

文章编号: 1000-0240(2011)02-0283-09

天山博格达峰四工河4号冰川雪坑中人类活动的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 记录

张晓宇¹, 李忠勤^{1, 2}, 王飞腾¹, 王圣杰²

(1. 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/天山冰川站, 甘肃 兰州 730000;

2. 西北师范大学 地理与环境科学学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 2009年7月在天山博格达峰地区四工河4号冰川采集了20个雪坑样品. 对所有样品(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCOO^- 和 CH_3COO^-)进行了分析. 与天山地区其它冰川比较, 博格达峰四工河4号冰川雪坑中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度均表现为最高值, 分别达到 $521.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $760.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 2008年12月的多条空气后向轨迹经过了乌鲁木齐市市中心; 雪坑样品pH值与乌鲁木齐市平均值基本一致, 并且雪坑样品 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比率与乌鲁木齐市冬天 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比率相符合; 雪坑样品 $[\text{HCOO}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 比率仅为0.79, 低于1. 结果表明, 博格达峰四工河4号冰川雪样的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自于人类污染.

关键词: 人类污染; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; 冰川积雪; 天山

中图分类号: P343.6 **文献标识码:** A

0 引言

中纬度高海拔地区冰川积雪是大气沉降的一个良好载体. 在冰川的积累区, 雪冰能较好保存大气沉降的信息, 特别是人类生产活动产生的污染信号^[1]. 天山地区冰川雪坑为研究过去人类污染对环境的影响程度提供了良好的信息记录^[2].

天山地处亚洲干旱与半干旱地区, 冰川是该地区重要水资源, 制约着该区人类的生存和社会经济的发展, 对于该区冰川受到的污染状况进行研究有着十分重要的意义. 中国境内天山地区降水化学成分受到化石燃料燃烧和急剧增加的工农业生产的影响. 20世纪以来, 各冰川沉积的硫酸盐和硝酸盐浓度增长现象屡见不鲜, 并且主要源于化石燃料燃烧所产生的硫氧化物和氮氧化物的排放^[3-5].

然而, 关于人类污染对天山地区冰川的影响一直存在分歧. Wake等^[3]和Lee等^[2]认为人类污染已经影响了天山地区冰川的化学沉积; 而Williams

等^[6]和侯书贵等^[7]则认为这一地区高浓度的硫酸盐主要来源于天山周围广袤的沙漠.

2009年7月, 我们在天山博格达峰四工河4号冰川上采集了雪坑样品. 本文对样品中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 进行着重分析, 并分别和天山地区其它冰川, 如乌鲁木齐河源1号冰川、奎屯河哈希勒根51号冰川以及哈密庙儿沟平顶冰川同一采样季节的雪坑离子含量进行了比较.

1 研究区概况及数据采集

1.1 研究区概况

天山位于西北干旱与半干旱中心位置, 四周被沙漠包围, 东望蒙古沙漠和戈壁高原, 南俯塔里木盆地的塔克拉玛干沙漠, 西靠萨雷-伊施科特劳等中亚地区沙漠, 北临准格尔盆地古尔班通古特沙漠. 博格达峰位于 $43^{\circ}10' \sim 44^{\circ}5' \text{ N}$, $87^{\circ}4' \sim 91^{\circ}35' \text{ E}$ 之间, 是天山山脉重要组成部分之一. 南北两侧分别为吐鲁番盆地和准噶尔盆地, 东西两端分别以

收稿日期: 2010-09-21; 修订日期: 2010-12-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-311); 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2010CB951003); 国家自然科学基金项目(J0630966); 冰冻圈科学国家重点实验室自主课题(SKLCSS-ZZ-2010-04); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0019)资助

作者简介: 张晓宇(1981—), 女, 河北唐山人, 2008年在河北大学获硕士学位, 现为在读博士研究生, 主要从事冰川化学环境研究.

E-mail: zhangxiaoyu800820@163.com

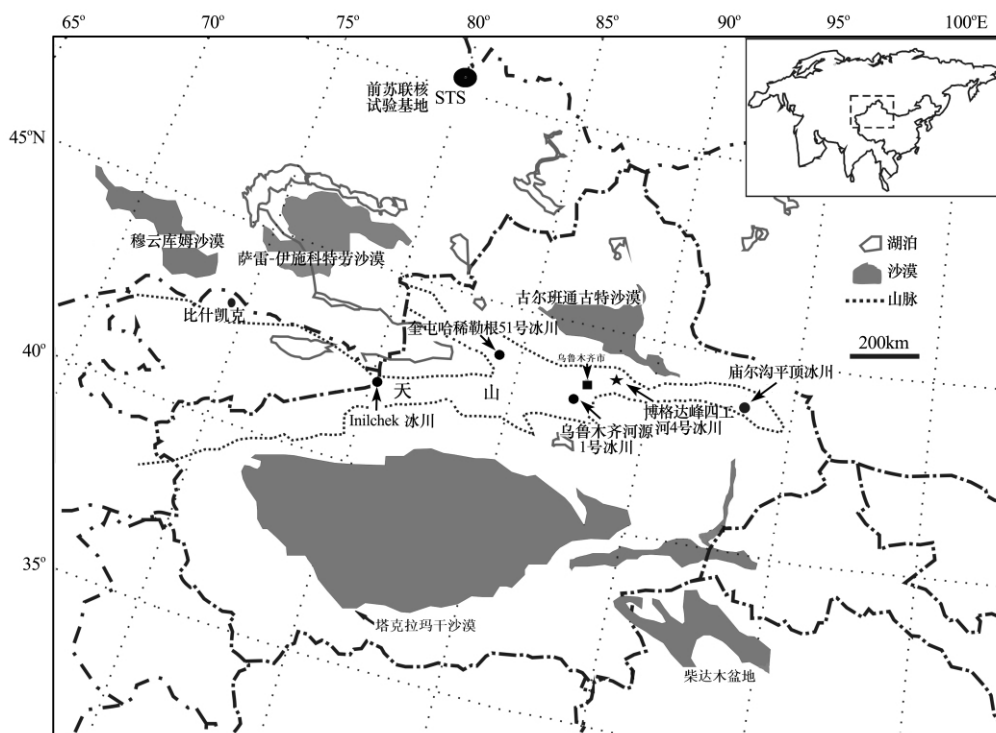


图 1 博格达峰西工 4 号冰川的地理位置示意图

Fig. 1 Map showing the location of the Sigong River Glacier No. 4 on the Mt. Bogeda, Tianshan Mountains

一个狭长低陷带与巴尔库山和天格尔山交界。山脉长 330 km, 宽 40~70 km, 面积约 20 000 km²[8]。博格达山两侧盆地冬季受强大的内蒙古冷高压控制, 寒冷而干燥。夏季高空盛行西风环流, 具有典型的中纬西风带大陆型气候特征, 气温年较差、日较差大, 降水量少而变率大, 且集中分布在夏季[8], 占全年降水的 77% 左右。该区山峰高耸、峡谷幽深, 发育了数百条冰川。博格达山主峰-博格达峰海拔 5 445 m, 南北坡年平均气温 0℃ 等温线海拔高度分别为 2 800 m 和 2 500 m[9]。

博格达峰西工 4 号冰川(以下简称“西工 4 号冰川”)位于博格达山北坡(图 1), 距离主峰博格达峰约 3 km, 冰川目录编号 5Y725 D-4。该冰川属于复合型山谷冰川, 冰川面积 2.96 km², 海拔范围 3 600~4 348 m, 雪线海拔 3 880 m。雪线附近平均气温低于 -9℃, 年降水量约为 670 mm[10]。

1.2 样品采集和分析

2009 年 7 月, 在西工 4 号冰川海拔 3 997 m 处(43°49′33″N, 88°19′32″E)和 4 010 m 处(43°49′31″N, 88°19′35″E)的积累区分别挖取了 1.2 m 和 1.8 m 的雪坑。采样点表面地势平坦, 不存在雪的再分配作用。化学离子雪坑剖面存在明显的季节波动, 并且雪坑样品 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值的及其变化范围与

1983[10] 年和 1992[3] 年的研究结果相比变化不大, 说明雪坑记录保存很好, 几乎未受到淋溶作用的影响。雪冰样品取样前, 所有的样品瓶、取样工具以及可能接触到样品的东西均已用去离子水清洗干净。为避免污染, 所有的采样工具均装入清洁的塑料袋中, 直到采样时再取出。采样过程中为了尽量减少人为污染, 操作者穿上特制的工作服, 戴上面具和聚乙烯手套, 用洁净的样品瓶对雪坑样品进行采集。采样间隔为每 15 cm 采集 1 个样品, 雪样重约 100 g, 共取得 20 个样品。采样完成后, 再将样品瓶装入洁净的塑料袋内, 样品的储存保持在 -18℃ 冷冻状态, 直至在中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室分析。

使用 pH 计(PHJS-4A)对雪冰样品的 pH 值进行分析(测试范围: 0~14, 误差低于 1‰)。仪器使用前均已用 pH 值为 6.86 和 9.18 的标准缓冲溶液对仪器的电极进行校正; 样品测量前首先用部分样品对电极进行清洗, 每个样品测量完后再用去离子水清洗, 然后浸入新鲜和静止的样品中, 5 min 后得到经温度补偿后的 pH 值。采用 Dionex-600 型离子色谱仪测定了所有样品的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCOO^- 和 CH_3COO^- 离子浓度, 具体测量过程参阅文献[11]。

表 1 四工河 4 号冰川雪坑主要阴阳离子含量 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 1 Measured major ion concentrations ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) within the snow pit samples from the Sigong River Glacier No. 4											
样品编号	雪深/cm	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCOO^-	CH_3COO^-
09-6831	0~15	285.1	69.1	48.9	482.5	1583.8	473.9	111.6	136.9		
09-6832	15~30	71.4	89.9	36.8	65.1	316.7	137.0	179.3	174.2		
09-6833	30~45	896.1	130.7	871.1	66.5	657.2	1280.1	296.3	344.8		
09-6834	45~60	51.1	94.3	22.7	35.0	324.0	60.0	366.2	366.1	8.9	15.9
09-6835	60~75	53.7	149.2	34.2	25.8	321.8	91.1	286.7	439.2	201.7	363.1
09-6846	75~90	503.5	379.0	72.8	166.2	2092.2	881.9	1175.4	2148.0	487.3	877.2
09-6847	90~105	539.3	242.5	86.2	193.4	1920.4	849.6	1329.5	2737.9	458.4	825.2
09-6848	105~120	202.4	716.6	177.4	91.9	1186.9	354.4	1521.6	3199.9	293.9	529.1
09-6849	0~15	44.1	113.7	40.4	106.3	439.5	87.2	185.0	270.8	46.8	69.2
09-6850	15~30	387.4	159.7	184.0	110.8	725.3	676.2	391.8	453.7		
09-6851	30~45	191.6	64.4	50.7	183.0	942.9	250.1	103.6	173.6		
09-6852	45~60	149.6	45.8	14.6	81.3	586.3	182.9	117.3	200.9		
09-6853	60~75	91.3	75.2	30.2	27.9	380.5	115.8	284.8	283.4		
09-6854	75~90	102.2	77.1	26.4	49.4	489.9	129.5	455.2	353.9		
09-6855	90~105	216.8	113.8	35.2	61.7	731.0	313.5	613.6	806.1	15.7	23.3
09-6856	105~120	248.2	212.7	36.5	89.9	786.9	415.6	543.9	694.8	278.4	412.0
09-6857	120~135	637.1	142.2	471.6	74.6	513.6	934.5	457.5	502.0	59.6	88.3
09-6858	135~150	90.7	326.5	68.8	67.3	618.3	188.9	1267.7	1095.3	167.6	248.1
09-6859	150~165	117.7	208.1	82.2	42.6	394.9	151.9	604.1	656.2	86.0	127.3
09-6860	165~180	10.0	80.5	7.9	9.3	108.0	29.2	137.9	170.7	90.7	134.2
平均值		244.5	174.6	119.9	101.5	756.0	380.2	521.4	760.4	182.9	309.4
占百分比/%		6.9%	4.9%	3.4%	2.9%	21.3%	10.7%	14.7%	21.4%	5.2%	8.7%

2 结果和讨论

2.1 四工河 4 号冰川雪坑整体化学特征

表 1 为四工河 4 号冰川两雪坑主要阴阳离子浓度、平均值及各离子浓度百分含量. 数据表明 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 是四工河 4 号冰川的主要阴阳离子, 分别占雪坑样品总离子浓度的 21.4% 和 21.3%, 这两种离子几乎占 10 种化学离子总量的一半.

图 2 为极地和高亚洲地区雪冰内 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度比较. 总的来看, 天山地区冰川 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子浓度远高于极地和青藏高原地区含量, 该地区 4 条冰川(庙儿沟平顶冰川、乌鲁木齐河源 1 号冰川、博格达峰四工河 4 号冰川和阿克苏河流域库玛拉克河源的 Inilchek 冰川)的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的平均含量高达 $262.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $349.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 而四工河 4 号冰川 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度则高于天山地区含量的平均值, 分别为 $521.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 760.4

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 大约是这一地区其它 3 条冰川的两倍, 几乎和前苏联主要工业区周围的积雪中 NO_3^- 和 SO_4^{2-}

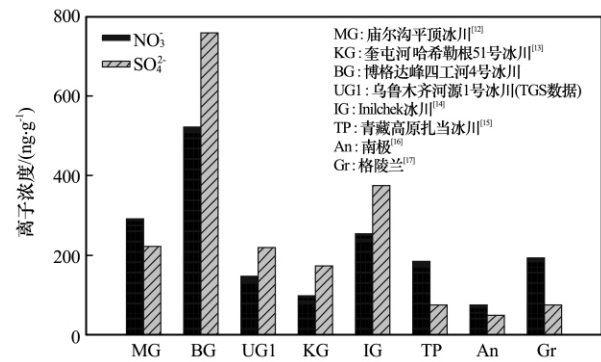


图 2 天山地区冰川和南、北极及高亚洲地区雪/冰内 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子的平均浓度比较
TGS 数据: 乌鲁木齐河源 1 号冰川 2003—2006 年
相同季节 4 个雪坑平均值

Fig. 2 A comparison of SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) in snow/ice from Polar Regions and High Asia

含量相当^[18].

冰雪中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的来源复杂, 陆尘和海浪可产生包含硫酸根的原生大气气溶胶; 海洋生物活动和火山爆发也能够产生硫酸根二次气溶胶^[2]. 研究人员在冰川 SO_4^{2-} 的来源问题上, 特别是对天山地区冰川的研究中一直存在分歧. 很多学者将陆源视为天山地区冰川 SO_4^{2-} 的主要来源^[4, 19-20]; 但也有人提出了人类污染活动对博格达峰地区冰川中的 SO_4^{2-} 具有重要影响^[3]. Olivier 等^[1] 及前苏联学者也坚持认为 SO_2 排放对天山地区冰川中 SO_4^{2-} 的沉积负有主要责任^[18].

四工河 4 号冰川处于乌鲁木齐市下风向位置, 该市又是新疆维吾尔自治区省会城市, 既是商业政治中心, 又是严重的工业污染集中地带. 因此, 我们推测四工河 4 号冰川较高含量的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 与该市人类污染活动有密切联系.

2.2 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 可能性来源

2.2.1 雪坑中各化学成分主成分分析

运用主成分分析的方法对雪坑中不同化学离子之间的相互关系进行详细研究(表 2). 分析结果表明, 四工河 4 号冰川化学成分大致可以分为两组. 第一主成分包括 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} . SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 具有很好的相关性, 表明 SO_4^{2-} 可能以 MgSO_4 和 CaSO_4 的形式降落到冰川, 而这类化合物经常被看做是沙尘源传输的指示器, 并且 Williams 等^[6] 和侯书贵等^[7] 曾基于 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 良好的相关性得出了降水中的 SO_4^{2-} 主要

来源于局地或区域的硫酸盐的结论. 天山山脉周围广袤的沙漠提供了大量钙盐^[21], 特殊的地理位置使得这样的结论很容易被接受.

然而, 四工河 4 号冰川 SO_4^{2-} 并不能简单的归于陆地沙尘来源. 图 3 为天山不同地区冰川雪坑剖面的对比情况. 我们选用了 2004 年 7—8 月奎屯河哈希勒根 51 号冰川和乌鲁木齐河源 1 号冰川相同季节的两个雪坑, 与四工河 4 号冰川海拔 3 997 m 和 4 020 m 处的两个雪坑离子剖面进行比较. $\delta^{18}\text{O}$ 剖面季节波动趋势明显. 3 条不同冰川的雪坑分别记录了当年冬至第二年春天的大气环境信息. 不难看出, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在奎屯河哈希勒根 51 号冰川和乌鲁木齐河源 1 号冰川雪坑上部出现明显的浓度峰, 而且浓度峰位置均与 Cl^- , Na^+ 和 Ca^{2+} 具有非常好的对应.

而四工河 4 号冰川的雪坑离子剖面却与前两条冰川完全不同, 雪坑离子剖面分成两种形式: Cl^- 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 与奎屯河哈希勒根 51 号冰川和乌鲁木齐河源 1 号冰川雪坑剖面趋于一致; 而 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 则只在雪坑底部出现了唯一的浓度峰, 雪坑上部的浓度峰缺失. 这一特殊现象并不能用淋溶作用来解释. 研究表明, 天山地区冰川化学离子淋溶位序中, Cl^- 排在 NO_3^- 和 NH_4^+ 的前面^[22], 若四工河 4 号冰川雪坑受到淋溶作用影响, 则 Cl^- 雪坑剖面上部应当同 NO_3^- 和 NH_4^+ 一样, 不会出现明显的浓度峰.

春季沙尘暴和夏季降雨可以携带大量陆地沙尘到冰川表面, 然后通过雪坑离子剖面反映出来^[22-23], 例如奎屯河哈希勒根 51 号冰川和乌鲁木齐河源 1 号冰川各种阴阳离子以及四工河 4 号冰川 Cl^- 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 在雪坑剖面上部 25~30 cm 处表现出的明显浓度峰. 四工河 4 号冰川雪层反映的是 2008 年冬天到 2009 年春天的大气信息, 即该雪坑上部 Cl^- , Na^+ 和 Ca^{2+} 的浓度峰值是由于 2009 年春季沙尘暴引起的.

然而, 与其他冰川不同的是, 四工河 4 号冰川雪坑上部 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 与 Cl^- , Na^+ 和 Ca^{2+} 的剖面基本不对应, 前 3 种离子并未出现明显的浓度峰(图 3). 因此, 可以推测 SO_4^{2-} 并不是以 CaSO_4 的形式传输到四工河 4 号冰川的, 远距离沙尘传输并非该冰川 SO_4^{2-} 的主要来源. 四工河 4 号冰川的 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ 离子剖面呈现出很好的对应关系, 在雪坑的底部均有一个明显的浓度峰. 乌鲁木齐河源 1 号冰川的 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 被认为

表 2 四工河 4 号冰川雪坑中化学成分主成分分析
Table 2 Principal component analyses of the chemical compositions within the snow pits on the Sigong River Glacier No. 4

化学成分	分 组		
	主成分 1	主成分 2	提取率
Cl^-	0.70	0.70	0.99
NO_3^-	0.82	-0.46	0.98
SO_4^{2-}	0.88	-0.42	0.98
Na^+	0.64	0.77	0.99
NH_4^+	0.71	-0.44	0.87
K^+	0.29	0.86	0.94
Mg^{2+}	0.81	-0.05	0.91
Ca^{2+}	0.92	-0.15	0.98
变量贡献/%	30.30	55.30	
累积贡献/%	85.60		

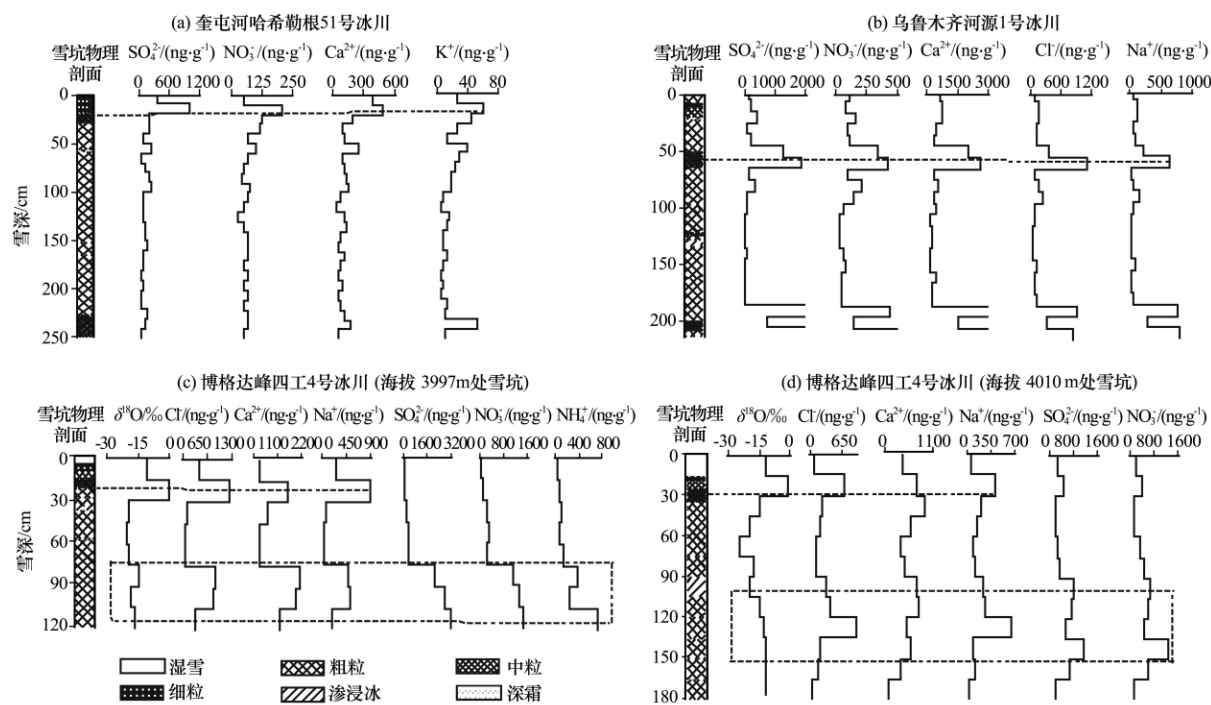


图 3 天山不同地区冰川雪坑剖面的对比情况

Fig. 3 Profiles of ion concentration within snow pits for different glaciers in the Tianshan Mountains

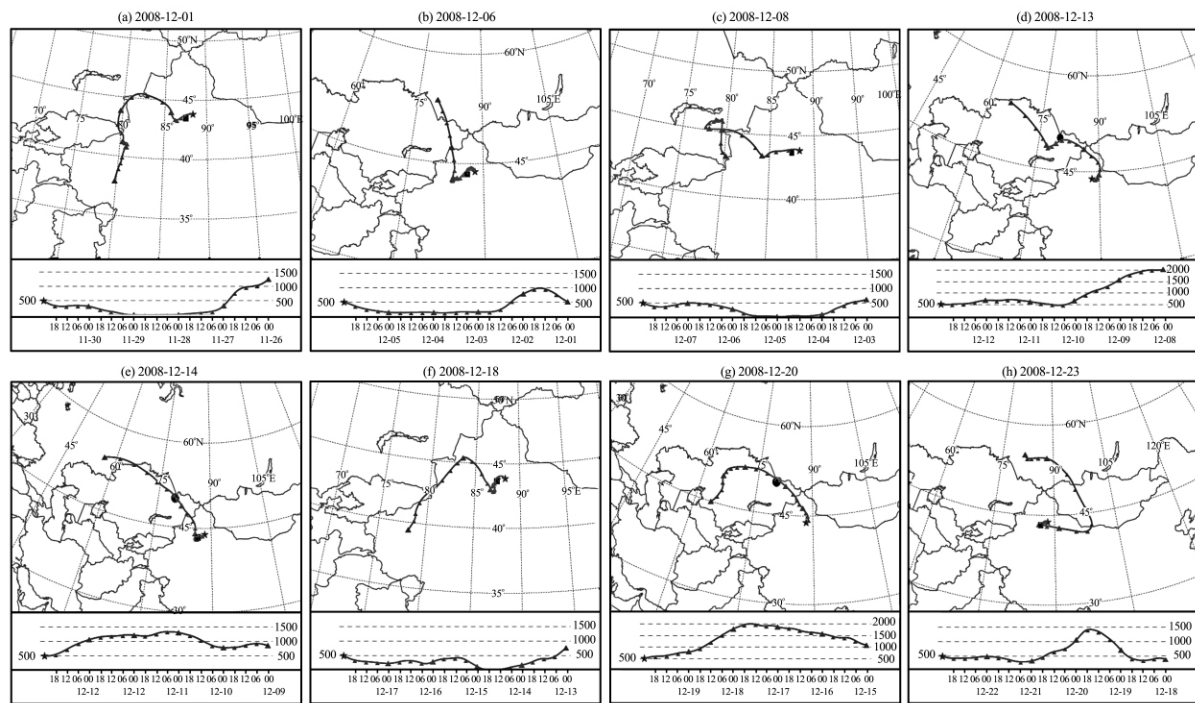


图 4 四工河 4 号冰川采样点 5 d 后向空气轨迹

星：采样点；方块：乌鲁木齐市；圆点：核试验基地(STS)

Fig. 4 Five-day backward trajectories arriving at the sampling site (star; sampling site; square; Ürümqi City; circle; Semipalatinsk test site)

主要是人类活动来源^[2, 22], 包括化石燃料燃烧和生物质燃烧的排放和肥料的使用等. 四工河 4 号冰川距离乌鲁木齐市仅 55.6 km, 而该冰川与 1 号冰川最大的不同就是处于乌鲁木齐市的下风向位置, 而且博格达山西端与天格尔山的交界是通过一个狭长的低陷带, 为源自哈萨克斯坦及中亚西北部工业城市的西风环流顺利抵达博格达峰地区冰川提供了得天独厚的地形条件. 特殊的地理位置决定了该冰川上沉积的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 极有可能来自于城市人类污染.

2.2.2 后向气团轨迹分析

空气后向轨迹近年来被广泛应用于大气科学^[24]. 2008 年 12 月, 在四工河 4 号冰川海拔 3 997 m 处 ($43^\circ 49' 33''$ N, $88^\circ 19' 32''$ E) 和 4010 m 处 ($43^\circ 49' 31''$ N, $88^\circ 19' 35''$ E) 的两个采样点的 5 d 后向气团轨迹 (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT>) 证实, 该冰川冬季雪层高浓度的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来源于乌鲁木齐市 (图 4).

乌鲁木齐市位于 $86^\circ 37' \sim 88^\circ 58'$ E 和 $42^\circ 45' \sim 44^\circ 08'$ N 之间, 是中国的新疆维吾尔自治区的首府, 天山的北部和准噶尔盆地南缘 (图 1). 过去 20 a 乌鲁木齐空气污染十分严重, 甚至在 1998 年被认为是世界上十大空气污染最严重的城市之一^[25]. 极端污染天气现象“霾”在乌鲁木齐市过去几年里更是异常严重^[26]. 霾的出现与汽车尾气排放急剧增加、电厂燃煤废气以及家庭取暖和烹调造成的烟尘排放有直接关系^[26], 它不仅对人体健康和农作物生长有严重损害, 而且还对地球表面的辐射平衡具有很大的影响. 乌鲁木齐市气溶胶离子含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 排列顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-} > \text{F}^-$, 其中, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分别占总离子荷载量的 19.27% 和 3.75%^[27]. 大气气溶胶中的可吸入颗粒物 (PM), 是一种成分复杂的小颗粒或小液滴, 其中包含酸性物质 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 、有机物、金属、灰尘等. 研究表明^[27], 2007 年乌鲁木齐市 PM_{10} 平均含量高达 $385 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

乌鲁木齐市大气季节污染强度顺序通常为冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季^[27], 冬季的乌鲁木齐是我国污染最严重的城市之一. 造成这一污染特征的原因有气候、气象因素, 也有人为因素, 但最重要的是冬季取暖期燃烧的烟煤、工业粉尘、汽车尾气等^[28]. 乌鲁木齐市具有典型的大陆性气候特征, 冬季寒冷干燥, 每年 10 月 15 日持续到第二年 4 月 15 日左右为供暖期. 由于乌鲁木齐还没有完全实现集

中供热, 所以长达半年的供暖期内所有的取暖锅炉全部运行, 大量的烟尘废气的排放使污染指数急剧攀升, 造成冬季乌鲁木齐市经常出现重度空气污染^[27-28].

黄国强等^[28]通过对乌鲁木齐市 2004 年 1 月 1 日—2005 年 12 月 31 日监测, 得到的可吸入颗粒物 (PM_{10})、二氧化硫、二氧化氮等主要污染因子计算出来的污染指数数据进行聚类分析, 结果表明: 乌鲁木齐中心城区空气污染指数呈现中间低两头高的形势, 其中 12 月为全年污染最重的月份. 2005 年 12 月共出现 10 d 重污染, 占全年 V 级 (重污染) 天数的 62.5%. 此期间, 除二氧化氮外, 主要污染物为可吸入颗粒物和二氧化硫, 不同程度超过环境空气质量 II 级标准. 严重的冬季污染还会使乌鲁木齐市 12 月份经常出现连续大雾天气, 乌鲁木齐市冬季大气污染物由局地气团携带到附近冰川^[22, 29].

图 4 中 12 月 1 日, 6 日, 8 日, 14 日, 18 日及 23 日到达四工河 4 号冰川雪坑采样点的气团发源于西北和西南方向中亚内陆, 但都明显经过乌鲁木齐市, 无疑携带了该市大量燃煤产生的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 污染物; 而 12 月 13 日, 14 日和 20 日到达四工河 4 号冰川雪坑采样点的气团甚至经过了前苏联核试验基地 Semipalatinsk ($50^\circ 7' 0''$ N, $78^\circ 43' 0''$ E, 简称 STS). STS 位于哈萨克斯坦东北部, 额尔齐斯河南谷, 东哈萨克斯坦州和巴甫洛达尔州交界处, 如图 1 标示. 各种武器试验点由西向南一直覆盖到卡拉干达州, 而卡拉干达州则是哈萨克斯坦最大的工业城市, 面积约 800 km^2 , 人口约 62 万, 曾作为前苏联第三个主要采煤区, 供应乌拉尔工业区. Olivier 等^[1]的研究就表明, 该地区放射性微尘已经对附近的 Belukha 冰川 SO_4^{2-} 的沉积产生了重要影响. 因此, 经过 STS 的气团轨迹成为四工河 4 号冰川冬季的 SO_4^{2-} 沉积的重要来源之一.

2.2.3 $[\text{HCOO}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 比率分析

Talbot 等^[30]指出, 当机动车和生物质燃烧是大气中有机酸的主要来源时, 大气中的 $[\text{HCOO}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 比率是小于 1 的; 但自然源特别是植被生长散发出的有机酸中, $[\text{HCOO}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 比率大于 1. 四工河 4 号冰川雪坑样品 $[\text{HCOO}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 的平均值是 0.79, 明显低于 1, 表明人类污染活动, 特别是附近城市的机动车和生物质燃烧是本地区大气中有机酸的主要来源. 这与乌鲁木齐河源 1 号冰川早期的研究结果是一致的^[2]. 东天山处于干旱、半干旱的特殊地理环

境中,大规模的植被生长排放的有机酸沉积到附近冰川是不可能的;而森林火灾则在这一地区根本不存在.因此, HCOO^- 和 CH_3COO^- 这两种有机酸无疑是来自于附近乌鲁木齐市的机动车尾气和矿物燃料(特别是煤炭)以及生物质的燃烧.

2.2.4 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比率分析

大气颗粒物中的硫酸盐和硝酸盐是典型的二次气溶胶,其主要来源于化石燃料(煤和石油等)燃烧以及机动车尾气产生的 SO_2 和 NO_x 在大气中的一系列转化.不同化石燃料燃烧产生的 NO_x 和 SO_2 存在差异,我国汽油和柴油中分别包含着0.12%和0.2%的硫,燃烧汽油和柴油产生的氮元素和硫元素的比率分别为13:1和8:1,而煤中含硫为1%,燃煤排放的 NO_x 和 SO_2 为1:2^[31].所以,可以使用 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的相对大小来反映燃煤和机动车对大气颗粒物组分的相对贡献^[32-33].四工河4号冰川雪层中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的平均值为0.6,接近乌鲁木齐市冬季气溶胶中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值(0.20)^[27],且二者均小于1,说明四工河4号冰川雪层中高浓度的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于乌鲁木齐市冬季燃煤污染气溶胶.

2.2.5 pH 值

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCOO^- 和 CH_3COO^- 是典型的酸性酸根离子,在大气中呈酸性,降低大气pH值,甚至可以导致酸雨的形成^[2, 34].但这些酸性离子能在大气降水过程中被碱土矿物,特别是钙盐中和,而中和过程则会使大气气溶胶pH值增加^[2, 4].虽然四工河4号冰川雪坑样品中 Ca^{2+} 荷载量在天山地区冰川中最高,平均值高达 $756.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,但该冰川的pH值却依然呈酸性,平均值为5.85.因此,四工河4号冰川含量最高的两种酸性离子 SO_4^{2-} (21.4%)和 NO_3^- (14.7%)对该冰川雪冰样品具有较低的pH值有直接影响.

与乌鲁木齐河源1号冰川雪坑样品的pH值(平均值6.90)相比,四工河4号冰川的pH值还要低很多,基本上与乌鲁木齐市的冬季大气气溶胶pH值^[27]一致(5.80),这也说明乌鲁木齐市被人类活动污染的气溶胶是该冰川 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的主要来源.

3 结论

博格达峰四工河4号冰川雪坑样品提供了重要的人类活动产生的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 污染记录,其分析结果表明:

(1) 2008年12月的多条空气后向轨迹经过了乌鲁木齐市,说明该冰川冬季雪层高浓度的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来源于人类污染.

(2) 雪坑样品 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比率与乌鲁木齐冬天 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比率相符合;同时雪样品 $[\text{HCOO}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 比率仅为0.79,低于1,表明四工河4号冰川 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自人类污染,特别是化石燃料燃烧所释放的硫化物和氮氧化物,是冰川 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 沉积的主要来源.

(3) 雪样品pH平均值为5.85,与乌鲁木齐市大气气溶胶pH值基本一致,加强了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 源于人类污染活动这一推断的可靠性.博格达峰地区冰川冰芯钻取将进一步推进这一地区长记录人类污染状况的解释研究.

致谢: 本研究是天山冰川观测试验站开展的雪冰现代过程研究项目的一部分,是在全体观测和研究集体努力下完成的.谨此对参加本项研究的每一位观测人员、项目组人员及实验室分析人员王鹏、金爽、王文彬、周平、朱宇漫、包秋芳等表示衷心感谢.

参考文献(References):

- [1] Olivier S, Schwikowski M, Brüttsch S, *et al.* Glaciochemical investigation of an ice core from Belukha glacier, Siberian Altai [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, **30**(19): 2019, doi:10.1029/2003GL018290.
- [2] Lee Xinqing, Qin Dahe, Jiang Guibin, *et al.* Atmospheric pollution of a remote area of Tianshan Mountain: Ice core record [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(D14): 4406, doi:10.1029/2002JD002181.
- [3] Wake C P, Mayewski P A, Wang Ping, *et al.* Anthropogenic sulfate and Asian dust signals in snow from Tien Shan, north-west China. *Annals of Glaciology*, 1992, **16**: 45-52.
- [4] Schwikowski M, Döschner A, Gäggeler H W, *et al.* Anthropogenic versus natural sources of atmospheric sulphate from an Alpine ice core [J]. *Tellus*, 1999, **51B**: 938-951.
- [5] Preunkert S, Legrand M, Wagenbach D. Sulfate trends in a Col du Dome (French Alps) ice core: A record of anthropogenic sulfate levels in the European midtroposphere over the twentieth century [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D23): 31991-32004.
- [6] Williams M A, Tonnessen K A, Melack J M, *et al.* Sources and spatial variation of the chemical composition of snow in the Tien Shan, China [J]. *Annals of Glaciology*, 1992, **16**: 25-32.
- [7] Hou Shugui, Qin Dahe, Ren Jiawen. The present environmental processes of ice core pH and conductivity records: a case study at the headwaters of the Ürümqi River [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1999, **21**(4): 225-232. [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[J]. 冰川冻土, 1999, **21**(3): 226—232.]
- [8] Wu Guanghe, Yutaka A, Qiu Jiaqi. Physical geographic features and climatic conditions of glacial development in Bogda Area, Tianshan [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1983, **5**(3): 5—16. [伍光和, 上田丰, 仇家琪. 天山博格达山脉的自然地理特征及冰川发育的气候条件[J]. 冰川冻土, 1983, **5**(3): 5—16.]
- [9] Deng Yangxin, Deng Xiaofeng. Characteristics of periglacial landforms in Bogda Area, Tianshan [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1983, **5**(3): 180—190. [邓养鑫, 邓晓峰. 天山博格达峰地区现代冰缘地貌特征[J]. 冰川冻土, 1983, **5**(3): 180—190.]
- [10] Okitsugu W, Nobuko K, Yutaka A, *et al.* A Preliminary report on the chemical composition of glaciers in the Eastern Tianshan Mountains [J]. Journal of Glaciology and Geocryology(冰川冻土), 1983, **5**(3): 25—36.
- [11] Zhao Zhongping, Li Zhongqin. Determination of soluble ions in atmospheric aerosol by ion chromatography[J]. Modern Scientific Instruments, 2004, **5**: 46—49. [赵中平, 李忠勤. 离子色谱法测定大气气溶胶中的可溶性离子[J]. 现代科学仪器, 2004, **5**: 46—49.]
- [12] Li Xiangying, Liu Shiyin, Han Tianding, *et al.* Ion Concentration in snow pits on glaciers in Eastern Tianshan Mountain-Take Haxilegen Glacier No. 5 1 of Kuitun River and Hami Miaoergou Flat-Topped Glacier as an example [J]. Advances in Earth Science, 2008, **23**: 1268—1276.
- [13] Dong Zhiwen, Li Zhongqin, Zhang Mingjun, *et al.* Chemistry and environmental significance of snow on Haxilegen Glacier No. 51 in Kuitun of Eastern Tianshan Mountains[J]. Scientia Geographica Sinica, 2010, **30**(1): 149—156. [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[J]. 地理科学, 2010, **30**(1): 150—156.]
- [14] Aizen V B, Aizen E M, Melack J M, *et al.* Association between atmospheric circulation patterns and firn-ice core records from the Inilchek glacierized area, central Tien Shan, Asia [J]. Journal of Geophysical Research, 2004, **109**, D08304, doi:10.1029/2003JD003894.
- [15] Kang Shichang, Huang Jie, Xu Yanwei. Changes in ionic concentrations and $\delta^{18}\text{O}$ in the snowpack of Zhadang glacier, Nyainqentanglha mountain, southern Tibetan Plateau [J]. Annals of Glaciology, 2008, **49**: 127—134.
- [16] Xiao Cunde, Qin Dahe, Ren Jiawen, *et al.* Glaciochemistry distribution in the surface snow/ice in some key regions of the cryosphere: the environmental significance [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2002, **24**(5): 492—499. [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[J]. 冰川冻土, 2002, **24**(5): 492—499.]
- [17] Jack E D, Whitlow S I, Arsenaault M. Seasonal variations in the soluble ion content of snow at Summit, Greenland: Constraints from three years of daily surface snow samples [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**: 5007—5019.
- [18] Belikova T V, Vasilenko V N, Nazarov I M, *et al.* Characteristics of background sulfate pollution of the snow cover on the territory of the USSR[J]. Meteorologiya i Gidrologiya, 1984, **9**: 47—55.
- [19] Wake C P, Mayewski P A, Spencer M. A review of central Asian glaciochemical data [J]. Annals of glaciology, 1990, **14**: 301—306.
- [20] Kreutz K J, Aizen V B, Cecil L D, *et al.* Oxygen isotopic and soluble ionic composition of a shallow firn core, Inilchek glacier, central Tien Shan [J]. Journal of Glaciology, 2001, **47** (159): 548—554.
- [21] Dregne H E. Surface material of desert environments[M]// McGinnies WG, Bram BJ, Paylore P. Deserts of the World. Tucson, AZ: University of Arizona Press, 1968: 287—377.
- [22] Li Zhongqin, Edwards R, Mosley-Thompson E, *et al.* Seasonal variability of ionic concentrations in surface snow and e-lution processes in snow-firn packs at PGPI site on Ürümqi Glacier No. 1, eastern Tien Shan, China [J]. Annals of Glaciology, 2006, **43**: 250—256.
- [23] Li Zhongqin, Wang Wenbin, Wang Feiteng, *et al.* Characteristics of ionic concentration and $\delta^{18}\text{O}$ and their variability in dry season and wet season snow on Ürümqi glacier No. 1 in eastern Tianshan, central Asia [J]. Annals of Glaciology, 2008, **49**: 217—223.
- [24] Ming Jing, Zhang Dongqi, Kang Shichang, *et al.* Aerosol and fresh snow chemistry in the East Rongbuk Glacier on the northern slope of Mt. Qomolangma (Everest) [J]. Journal of Geophysical Research, 2007, **112**: D15307, doi: 10.1029/2007JD008618.
- [25] Mantimin B, Meixner F X. The characteristics of air pollution in the semi-arid city of Ürümqi (NW China) and its relation to climatological process [J]. Geophysical Research Abstracts, 2007, **9**: 06537.
- [26] Kaiser D P, Qian Yun. Decreasing trends in sunshine duration over China for 1954 1998; indication of increased haze pollution? [J]. Geophysical Research Letters, 2002, **29**: 2042—2045.
- [27] Li Juan, Zhuang Guoshun, Huang Kan, *et al.* Characteristics and sources of air-borne particulate in Ürümqi, China, the upstream area of Asia dust [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**: 776—787.
- [28] Huang Guoqiang. Variation analysis of air pollution in Ürümqi City center [J]. Gansu Agriculture, 2006, **6**: 281. [黄国强. 乌鲁木齐中心城区空气污染变化规律分析[J]. 甘肃农业, 2006, **6**: 281.]
- [29] Li Zhongqin, Li Chuanjin, Li Yuefang, *et al.* Preliminary results from measurements of selected trace metals in the snow-firn pack on Ürümqi glacier No. 1, eastern Tien Shan, China [J]. Journal of Glaciology, 2007, **53**(182): 368—373.
- [30] Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C, *et al.* Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site [J]. Journal of Geophysical Research, 1988, **93**: 1638—1652.
- [31] Shen Zhenxing, Li Lizhen, Du Na, *et al.* Mass concentration and water-soluble ions in spring aerosol ($\text{PM}_{2.5}$) at Xian [J]. Ecology and Environment, 2007, **16**(4): 1193—1198. [沈振兴, 李丽珍, 杜娜, 等. 西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组分的特征[J]. 生态环境, 2007, **16**(4): 1193—1198.]
- [32] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A [J]. Journal of Geophysical Research, 1996, **101**: 2011—2023.
- [33] Xiao Huayun, Liu Congqiang. Chemical characteristics of wa-

ter soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003
[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 6297–6306.
[34] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of

North America [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, **18**:
2491–2497.

Anthropogenic Sulfate and Nitrate Signals in Snow on the Glacier of Mt. Bogeda, Tianshan Mountains

ZHANG Xiao-yu¹, LI Zhong-qin^{1, 2}, WANG Fei-teng¹, WANG Sheng-jie²

(1. *State Key Laboratory of Cryospheric Sciences/ Tianshan Glaciological Station, Cold and Arid Regions Environmental and
Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu 730000, China*; 2. *China College of
Geography and Environment Science, Northwest Normal University, Lanzhou Gansu 730070, China*)

Abstract: 20 snow pit samples were taken from the Sigong River Glacier No. 4 on the Mt. Bogeda, Tianshan Mountains in July, 2009. The samples were analyzed for major ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCOO^- and CH_3COO^-). It is found that NO_3^- and SO_4^{2-} were characterised by significant high levels of concentration, $521.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $760.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Most backward trajectories ending on

December 2008 had passed Ürümqi city center. The mean pH value of the snow samples was coincident with the average value of Ürümqi aerosol, and the ratio of $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in the snow pits agreed with the value of the Ürümqi winter aerosols in general. In addition, the $[\text{HCOO}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ratio of snow samples was only 0.7. These analyses indicate that SO_4^{2-} and NO_3^- in the Glacier originate from anthropogenic pollutions.

Key words: anthropogenic pollutions; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; snow; Tianshan