中输入有机酸的强度较大,雪冰中有机酸含量远高于极地地区,因此生物有机酸记录反映其汚染信息的分辨率高于极地地区。天山地区四面为沙漠和戈壁所包围、植被覆盖率极低,植物的释放对雪冰有机酸记录的贡献很小,有机酸直接源于近距离的人类污染且未经长距离的传输和复杂的大气化学反应,这为研究人类生产生活对大气环境的污染和影响提供理想场所<sup>[87]</sup>。

哈密庙尔沟平顶冰川2004年9月的雪坑中主要离子为Ca<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。雪层中的阳离子关系可在冰中得以反映,离子与海拔相关性不明显,可

能与海拔跨度较小和雪坑较疏有关;冰中的离子与海拔具有明显的相关性,说明淋融作用随海拔升高和气温降低逐渐减弱。雪坑中的pH和电导率呈正相关关系,异于哈希勒根51号冰川的负相关<sup>[88-89]</sup>。哈希勒根51号冰川2004年8月的雪坑中主要离子是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca<sup>2+</sup>,雪层和冰中的离子特征与庙尔沟平顶冰川差别较大,可能与庙尔沟平顶冰川处于塔克拉玛干沙漠、鄯善沙漠和古尔班通古特沙漠的下风向相关,还可能与淋融作用的强弱和沉积通量的高程效应有关<sup>[89]</sup>。2004年8月、2005年和2007年9月的积累区雪坑中不溶粉尘和主要离子具有明显的季节变化特征,雪坑中主要离子在沙尘季节的浓度明显高于非沙尘季节。粉尘与Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>以及电导率有很好的相关性,说明雪冰化学特征受大气粉尘的影响明显。积雪中的离子主要源于陆源矿物粉尘,因降水受西风带影响离子除陆源矿物外还有海洋源<sup>[90]</sup>。哈希勒根48号冰川冰芯的电导率随深度而增大,说明冰川的粉尘源区和传输途径中的大气趋于变湿;1号冰川和庙尔沟平顶冰川冰芯的电导率随深度呈减小趋势,说明粉尘源区和传输途径中的大气趋于变干,反映了大气环境变化的空间差异。这些地区冰芯的电导率主要受中亚地区大气粉尘活动的影响,与Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>的相关性很高。冰芯的电导率在庙尔沟平顶冰川最大,1号冰川和哈希勒根48号冰川较小,这与不溶粉尘浓度和矿物离子浓度的空间分布一致,验证了雪冰电导率是大气环境变化的替代性指标<sup>[91]</sup>。托木尔峰西琼台兰冰川1978年的冰雪中K+Ca+Mn+Fe+Al含量远大于Na+Mg,与大陆性气候的影响有关。珠峰地区的冰雪痕量元素较托木尔峰低,与海洋性气候的影响有关。西琼台兰冰川雪中Cr的富集系数小于其他地区,说明冰川区的水汽来源主要受高空大气环流控制<sup>[33]</sup>。

东帕米尔慕士塔格冰芯中较高的甲酸、乙酸浓度可能与慕士塔格地处中低纬以及周边的人类活动有关。随着建筑装修、装饰业的兴起,甲醛大量使用可能是甲酸的重要来源<sup>[61]</sup>。Pb浓度自1973年大幅升高,分别在1980年和1993年左右出现高值,自1993至今逐渐降低。Pb浓度揭示了过去几十年中亚大气Pb污染状况及污染源,可能主要与中亚的塔吉克斯坦、吉尔吉斯斯坦等五国的Pb工业活动有关<sup>[92]</sup>。Sb浓度显著高于加拿大北极和格陵兰雪冰中的浓度,说明大气Sb的自然循环受到人类活

动影响。Sb浓度也揭示了吉尔吉斯斯坦的Sb矿开采和冶炼活动以及来自中亚的哈萨克斯坦等国的煤炭燃烧也是Sb的来源之一。20世纪60年代中后期至90年代初期,中亚与Sb有关的区域人类活动呈增加趋势,90年代初期随着前苏联解体呈减弱趋势,Sb浓度的变化揭示了中亚国家人类活动对该区的影响<sup>[93]</sup>。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度在20世纪初突然降低且至1990s末达到最大值。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>自20世纪40年代以来的增加揭示了20世纪NH<sub>3</sub>的人为源排放增强,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与温度变化趋势的相似性反映了全球变暖背景下NH<sub>3</sub>排放与NH<sub>x</sub>沉降对气温升高的响应。该区大气的NH<sub>3</sub>主要受中亚及周边地区排放源的影响<sup>[94]</sup>。

### 3.3 昆仑山和唐古拉山区

昆仑山东段煤矿冰川1992年的雪坑中阳离子浓度为Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>,与地壳中的顺序一致,说明该区的阳离子受陆源物质控制。离子浓度的范围明显大于同年冬克玛底冰川的雪坑,也大于1991年希夏邦玛平顶冰川海拔6140 m的雪坑。离子浓度分别在高粉尘和低粉尘季节出现高值和低值,且离子浓度随海拔降低而升高,这与周围环境和陆源物质的影响有关<sup>[62]</sup>。越向冰川下部化学离子含量越高,与古里雅冰帽离子随海拔分布的趋势一致<sup>[95]</sup>。该冰川北邻盐湖、沙漠、戈壁地带,西有煤矿,且该区强烈的风沙作用有利于陆源物质的吹扬并向冰川区迁移和沉积<sup>[96]</sup>,因而阳离子浓度高于冬克玛底冰川和希夏邦玛冰川<sup>[62]</sup>。黄河源阿尼玛卿山耶和龙冰川2005年9月的表层雪中阴、阳离子浓度分别为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>和Ca<sup>2+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>。陆源物质是雪冰化学的主要来源。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在高粉尘季节浓度大、湿润季节浓度小,与Ca<sup>2+</sup>的季节变化相似,表明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>既有来自中亚干旱沙漠地区的粉尘,也存在不同于其他离子的来源。较高的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度可能与周围的放牧有关<sup>[97]</sup>。马兰冰芯中的Cd和Pb浓度均高于南极,但低于北极<sup>[98]</sup>。Pb浓度低于青藏高原南部达索普冰芯<sup>[99-100]</sup>,Cd浓度低于古里雅冰芯<sup>[101]</sup>。Cd和Pb存在共源,它们的浓度代表了该区雪冰的背景值<sup>[102]</sup>。

昆仑山西段古里雅冰帽海拔6090~6800 m表层雪和冰中的阳离子以Ca<sup>2+</sup>浓度最高,阴离子以Cl<sup>-</sup>或SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>较大,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>较小。表层雪的离子浓度随采样点接近冰帽边缘逐渐增大(Cl<sup>-</sup>除外),冰中离子浓度的变化趋势更加明显。冰帽的离子来源受陆源物质控制且主要来自于干旱区的粉尘,Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

除陆源外可能还有其他来源<sup>[95,103]</sup>。古里雅冰芯中的K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>自冰帽中心向边缘的增大趋势反映了陆源物质的影响,因越靠近边缘由裸露区所提供的陆源物质越多<sup>[104]</sup>。Ca<sup>2+</sup>主要源于周围地表矿物中的重碳酸钙且其浓度呈明显减少趋势,说明大气尘埃随气候变暖逐渐减少、与冷期尘埃增加和暖期尘埃减少一致<sup>[105-107]</sup>。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要源于太阳活动、平流层N<sub>2</sub>O氧化和陆源气团,陆源气溶胶可能为HNO<sub>3</sub>提供了赋存、沉降的载体,太阳活动是NO<sub>3</sub><sup>-</sup>长期变化趋势的主控因子<sup>[108-109]</sup>。冰芯的化学成分明显受陆源物质影响,即青藏高原北部广阔的干旱、半干旱环境中陆地地壳尘埃使雪水的pH明显高于降水。对pH和电导率贡献最大的是来自干旱环境中含Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等的碱性物质,部分SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>来自陆地地壳物质。陆源物质和海盐粒子对Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>可能同等重要<sup>[51]</sup>。冰芯中的甲酸、乙酸具有明显的季节变化,峰值一般对应于夏季层位,说明它们的来源不同于阳离子且粉尘不是其主要来源。甲酸和乙酸记录与冰芯δ<sup>18</sup>O和阳离子记录的对比说明甲酸具有较敏感的气候指示意义<sup>[110]</sup>。崇测冰芯中的Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度自上世纪90年代以来在波动中呈阶梯状下降趋势、与暖湿气候变化方向一致;Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要源于中亚内陆的陆源物质和青藏高原的盐湖,揭示了亚洲粉尘在全球环境变化中的源区地位<sup>[111]</sup>。

唐古拉山冬克玛底冰川1989年的老雪与新雪的矿化度差别很大,老雪偏碱性、新雪中性偏酸,新、老雪受附近地表可溶盐的污染程度不同<sup>[63]</sup>。各拉丹冬峰1989年的新雪、粒雪的矿化度低于藏东南、横断山等海洋型冰川区,也低于西昆仑山等大陆型冰川。阴、阳离子分别以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和Ca<sup>2+</sup>为主。近期沉降的冰雪的pH低于老冰雪,说明有弱酸污染的倾向<sup>[112]</sup>。2005年的雪坑中离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>除外)之间存在明显正相关关系,说明它们具有较一致的来源。季风期的Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>比率接近海水,表明夏季降水受海洋性水汽源的影响较为明显。季风期和非季风期的离子浓度差异较大,青藏高原冬、春季频发的尘暴事件是造成非季风期尘埃源离子高浓度的原因,雪冰化学受印度夏季风和陆源气溶胶的双重影响<sup>[113]</sup>。

### 3.4 喜马拉雅山区

野博康加勒冰川区1996年7-8月的降水(5400 m和6000 m)中离子浓度的变化幅度很大,K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>

$\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的变化具有同相性且顺序为 $\text{Na}^+>\text{Ca}^{2+}>\text{K}^+>\text{Mg}^{2+}$ ,指示印度洋水汽来源的影响<sup>[114-116]</sup>。降水中的离子峰值均出现在降水次数较少的阶段且大气气溶胶因长时间积累含量较高,所以降水中各离子成分含量也高。在降水频繁阶段,由于降水的冲洗作用离子浓度大大降低。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和阳离子的变化趋势相似,但 $\text{NO}_3^-$ 的变化比较特殊,这与 $\text{NO}_3^-$ 的产生机制较复杂有关<sup>[42,116]</sup>。6400 m和7000 m雪坑的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度远低于降水,这可能是由于降水采集点周围为裸露的细碎冰碛物,风可把一些物质带到空中,从而使大气气溶胶含量增大,同时也会在降雪过程中把一些杂质带到集雪盆中<sup>[116]</sup>。

达索普冰川区1997年8-9月的降水受人类活动影响很小,少数样品较低的pH可能与印度工业污染或喜马拉雅山南坡人类活动影响有关<sup>[117-119]</sup>。降水中的 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Na}^+$ 主要源自海洋, $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 以陆源为主。降水中非常低的主要离子浓度说明夏末希夏邦马峰地区的大气非常洁净,原因是海拔较高且夏季较高的降水频次对大气有清洗作用。除局地陆源物质输入外,降水化学受人类活动和远距离陆源物质输入影响相当微弱,8-9月降水化学代表偏远地区,特别是低纬高海拔地区降水的本底状况。与青藏高原和全球其他偏远地区相比<sup>[60,64,114]</sup>,南坡的樟藏布冰川区降水中的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度远高于北坡降水,说明南坡主要受海洋性气团影响。达索普冰川区夏末降水中的主要离子浓度远低于青藏高原其他地区,反映了降水物质来源的区域性差异。降水中的阴离子以 $\text{NO}_3^-$ 浓度最高,青藏高原中部和北部地区以 $\text{SO}_4^{2-}$ 最高,表明不同地区不同物质来源对两种离子的贡献有差异。以陆源为主的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度远低于其他地区,说明夏末大气中的陆源尘埃很少且与Wake等研究结果一致<sup>[18]</sup>。夏末降水中的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度远低于印度洋阿姆斯特丹岛降水约2个数量级<sup>[10]</sup>,说明海洋性气团在到达希夏邦马峰北坡时其化学特征消失殆尽。在全球范围内,该区降水的主要离子浓度与南极、格陵兰冰盖内陆地区的雪冰相当<sup>[120-121]</sup>。1997年的夏末降水中离子间的相关性随降水气团性质的不同有差异。局地大陆性气团降水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 之间存在显著的正相关,而海洋性气团离子间的相关性变化较大。夏末降水的 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度随海拔升高呈减小趋势, $\text{SO}_4^{2-}$ 为增大趋势。这些变化趋势是大气中离子主导来源的影响所致,同时对流

层中上部夏季风期间降水主要离子的高程分布特征表明,因受大气陆源尘埃的影响相当小大气成分的高程分布反映了夏季对流层中上部大气的真实状况<sup>[122]</sup>。

达索普冰川1997年海拔6400~7000 m的雪冰中检测出源于自然生物的有机化合物C<sub>15</sub>-C<sub>33</sub>的正构烷烃、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>的一元正脂肪酸、C<sub>24</sub>-C<sub>31</sub>的正脂族-2-酮及酯,但未发现存在于对流层下部稳定性较低的化合物,显示了对流层中上部与对流层下部在有机组成上不同。检出源于石油残余物的姥鲛烷、植烷、C<sub>19</sub>-C<sub>29</sub>的长链三环萜、C<sub>24</sub>四环萜、C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>的 $\alpha\beta$ 型藿烷、C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>甾烷以及叠加于生物源上的正构烷烃,表明偏远且处于对流层中上部的希夏邦马峰地区已受到人类活动有机质的污染,污染源主要与中东地区有关。一些有机指标与降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 有很好的对应关系,可划分出季风盛行和西风盛行期,对本区乃至青藏高原大气环流有指示意义<sup>[123-124]</sup>。夏季风盛行时,正构烷烃nC<sub>17</sub>>nC<sub>29</sub>,正构烷烃的nC<sub>29</sub>/nC<sub>27</sub>、nC<sub>22</sub><sup>+</sup>/nC<sub>21</sub><sup>+</sup>、nC<sub>29</sub>/nC<sub>24</sub>、C<sub>30</sub>酮/C<sub>30</sub>酯、C<sub>24</sub>四环萜/C<sub>24</sub>三环萜等比值和CPI<sub>n</sub>值降低;西风盛行时,正构烷烃nC<sub>29</sub>>nC<sub>17</sub>,正构烷烃的nC<sub>29</sub>/nC<sub>27</sub>、nC<sub>29</sub>/nC<sub>24</sub>、C<sub>30</sub>酮/C<sub>30</sub>酯、C<sub>24</sub>四环萜/C<sub>24</sub>三环萜等比值和CPI<sub>n</sub>值升高<sup>[123]</sup>。冰芯记录保存了南亚季风活动和区域人类活动对环境影响的信息,离子浓度的季节变化取决于区域盛行气团和大气环流形式的季节变换以及降水变化;降水化学主要受地壳源和人类污染源组分的影响,海盐组分的贡献相对较小<sup>[125]</sup>。离子记录指示了现代夏季风和尘埃信号,冰川区没受到人类活动的较大影响, $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 可做为青藏高原南部对流层中上部离子浓度的本底<sup>[126]</sup>, $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 除尘埃源外还有其他来源,亚洲干旱半干旱区的春季沙尘输入是粒雪芯中离子高浓度的主要原因。春季的尘暴输入对 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的贡献最大, $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 次之,且对 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{K}^+$ 有一定影响<sup>[118,127]</sup>。 $\text{NO}_3^-$ 浓度在工业革命前基本保持不变,1870年以后开始增加,1930年以后增加趋势加大,揭示20世纪南亚地区人类活动排放NO<sub>x</sub>的逐渐增多。NO<sub>x</sub>记录表明人类活动排放的NO<sub>x</sub>已影响到整个北半球<sup>[128]</sup>。希夏邦马峰雪冰化学季节转换的主要时期是春季和夏季<sup>[57,119,129-130]</sup>。雪冰离子浓度的峰值出现在春季,与3-5月亚洲尘暴活动的高峰期一致<sup>[129,131]</sup>;离子浓度的最低值出现在夏末,说明尘埃物质的沉降减少且降水对气溶胶的清洗作用增强<sup>[52,56,119,132]</sup>。冰芯

中的Pb含量在50年代很低、甚至低于同时期的格陵兰,可认为该值接近希夏邦马地区的自然本底值,而后期的增长在很大程度上是由人类工业活动加剧造成的且这种增长自70年代至今非常显著。南亚及东南亚等发展中国家因近年来工业发展较快且没有禁止含Pb汽油的使用而对铅增长的贡献较大<sup>[99-100]</sup>。

珠峰东绒布冰川和中绒布冰川1975年的海拔7050 m至顶峰的冰雪中Hg、As、Sb、Cu、Cr、Zn等含量没有显著差别,反映了高海拔地区降水或气溶胶中微量元素含量随海拔高度变化无明显差异。Hg、Cu和Sb与南北极基本相同。As和Cr比南极高,Zn相当于美国降水。微量元素的富集系数除Zn外与南北极气溶胶相仿,且微量元素除地球的自然作用外主要与人类的经济活动的污染有关<sup>[32]</sup>。绒布冰川区1997年5月的表层雪的pH略高于祁连山西段和天山西段,低于希夏邦玛峰野博康加勒冰川,远高于南迦巴瓦峰、贡嘎山、天山东段、阿尔泰山和祁连山东段<sup>[133-134]</sup>。人类活动的酸污染对珠峰地区的影响不大,本区是全球大气环境本底的代表地区之一。东绒布冰川区1998年8-9月的降雪中阴阳离子浓度分别为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ ,主要离子浓度与降雪量成反比且反映了降水对离子的冲洗作用<sup>[116,135]</sup>。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 为海洋源且验证了珠峰地区的水汽主要来自印度夏季风<sup>[115]</sup>,以尘埃源为主的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 反映了陆源物质对降水化学的影响,降水中 $\text{NO}_3^-$ 的低浓度表明珠峰地区的降水基本未受到人类活动的影响且可代表全球偏远地区的本底。由于水汽来源、降水频次、尘暴活动等影响珠峰地区不同季节降水化学的差别较大,降水化学可反映不同的水汽来源和气候状况,除季节性变化外降水化学的地域差异也很明显<sup>[135]</sup>。夏季风降水期间离子浓度降低,非夏季风降水期间离子浓度升高。陆源物质(如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ )表现得特别明显,即使在夏季风降水期间较强的粉尘(或沙尘暴)降水事件会在雪坑中留下痕迹<sup>[130]</sup>。2005年4月新降雪污染物(HCB,p,p'-DDT,p,p'-DDD)源于印度北部,且中低纬高海拔地区对周边地区持久性有机污染物(POPs)具有冷富集作用。污染物浓度与海拔的相关性体现了源区与采样区的相对位置对有机氯农药(OCPs)浓度与海拔高度相关性影响的重要性<sup>[136]</sup>。东绒布冰芯中的 $\text{Na}^+$ 指示印度夏季风的强弱变化; $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 反映珠峰地区尘埃的季节

变化,表现为春季峰值和夏季低值且冬春季的高浓度可能来自南亚的塔尔沙漠及西亚干燥少雨的高原或撒哈拉沙漠; $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 表现出高频的季节变化特征,存在春季峰值和夏季低值<sup>[137]</sup>。远东绒布冰芯近200年的草酸根变化与 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的一致性较差,说明草酸根来源异于大气尘埃和生物来源。气温在一定程度上影响着大气草酸根的变化,但气温不是主导因素,气温升高可能引起草酸根的生物来源和大气中烃类氧化作用的增强等。19世纪,草酸根的浓度变化在40-70年代相对低值,其他年代相对高值。20世纪以来,草酸根浓度的迅速升高反映了人类工业活动对大气环境的污染。20世纪50-80年代,大气中受人类工业活动污染的草酸根浓度约为19世纪自然本底的3倍,其中60年代人类活动排放的草酸盐类对大气的污染最为严重<sup>[138]</sup>。以珠峰地区为代表的高海拔冰川区的大气环境非常洁净,工业污染物和陆源物质的输入较少。

### 3.5 藏东南和横断山区

南迦巴瓦峰以西的则隆弄冰川的矿化度低于天山托木尔峰冰川、祁连山冷龙岭冰川、唐古拉山冰川以及当地雨水和冰川融水。东北的噶隆拉冰川雪崩的矿化度由雪-冰川冰-冰川融水-河水渐次递增;西南的那木拉冰川的矿化度与那木拉错湖水接近,反映湖水由冰川融水补给。冰川冰、雪中的Mo、Co、Cr、Sr、As含量低于冰川融水、河水、湖水和泉水,Ni、Cu、Zn、V、Pb、Cd、Ti、Sn、Hg、Ag、Se等在各水体中的含量无明显差异,Ni、As、Ti等在冰川冰、雪中的含量均很低<sup>[140]</sup>。羊卓雍流域蒙达岗日冰川和枪勇冰川雪坑中阴、阳离子浓度的排列顺序、量级基本一致,说明雪坑表现的化学组成和水汽来源相同。该流域雪坑离子浓度与青藏高原南部接近,与高原北部差别明显。印度季风对雪坑离子浓度的影响显著, $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 在季风季节的增高主要受植被、牲畜、人为活动以及雷暴的影响,且 $\text{NH}_4^+$ 甚至高于 $\text{Ca}^{2+}$ 。除海洋源外当地的湖泊也是 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 的重要来源。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 在季风季节显著降低,近源粉尘对雪坑化学成分的影响导致 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 随海拔降低而升高<sup>[141]</sup>。

玉龙山白水1号冰川2006年的雪坑中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度显著大于贡嘎山海螺沟1号冰川( $\text{Ca}^{2+}$ 最为显著), $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{K}^+$ 差别不大。受离子来源方式、沉降方式、沉积后过程等影响,两冰川区离子的共源性较差。人类活动造成的污染对

子贡献的可能性很小,但高原冬季风有贡献。海螺沟1号冰川离子的非海洋源主要是大气环流和高原冬季风的输入,白水1号冰川主要是近源物质输入,两地区的离子来源存在较大差异<sup>[142]</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 在新降雪和气溶胶中的浓度存在差异,说明气溶胶化学主要受局地环流的影响,降雪化学受长距离传输的影响<sup>[143]</sup>。白水1号冰川冰芯中的可溶性离子以 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度较高、 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 较低、 $\text{Ca}^{2+}$ 最高、 $\text{K}^+$ 最低,指示了冰雪物质主要来源于陆地且由冬季风形成。 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Na}^+$ 的来源相同, $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度均很低,说明冰川很少受到人类活动的污染<sup>[144]</sup>。玉龙山主要受局地碱性陆源物质控制。冰芯的pH和电导率与降雨量和周围地表可溶性离子的输入量关系密切,与降雨量呈显著负相关关系。冰芯的pH和电导率结合TSP能有效反映冰川区干湿的年际变化,是大气环境状况的敏感指示器<sup>[145]</sup>。

### 3.6 其他地区

五道梁1989年8月的降水pH(7.22)接近中性且比黄山、庐山、石塔山、梵净山的高一些<sup>[146-149]</sup>,表明大气受人为排放的酸性物质如 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等的影响很小且降水在形成过程中受某种碱性物质影响<sup>[60]</sup>。较高的pH可能主要是由降水中 $\text{NH}_4^+$ 含量的增高和来自天然土壤的碱性气溶胶粒子的作用引起的。 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度相对较低、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 相对较高,这是因为产生于孟加拉湾和南海一带的气团在北上途中不断被含 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 少而 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 多的空气稀释。降水的化学组成虽然比南极的含量高<sup>[150]</sup>,但 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 等含量远低于印度洋的阿姆斯特丹<sup>[10]</sup>,离子浓度的范围与北美的阿拉斯加接近<sup>[151]</sup>。该区受人类活动的影响很小,其上空大气基本保持了天然大气的质量状况,降水的化学组分能反映降水气团在传输过程中其化学组分的变化过程,代表了降水化学组成的本底值<sup>[60]</sup>。低层大气气溶胶在夏季和秋季有3个相同源:地表土壤源、海洋源和局地污染源,但春季无海洋源且地表土壤源分为大范围背景土壤尘和局地土壤尘。地表土壤源在全年为五道梁气溶胶的主要来源<sup>[152]</sup>。瓦里关1997年的降水pH和电导率分别为6.4和14.8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度相对较低且是降水的主要致酸物质,说明降水较为洁净且相对远离工业污染源。 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度增高时降水的pH趋于增大,表明北方干旱区碱性气溶胶对降水的中和作用且 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{K}^+$ 可能与局地生物体燃烧排放关系密切。除 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 相对偏高外,其

他离子水平同日本和加拿大等国外清洁站点相当,低于中国南、北方酸雨监测站结果<sup>[153-155]</sup>。瓦里关大气环境在青藏高原代表性有待进一步考证<sup>[155-156]</sup>。纳木错地区2005年8月至2006年8月的降水中主要离子是 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 且其浓度与降水量呈负相关关系,降水的pH为6.59且降水的酸性主要被 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 所中和。降水化学主要受区域的地壳粉尘和当地居民燃烧产物的控制,盐湖对降水化学有重要影响。降水中主要离子(尤其是地壳源离子)浓度高于同一地区的扎当冰川高海拔的雪坑,反映了海拔和局地对流性降水影响的差异<sup>[157]</sup>。

拉萨1997-1999年的降水呈碱性(pH=7.5)且1987-1988年的碱性更强(pH=8.37),当雄、安多、定日的降雨也呈碱性。西宁和格尔木20世纪90年代初之前的降雨为碱性,但降雨的pH分别于1992年和1995年降到7以下<sup>[156, 158-159]</sup>。拉萨、当雄、安多、定日降雨的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 浓度较低,与大洋上一些偏远荒岛的观测结果一致<sup>[6, 160]</sup>,且低于有工业活动的西宁和格尔木,表明高原腹地的拉萨、当雄、安多和定日等城镇相对西宁和格尔木目前还没有受到人类工业活动造成的严重大气污染<sup>[57, 59, 139]</sup>。由于污染加重,西宁1990-2000年的降雨的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NO}_3^-$ 浓度比1988年的要高许多。这些城市降水中的阴、阳离子分别以 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 为主。丽江1989-2006年的降水中的主要离子是 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ ,阴离子浓度显著高于阳离子且 $\text{SO}_4^{2-}$ 是降水酸度的主要贡献者。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 浓度自2002年以来明显上升, $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度在波动中逐渐上升; $\text{Cl}^-$ 浓度自1999年以来显著下降, $\text{Na}^+$ 浓度在2000年以后明显升高。降水中的离子主要源于陆源物质,即人类活动和工业区的污染物质<sup>[161]</sup>。降水和风速对离子浓度的影响明显,降水量和风速愈大离子浓度愈低,反之亦然。 $\text{Na}^+$ 是海洋源, $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 主要是陆源物质输入, $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Cl}^-$ 的海、陆源物质的贡献相当,人类经济活动导致的各类污染是大气环境变化的主要原因。丽江周边工业区的污染物质主要通过局地环流输入,南亚、东南亚和中国东南沿海工业区的污染物质主要随季风环流输入<sup>[162]</sup>。

可见,青藏高原高海拔地区的雪冰化学代表了中纬度对流层中上部的本底,雪冰中主要离子的时空分布揭示了大气气溶胶的源区和传输且其形成过程与大尺度大气环流、季风和局地尘暴等事件密切相关,而且反映了控制雪冰化学的东南-西北向

传输的季风过程以及从高原北部向南部传输的扬尘天气过程<sup>[49,52,70,129,131,163]</sup>。在空间上,这两种过程在唐古拉山一线达到准平衡;在时间上,干冷季节对应大风季节、暖湿季节对应少风季节<sup>[14]</sup>。雪冰电导率依赖地壳源的碱性矿物盐类杂质,与雪冰酸度呈反相关关系<sup>[164]</sup>。高原北部雪冰电导率与其碱度和Ca<sup>2+</sup>等陆地尘埃源的离子呈正相关关系。冰芯电导率可作为揭示高原尘暴历史的替代指标,若结合微粒和Ca<sup>2+</sup>等化学参数冰芯电导率可作为反演大气粉尘变化的指标<sup>[165]</sup>。高原降水整体呈碱性,降水中的陆源物质主要来自当地含碱性阳离子、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和自由可溶盐的表层土壤。高原地区是全球大气污染最少的区域之一,但20世纪80-90年代以来有污染加剧的可能<sup>[59,139,159]</sup>。喜马拉雅山冰川区夏季的大气非常洁净,季风降水化学代表偏远地区,特别是低纬高海拔地区对流层中上部的大气质量和本底值<sup>[119,135,166]</sup>。喜马拉雅山对Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等离子的空间贡献不是一个有效屏障,但对Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>的屏障作用比较明显且对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的屏障作用显著。Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>和K<sup>+</sup>受地理位置的影响比较显著。雪冰中的主要离子在冬、春季的高值并非主要来自中亚和中国西北的干旱、半干旱地区,还来自南亚的塔尔沙漠以及西亚干燥少雨的高原地区或北非的撒哈拉沙漠<sup>[1,167]</sup>。喜马拉雅山中部高海拔降水中主要离子的最低值出现在夏季,反映了大气尘埃物质的减少且与降水对气溶胶的清洗作用有关<sup>[52,54-58,124,132]</sup>。

## 4 研究展望

综上所述,针对中国西部冰冻圈地区的大气降水化学已开展了大量研究且已取得一些重要研究成果,但同世界其他地区相比该地区的研究仍比较缺乏。鉴于该地区的降水化学是综合评估东亚等地区人类活动影响和大气污染状况及其与水汽传输过程等关系的有效手段,是研究全球和区域气候环境变化的重要工具,对气候环境演变中自然和人为影响的综合性评估以及将来空间分布模型的建立具有重要意义,为此还应加强以下方面的研究:

(1) 长期系统性的监测。对于低海拔地区,结合全球大气监测网、全国酸雨监测网、中国科学院和国家野外观测台站等科学布设有区域代表性的定位监测点,进行长期监测并获取不同区域的降水化学参数;对于高海拔地区,结合研究项目所属的

半定位监测点和监测站选择典型冰川采集雪冰样品和钻取浅冰芯,补充大气降水化学的资料库。

(2) 全面深入性的研究。在传统分析基础上,利用色谱、质谱、色质联用等先进技术深入开展大气降水中痕量元素、有机物(如苯、酚、有机酸、卤代烃、多环芳烃等)等的研究,为评估人类活动对大气环境的影响提供更多证据。对大气降水化学的时空变化特征进行研究并探索其与人类活动、大气环流等相互关系,建立大气降水化学空间分布模型。

(3) 气-雪-冰的现代过程研究。大气降水化学与气溶胶中的化学成分密切相关,而且积雪和冰芯化学记录在很大程度上反映了大气化学的特征,但对某些成分以及每种成分在气-雪-冰中的迁移规律还不清楚,因此开展气-雪-冰的现代过程研究,对中国西部冰冻圈地区大气降水化学空间分布模型的建立具有重要意义。

## 参考文献

- [1] 康世昌,丛志远.青藏高原大气降水和气溶胶化学特征研究进展.冰川冻土,2006,28(3): 371-379.
- [2] Tiwaria S, Kulshrestha U C, Padmanabhamurty B. Monsoon rain chemistry and source apportionment using receptor modeling in and around National Capital Region (NCR) of Delhi, India. Atmospheric Environment, 2007, 41(27): 5595-5604.
- [3] Wang Y, Wai K M, Gao J, et al. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in North-eastern China. Atmospheric Environment, 2008, 42(13): 2959-2970.
- [4] Siva S B, Sekhar M, Riotti J, et al. Non-linear regression model for spatial variation in precipitation chemistry for South India. Atmospheric Environment, 2009, 43: 1147-1152.
- [5] Calvo A I, Olmo F J, Lyamani H, et al. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Viznar Granada, Spain (2002-2006). Atmospheric Research, 2010, 96 (2-3): 408-420.
- [6] Galloway J N. The composition of precipitation in remote area. Journal of Geophysical Research, 1982, 87(11): 8771-8786.
- [7] Al-Khashman O A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan. Atmospheric Research, 2005, 78(1-2): 1-12.
- [8] Luo L C, Qin B Q, Song Y Z, et al. Seasonal and regional variations in precipitation chemistry in the Lake Taihu Basin, China. Atmospheric Environment, 2007, 41(12): 2674-2679.
- [9] Li Y, Yu X L, Cheng H B, et al. Chemical characteristics

- of precipitation at three Chinese regional background stations from 2006 to 2007. *Atmospheric Research*, 2010, 96(1): 173-183.
- [10] Galloway J N, Gaudry A. The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean. *Atmospheric Environment*, 1984, 18(2): 2649-2656.
- [11] Satsangi G S, Lakhani A, Khare P, et al. Composition of rainwater at a semi-arid rural site in India. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(21): 3783-3793.
- [12] Halstead M J R, Cunningham R G, Hunter K A. Wet deposition of trace metals to a remote site in Fordland, New Zealand. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(4): 65-676.
- [13] Mayewski P A, Twicker M S, Whitlow S L. Climate change during the last deglaciation in Antarctica. *Science*, 1996, 272(16): 36-38.
- [14] 效存德, 秦大河, 任贾文, 等. 冰冻圈关键地区雪冰化学的时空分布及环境指示意义. *冰川冻土*, 2002, 24(5): 492-499.
- [15] Kang S C, Zhang Q G, Kaspar S, et al. Spatial and seasonal variations of elemental composition in Mt. Everest (Qomolangma) snow/firn. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(34): 7208-7218.
- [16] Xu J Z, Hou S G, Qin D H, et al. A 108.83-m ice-core record of atmospheric dust deposition at Mt. Qomolangma (Everest), Central Himalaya. *Quaternary Research*, 2010, 73(1): 33-38.
- [17] Wolff E W, Barbante C, Becagli S, et al. Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29(1-2): 285-295.
- [18] Wake C P, Dibb J, Mayewski P A, et al. The chemical composition of aerosols over eastern Himalaya and Tibetan Plateau during low dust periods. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(4): 695-704.
- [19] Osada K, Shido Y, Iida H, et al. Deposition processes of ionic constituents to snow cover. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(3): 347-353.
- [20] Liu Y P, Geng Z X, Hou S G. Spatial and seasonal variation of major ions in Himalayan snow and ice: A source consideration. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 37(2): 195-205.
- [21] Araguaas-Araguaas L, Froehlich K, Rozanski K. Stable isotope composition of precipitation over Southeast Asia. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(D22): 28721-28742.
- [22] Xiao C D, Qin D H, Yao T D, et al. The chemical records in the surface layer of a glacier in Tanggula Mts., Tibetan Plateau. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1998, 20(4): 458-465.
- [23] Tian L D, Masson-Delmotte V, Stievenard M, et al. Tibetan plateau summer monsoon northward extent revealed by measurements of water stable isotopes. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D22): 28081-28088.
- [24] Tian L D, Yao T D, MacClune K, et al. Stable isotopic variations in west China: a consideration of moisture sources. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112(D10): 1-12.
- [25] Liu Z F, Tian L D, Chai X R, et al. A model-based determination of spatial variation of precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  over China. *Chemical Geology*, 2008, 249: 203-212.
- [26] Ottar B. Air, Water, and Soil Pollution, 1976: 105-117.
- [27] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展. *化学进展*, 2009, 21(2-3): 266-281.
- [28] Lehmann C M B, Bowersox V C, Larson S M. Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985-2002. *Environmental Pollution*, 2005, 135(3): 347-361.
- [29] Zimmermann F, Matschullat J, Bruggemann E, et al. Temporal and elevation-related variability in precipitation chemistry from 1993 to 2002, eastern Erzgebirge, Germany. *Water, Air and Soil Pollution*, 2006, 170(1-4): 123-141.
- [30] Namrata D, Ruby D, Gautam R C, et al. Chemical composition of precipitation at background level. *Atmospheric Research*, 2010, 95(1): 108-113.
- [31] 章申, 于维新. 珠穆朗玛峰地区水化学特征, 珠穆朗玛峰地区科学考察报告, 1966-1968 (自然地理). 北京: 科学出版社, 1975: 102-123.
- [32] 章申. 珠穆朗玛峰高海拔地区雪冰中的微量元素. *地理学报*, 1979, 34(1): 12-17.
- [33] 王平, 骆鸿珍. 托木尔峰西琼台兰冰雪中的痕量元素含量. *冰川冻土*, 1980, 2(增刊): 77-79.
- [34] 田伟之, 李广生. 珠穆朗玛峰地区冰、雪、河水样品的反应堆中子活化分析//珠穆朗玛峰地区科学考察报告 (1975), 气象与环境. 北京: 科学出版社, 1980: 199-215.
- [35] 黎秉铭. 用高温石墨炉原子吸收法测定和研究珠穆朗玛峰地区冰雪水样中的镉、铅、铜、铬、锰//珠穆朗玛峰地区科学考察报告(1975), 气象与环境. 北京: 科学出版社, 1980: 216-221.
- [36] 陆宗鹏, 刘玉兰. 用逆向伏安法测定珠穆朗玛峰样品中铜、铅、锌、镉//珠穆朗玛峰地区科学考察报告(1975), 气象与环境. 北京: 科学出版社, 1980: 222-231.
- [37] 章申, 吴紫旺. 希夏邦马峰地区自然水(冰雪融水)的水化学特征, 希夏邦马峰地区科学考察报告, 中国希夏邦马峰登山队科学考察队. 北京: 科学出版社, 1982: 92-97.
- [38] 王平, 刘智. 阿尔泰山友谊峰地区冰、雪及其受冰川融水补给径流中的微量元素含量. *环境科学*, 1982, 3(3): 33-35.
- [39] 王平. 阿尔泰山友谊峰哈拉斯冰川冰雪痕量元素分析. *冰川冻土*, 1983, 5(1): 63-69.
- [40] 王平, 王靖泰. 敦德平顶型高海拔冰川区冰雪化学中的化学元素特征. *环境科学*, 1985, 6(3): 65-69.
- [41] Niewodniczanski J. The altitude effect on the isotopic composition of snow in high mountains. *Journal of Glaciology*, 1981, 27(95): 99-111.

- [42] Mayewski P A, Lyons W B. Chemical composition of a high altitude fresh snowfall in the Ladakh Himalayas. *Geophysical Research Letter*, 1983, 10(1): 105-108.
- [43] Lyons W B, Mayewski P A. Nitrate plus nitrite concentrations in a Himalayan ice core. *Geophysical Research Letters*, 1983, 10(12): 1160-1163.
- [44] Watanabe O. First Results from Himalaya Glacier Coring Project in 1981-1982. *Bulletin of Glacier Research*, 1984, 2: 7-13.
- [45] Mayewski P A. Snow chemistry from Xixabangma Peak, Tibet. *Journal of Glaciology*, 1986, 33(112): 542-543.
- [46] Jenkins M D, Drever J I, Reider R G, et al. Chemical composition of fresh snow on Mount Everest. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92(D9): 10999-11002.
- [47] Wake C P. Snow accumulation studies in the central Karakoram//Proceedings of the Eastern Snow Conference, 44th Annual Meeting. 1987: 19-33.
- [48] Wake C P. Glaciochemical investigations as a tool for determining the spatial and seasonal variation of snow accumulation in the central Karakorum, northern Pakistan. *Annals of Glaciology*, 1989, 13: 279-284.
- [49] 姚檀栋, 盛文坤, 蒲健辰. 青藏高原的冰雪化学研究//姚檀栋, 上田丰, 等. 青藏高原冰川气候与环境: 1989年中日青藏高原冰川考察研究. 北京: 科学出版社, 1993: 8-15.
- [50] 李忠勤, 姚檀栋, 皇翠兰, 等. 古里雅冰帽中化学沉积特征和现代大气环境记录. 青藏高原形成、演化、环境变迁和生态系统研究年报(1994). 北京: 科学出版社, 1995: 11-20.
- [51] 李月芳, 姚檀栋, 盛文坤, 等. 古里雅冰帽8米浅冰芯的化学成分组成特征及其来源. *冰川冻土*, 1997, 19(2): 173-179.
- [52] Wake C P, Mayewski P A, Li Z Q, et al. Modern eolian dust deposition in central Asia. *Tellus*, 1994, 46B: 220-233.
- [53] Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E. Chemical composition of aerosol and snow in the high Himalaya during the summer monsoon season. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(17): 2815-2826.
- [54] Valsecchi S, Smiraglia C, Tartari G, et al. Chemical composition of monsoon deposition in the Everest region. *The Science of the Total Environment*, 1999, 226(2-3): 187-199.
- [55] Marinoni A, Polesello S, Smiraglia C, et al. Chemical composition of fresh snow samples from the southern slope of Mt.Everest region (Khumbu Himal region, Nepal). *Atmospheric Environment*, 2001, 35(18): 3183-3190.
- [56] Kang S C, Qin D H, Mayewski P A, et al. Chemical composition of fresh snow on Xixabangma Peak, Central Himalaya, during the summer monsoon season. *Journal of Glaciology*, 2002, 48(161): 337-339.
- [57] Kang S C, Mayewski P A, Qin D H, et al. Seasonal differences in snow chemistry from the vicinity of Mt. Everest, Central Himalayas. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(18): 2819-2829.
- [58] Balerna A, Balerna E, Pecci M, et al. Chemical and radio-chemical composition of fresh snow samples from northern slope of Himalayas (Cho Oyu range, Tibet). *Atmospheric Environment*, 2003, 37(12): 1573-1581.
- [59] Zhang D D, Jim C Y, Peart M R, et al. Precipitation chemistry of Lhasa and other remote towns, Tibet. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(2): 231-240.
- [60] 杨龙元, 任燕霞, 贾立. 青海省五道梁降水化学成分的初步研究. *高原气象*, 1991, 10(2): 209-216.
- [61] 汪君霞, 姚檀栋, 徐柏青, 等. 慕士塔格冰芯中的甲酸、乙酸记录及其变化特征. *科学通报*, 2004, 49(15): 1542-1546.
- [62] 皇翠兰, 蒲健辰. 西大滩煤矿冰川区冰川冰、雪和河水的阳离子特征. *冰川冻土*, 1995, 17(3): 283-288.
- [63] 盛文坤, 王宁练, 蒲健辰. 唐古拉山冬克玛底冰川作用区的水化学特征. *冰川冻土*, 1996, 18(3): 235-243.
- [64] 任贾文. 祁连山党河南山扎子沟29号冰川区雪、降水和地表水化学特征研究. *冰川冻土*, 1999, 21(2): 151-154.
- [65] 李全莲, 王宁练, 武小波, 等. 祁连山七一冰川流域各类环境介质中多环芳烃的分布特征与来源研究. *冰川冻土*, 2008, 30(6): 991-997.
- [66] 李全莲, 王宁练, 武小波, 等. 青藏高原雪冰中正构烷烃的组成特征及其环境意义. *中国科学*, 2009, 39(9): 1279-1287.
- [67] 霍文冕, 姚檀栋. 敦德冰芯19世纪中叶以来的环境记录. *地球化学*, 2001, 30(3): 203-207.
- [68] 游来光, 刘延刚, 李炎辉. 新疆乌鲁木齐地区冬季降水与云水酸度及其化学成分的初步观测分析. *气象科学研究院院刊*, 1987, 2(1): 60-66.
- [69] 王文新, 施文全, 张建新. 新疆北部冬季降雪的化学特征分析. *新疆气象*, 1998, 21(1): 30-32.
- [70] 侯书贵. 乌鲁木齐河源区大气降水的化学特征. *冰川冻土*, 2001, 23(1): 80-84.
- [71] 侯书贵, 秦大河, 任贾文, 等. 天山乌鲁木齐河源1号冰川pH和电导率记录的现代环境过程. *冰川冻土*, 1999, 21(3): 225-232.
- [72] 孙俊英, 秦大河, 任贾文, 等. 乌鲁木齐河源区水体和大气气溶胶化学成分研究. *冰川冻土*, 2002, 24(2): 186-191.
- [73] Zhao Z P, Tian L D, Emily F, et al. Study of chemical composition of precipitation at an alpine site and a rural site in the Urumqi River Valley, Eastern TianShan, China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(39): 8934-8942.
- [74] Xu M, Lü A H, Xu F, et al. Seasonal chemical composition variations of wet deposition in Urumchi, Northwestern China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(5): 1042-1048.
- [75] 骆洪珍. 天山乌鲁木齐河源1号冰川的水化学特征. *冰川冻土*, 1983, 5(2): 55-64.
- [76] Wake C P, Mayewski P A, Wang P, et al. Anthropogenic

- sulfate and Asian dust signals in snow from Tien Shan, Northwest China. *Annals of Glaciology*, 1992, 16: 45-52.
- [77] Li X Y, Li Z Q, Ding Y J, et al. Seasonal variations of pH and electrical conductivity of a snow-firn pack on Glacier No.1, eastern Tianshan, China. *Cold Regions Science and Technology*, 2007, 48(1): 55-63.
- [78] 张坤, 李忠勤, 王飞腾, 等. 天山乌鲁木齐河源1号冰川积累区气溶胶和表层雪中可溶性矿物粉尘的变化特征及相互关系: 以 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 为例. *冰川冻土*, 2008, 30(1): 113-118.
- [79] 张宁宁, 李忠勤, 何元庆, 等. 乌鲁木齐河源1号冰川积累区气溶胶和表层雪中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的季节变化及成因分析. *冰川冻土*, 2009, 31(1): 62-67.
- [80] 张明军, 周平, 李忠勤, 等. 天山乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶和新雪中可溶性离子关系研究. *地理科学*, 2010, 30(1): 141-148.
- [81] 丁文慈, 李心清, 李忠勤, 等. 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. *冰川冻土*, 2007, 29(5): 704-709.
- [82] 陈喜保, 章申, 唐以剑. 乌鲁木齐地区冰川、河、湖水中重金属形态及分布特征. *地理研究*, 1993, 12(2): 69-76.
- [83] 李传金, 李忠勤, 李月芳, 等. 天山乌鲁木齐河源1号冰川积雪内痕量金属元素的季节变化及其环境意义. *中国科学*, 2007, 37(5): 676-681.
- [84] 李心清, 秦大河, 周会. 天山与珠峰冰芯草酸根的一致性及其环境意义. *中国环境科学*, 2003, 23(1): 1-6.
- [85] 李心清, 秦大河, 蒋倩, 等. 中国天山过去43年大气环境变化: 来自冰芯草酸根记录的证据. *地球与环境*, 2005, 33(1): 1-5.
- [86] 李心清, 周会, 秦大河. 冰芯记录所显示的天山地区的大气污染. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(增刊1): 23-26.
- [87] 李心清, 秦大河, 周会. 天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯中生物有机酸记录及其与南北极地区的差异. *科学通报*, 2000, 45(13): 1419-1423.
- [88] 李向应, 丁永建, 刘时银, 等. 天山哈密庙尔沟平顶冰川和奎屯河哈希勒根51号冰川雪层剖面及雪坑中pH和电导率的对比研究. *冰川冻土*, 2007, 29(5): 710-716.
- [89] 李向应, 刘时银, 韩添丁, 等. 天山东部冰川雪坑离子浓度特征的对比研究: 以奎屯河哈希勒根51号冰川和哈密庙尔沟平顶冰川为例. *地球科学进展*, 2008, 23(12): 1252-1260.
- [90] 董志文, 李忠勤, 张明军, 等. 天山奎屯河哈希勒根51号冰川雪坑化学特征及环境意义. *地理科学*, 2010, 30(1): 149-156.
- [91] 董志文, 李忠勤, 王飞腾, 等. 天山东部冰芯pH和电导率的大气环境空间差异. *地理学报*, 2009, 64(1): 107-116.
- [92] 李真, 姚檀栋, 田立德, 等. 慕士塔格冰芯记录的近50年来大气中铅含量变化. *科学通报*, 2006, 51(15): 1833-1836.
- [93] 李月芳, 姚檀栋, 王宁练, 等. 帕米尔东部慕士塔格冰芯 $\text{Sb}$ 浓度变化记录揭示的近50a来中亚区域人类活动
- 冰川冻土, 2008, 30(3): 359-364.
- [94] 赵华标, 姚檀栋, 徐柏青, 等. 慕士塔格冰芯中近百年来 $\text{NH}_4^+$ 浓度的变化. *科学通报*, 2008, 53(7): 815-820.
- [95] 李月芳, 姚檀栋, 皇翠兰, 等. 吉里雅冰帽中化学成分的空间变化. *冰川冻土*, 1993, 15(3): 467-473.
- [96] 姚檀栋, 盛文坤, 蒲健辰. 唐古拉冰芯的化学组成及变化. *青藏高原冰川气候与环境*, 北京: 科学出版社, 1989: 38-43.
- [97] 武小波, 王宁练, 李全莲, 等. 黄河源区阿尼玛卿山耶和龙冰川表层雪化学组成. *冰川冻土*, 2008, 30(3): 415-420.
- [98] 效存德, 秦大河, 姚檀栋, 等. 南、北极和青藏高原现代降水中 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 反映的全球大气污染. *科学通报*, 1999, 44(23): 2558-2562.
- [99] 霍文冕, 姚檀栋, 李月芳. 7000m处冰芯中 $\text{Pb}$ 记录揭示人类活动污染在加剧. *科学通报*, 1999, 44(9): 978-981.
- [100] 霍文冕, 姚檀栋, 李月芳. 达索普冰芯中 $\text{Pb}$ 记录反映的大气污染及其同位素证据. *冰川冻土*, 1999, 21(2): 125-128.
- [101] 李月芳, 姚檀栋, 王宁练, 等. 青藏高原古里雅冰芯中痕量元素镉记录的大气污染: 1900-1991. *环境化学*, 2000, 19(2): 176-180.
- [102] 李月芳, 姚檀栋, 王宁练, 等. 可可西里马兰冰川冰芯中 $\text{Cd}$ 和 $\text{Pb}$ 的浓度. *环境化学*, 2002, 21(2): 194-196.
- [103] 李月芳, 姚檀栋, 盛文坤, 等. 干旱区粉尘对古里雅冰帽中化学记录的影响. *海洋地质与第四纪地质*, 1999, 19(2): 103-108.
- [104] 姚檀栋, 焦克勤, 李忠勤, 等. 古里雅冰帽气候环境记录. *中国科学*, 1994, 24 (7): 766-773.
- [105] 姚檀栋, 杨志红, 焦克勤, 等. 近2000年来气候环境变化的冰芯记录研究. *地学前缘*, 1997, 4(1-2): 95-100.
- [106] 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. *科学通报*, 2004, 49(9): 888-892.
- [107] 盛文坤, 姚檀栋, 李月芳, 等. 古里雅冰芯中钙离子含量及与气候变化关系. *冰川冻土*, 1999, 21(1): 19-21.
- [108] 王宁练, 姚檀栋, Thompson L G. 近1500年来古里雅冰芯中 $\text{NO}_3^-$ 浓度变化及其环境意义. *冰川冻土*, 1998, 20(1): 14-20.
- [109] 王宁练, 姚檀栋, Thompson L G. 青藏高原古里雅冰芯中 $\text{NO}_3^-$ 浓度与太阳活动. *科学通报*, 1998, 43(3): 309-312.
- [110] 孙俊英, 秦大河, 姚檀栋, 等. 古里雅冰芯中生物有机酸的初步分析. *冰川冻土*, 1998, 20(2): 163-165.
- [111] 刘业祥, 刘永建, 韩建康. 青藏高原崇测冰芯氯离子、硫酸根离子记录. *云南地理环境研究*, 2007, 19(3): 11-14.
- [112] 张文敬. 各拉丹冬峰东冰川冰、雪、水地球化学特征. *山地研究*, 1996, 14(1): 16-21.
- [113] 张玉兰, 康世昌, 张强弓, 等. 青藏高原中部各拉丹冬峰雪冰记录特征. *冰川冻土*, 2007, 29(5): 685-693.
- [114] 王平, 皇翠兰, 刘子东. 西藏希夏邦马峰地区雪冰化学特征. *环境科学*, 1988, 19(1): 23-26.
- [115] Wake C P, Mayswski P A, Spencer M J. A review of central Asian glaciochemical data. *Annals of Glaciology*.

- 1990, 14: 301-306.
- [116] 田立德, 姚檀栋, 张寅生, 等. 希夏邦马夏季降水中水化学特征. 环境科学, 1998, 19(6): 1-5.
- [117] Xie S C, Yao T D, Kang S C, et al. Climatic and environmental implications from organic matter in Dasuopu glacier in Xixiabangma in Qinghai-Tibetan Plateau. Science in China, 1999, 42(4): 383-391.
- [118] 康世昌, 秦大河, 姚檀栋, 等. 喜马拉雅山中段达索普粒雪芯中夏季风和尘埃信号记录研究. 科学通报, 1999, 44(20): 2230-2235.
- [119] 康世昌, 秦大河, 姚檀栋, 等. 希夏邦马峰北坡地区夏末降水化学特征探讨. 环境科学学报, 2000, 20(5): 574-578.
- [120] 秦大河. 南极冰盖表层雪内的物理过程和现代气候及环境记录. 北京: 科学出版社, 1995: 98-124.
- [121] Yang Q, Mayewski P A, Linder E, et al. Chetnica species spatial distribution and relationship to elevation and snow accumulation rate over the Greenland Ice Sheet. Journal of Geophysical Research, 1996, 101(D13): 18629-18637.
- [122] 康世昌, 秦大河, 姚檀栋, 等. 喜马拉雅山中段北坡对流层中上部大气降水化学的高程分布特征. 环境科学, 2001, 22(2): 118-122.
- [123] 谢树成, 姚檀栋, 康世昌, 等. 青藏高原希夏邦马峰地区雪冰有机质的气候与环境意义. 中国科学, 1999, 29(5): 457-465.
- [124] Xie S C, Yao T D, Kang S C, et al. Geochemical analysis of a Himalayan snowpit profile: implication for atmospheric pollution and climate. Organic Geochemistry, 2000, 31(1): 15-23.
- [125] Wang P L, Yao T D, Tian L D, et al. Recent high-resolution glaciochemical record from a Dasuopu firm core of middle Himalayas. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(3): 418-425.
- [126] 段克勤, 姚檀栋, 蒲健辰. 达索普浅孔冰芯中记录的现代环境过程. 海洋地质与第四纪地质, 1998, 18(1): 65-70.
- [127] 康世昌, 秦大河, 姚檀栋. 希夏邦马峰冰川粒雪中环境季节变化记录研究. 地理学报, 2000, 55(1): 55-65.
- [128] 段克勤, 洪健昌. 喜马拉雅山达索普冰芯近 400 a 来 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度的变化. 冰川冻土, 2010, 32(2): 231-234.
- [129] Kang S C, Wake C P, Qin D, et al. Monsoon and dust signals recorded in the Dasuopu Glacier, Tibetan Plateau. Journal of Glaciology, 2000, 46(153): 222-226.
- [130] 张东启, 秦大河, 侯书贵, 等. 珠穆朗玛峰地区的新降雪和雪坑样品的化学特征研究. 兰州大学学报, 2002, 38(4): 119-124.
- [131] Wake C P, Mayewski P A, Xie Z C, et al. Regional variation of monsoon and desert dust signals record in Asian glaciers. Geophysical Research Letters, 1993, 20: 1411-1414.
- [132] Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E, et al. Aerosol and precipitation chemistry at a remote Himalayan site in Nepal. Aerosol Science and Technology, 2002, 36(4): 441-456.
- [133] 中国科学院兰州冰川冻土研究所. 中国冰川概论. 北京: 科学出版社, 1988: 122-128.
- [134] 秦翔, 秦大河, 皇翠兰, 等. 珠穆朗玛峰北坡绒布冰川区水体的化学特征. 环境科学, 1999, 20(1): 1-6.
- [135] 张东启, 秦大河, 任贾文, 等. 珠穆朗玛峰地区雪坑化特征分析. 环境科学, 2001, 22(2): 123-125.
- [136] 王峰, 朱彤, 徐柏青, 等. 珠穆朗玛峰东绒布冰川新降雪中有机氯农药. 中国科学, 2007, 37(5): 670-675.
- [137] 耿志新, 侯书贵, 张东启, 等. 1844AD以来珠穆朗玛峰地区大气环境变化高分辨率冰芯记录. 冰川冻土, 2007, 29(5): 694-703.
- [138] 康世昌, 秦大河, Mayewski P A, 等. 珠穆朗玛峰地区近 200 年冰芯草酸根记录及其环境意义. 中国环境科学, 2000, 20(3): 203-206.
- [139] Zhang D D, Jim C Y, Peart M R, et al. Rapid changes of precipitation pH in Qinghai Province, the northeastern Tibetan Plateau. The Science of the Total Environment, 2003, 305(1-3): 241-248.
- [140] 张文敬, 王平. 南迦巴瓦峰地区冰川冰、雪、水的地球化学特征. 山地研究, 1984, 2(3): 155-164.
- [141] 郑伟, 姚檀栋, 徐柏青, 等. 羊卓雍流域雪坑中化学离子记录研究. 环境科学, 2008, 29(6): 1488-1494.
- [142] 李宗省, 何元庆, 庞洪喜, 等. 我国典型季风海洋性冰川区雪坑中主要阴、阳离子的来源. 地理学报, 2007, 62(9): 992-1001.
- [143] Zhang N N, He Y Q, Theakstone W H, et al. Chemical composition of aerosol and fresh snow and tourism influences at Baishui Glacier No. 1 from Mt. Yulong, southeastern Tibetan Plateau. Journal of Earth Science, 2010, 21(2): 199-209.
- [144] 何元庆, 姚檀栋, 杨梅学, 等. 玉龙山温冰川浅冰芯记录现代指示意义. 冰川冻土, 2000, 22(3): 235-242.
- [145] 顾娟, 何元庆, 张忠林, 等. 玉龙雪山浅冰芯 pH 对冰川作用区降水量变化的响应. 冰川冻土, 2005, 27(4): 509-514.
- [146] 邓家铨, 莫天麟. 高山云雾水及降水 pH 的初步考察. 环境科学, 1985, 6(1): 6-10.
- [147] 李洪珍. 我国一些地区降水酸度的分析. 大气环境和酸雨, 1986, 2: 40-45.
- [148] 熊际翎, 范增华. 贵州省梵净山大气和降水背景考察. 大气环境, 1987, 1: 23-28.
- [149] 罗彩芳, 朱敏. 黄山空气质量与降水酸度调查. 大气环境, 1987, 4: 47-48.
- [150] Legrand M R, Delmas R J. The ionic balance of Antarctic snow: A 10-year detailed record. Atmospheric Environment, 1984, 18(9): 1867-1874.
- [151] Dayan U, Miller J M, Keene W C, et al. An analysis of precipitation chemistry data from Alaska. Atmospheric Environment, 1985, 19(4): 651-657.
- [152] 柳海燕, 张小曳, 沈志宝. 青藏高原五道梁低层大气气溶胶来源的初步分析. 高原气象, 1997, 16(2): 122-129.

- [153] 刘嘉麒, Keene W C. 中国丽江内陆背景降水值研究. 中国环境科学, 1993, 13(4): 246-250.
- [154] Hara H, Kitamura M, Mori A, et al. The precipitation chemistry in Japan 1989-1993. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 85(4): 2307-2312.
- [155] 汤洁, 薛虎圣, 于晓岚, 等. 瓦里关山降水化学特征的初步研究. 环境科学学报, 2000, 20(4): 420-425.
- [156] 章典, 师长兴, 假拉. 青藏高原降水化学研究. 环境科学学报, 2004, 24(3): 555-557.
- [157] Li C L, Kang S C, Zhang Q G, et al. Major ionic composition of precipitation in the Nam Co region, Central Tibetan Plateau. Atmospheric Research, 2007, 85(3-4): 351-360.
- [158] 胡铁明, 吴新记. 格尔木市自然降水酸度监测及其原因分析. 青海环境, 1989(1): 24-37.
- [159] 丽灵, 高晓鄱. 青海省降水酸度监测及其原因分析. 青海环境, 1989(3): 72-77.
- [160] 章典, 师长兴, 假拉. 西藏降水化学分析. 干旱区研究, 2005, 22(4): 471-475.
- [161] 李宗省, 何元庆, 院玲玲, 等. 丽江市降水中常量离子的化学特征. 环境化学, 2008, 27(5): 648-652.
- [162] 李宗省, 何元庆, 贾文雄, 等. 丽江市夏季降水化学组分分析. 环境科学, 2009, 30(2): 362-367.
- [163] Xiao C D, Kang S C, Qin D H, et al. Transportation of atmospheric impurities over the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau as shown by snow chemistry. Journal of Asia Earth Sciences, 2001, 20(3): 231-239.
- [164] 效存德, 秦大河, 任贾文, 等. 雪冰电导率反映的南、北极和青藏高原大气环境差异. 极地研究, 1999, 11(1): 1-7.
- [165] 效存德, 姚檀栋, 秦大河, 等. 青藏高原雪冰电导率与降水碱度以及大气粉尘载荷变化的关系. 中国科学, 2001, 31(5): 362-371.
- [166] Kang S C, Qin D H, Mayewski P A. Evidence of Kuwaiti oil fires in the Dasuopu Glacier ice core, central Himalaya. Journal of Glaciology, 2001, 47(158): 158-159.
- [167] 耿志新, 侯书贵, 张东启, 等. 喜马拉雅山雪冰主要离子的时空变化特征及来源分析. 冰川冻土, 2007, 29(2): 191-200.

## Progress in Precipitation Chemistry in Cryosphere Regions of Western China

LI Xiangying<sup>1,2</sup>, QIN Dahe<sup>2,3</sup>, HAN Tianding<sup>2</sup>, CHENG Peng<sup>4</sup>

(1. Institute of Climate System, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, CAS, Lanzhou 730000, China; 3. China Meteorological Administration, Beijing 100081, China;

4. Urumqi Meteorological Bureau, Urumqi 830002, China)

**Abstract:** Atmospheric precipitation chemistry is a credible indicator describing the anthropogenic influence on atmospheric environment. Chemical compositions in snow and ice in high-elevation regions play an important role on environmental change on regional and global scales and its evolution process. Precipitation studies in cryosphere regions of western China began in the late 1970s, and many results have been achieved, in particular those about precipitation data obtained from snow cover and ice core. This paper reviewed the research history and major results of precipitation chemistry in China. In addition, it is necessary to establish long-term and systematic monitoring stations that represent regional precipitation characteristics combined with the Global Atmospheric Observation Network, China Acid Rain Observation Network, and the observation stations of Chinese Academy Sciences, and it is important to collect snow cover and ice core samples to supplement dataset of precipitation chemistry in high-elevation regions. Moreover, we should strengthen studies on trace element, organic acid, POPs and so on in precipitation based on the advanced-analysis technology (mass spectrum, gas chromatography-mass spectroscopy and the like) to supply more evidences to anthropogenic influence. Furthermore, it is also necessary to attach importance to the present-process research of atmospheric aerosol-snow cover-ice core, which plays an essential role in establishing a spatial distribution model of atmospheric precipitation chemistry in the cryosphere regions of western China.

**Key words:** atmospheric precipitation; cryosphere; western China

本文引用格式：

李向应, 秦大河, 韩添丁, 等. 中国西部冰冻圈地区大气降水化学的研究进展. 地理科学进展, 2011, 30(1): 3-16.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>