

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院 硕士学位论文

乌鲁木齐河源 1 号冰川地区大气气溶胶与表层雪中  
可溶性离子及其关系研究

张坤

指导教师 李忠勤 研究员 博导

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所

申请学位级别 理学硕士 学科专业名称 自然地理学

论文提交日期 2008 年 4 月 论文答辩日期 2008 年 5 月

培养单位 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席\_\_\_\_\_

**Soluble Species in Aerosol and Surfaces and Their Relationship at  
Glacier No. 1 Percolation Zone, Eastern Tianshan, China**

A dissertation submitted to  
Cold and Arid Regions Environmental and  
Engineering Research Institute (CAREERI)  
Chinese Academy of Sciences (CAS)

For the Degree of  
Master of Science

Presented by  
Zhang Kun

Accepted on the recommendation of  
Prof. Li Zhongqin supervisor

Tianshan Glacier station

April, 2008

# 乌鲁木齐河源 1 号冰川地区大气气溶胶与表层雪中可溶性离子及其关系研究

张坤

(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, 兰州 730000)

## 摘要

大气气溶胶作为影响气候变化和环境变化的一个重要因子,引起了全球科学界的重视,是当今国际科学界的热门研究话题。大气气溶胶作为辐射强迫因子来影响气候变化,但目前缺乏全球范围内气溶胶系统的观测资料,对其辐射强迫的估计只能是基于现有实验结果和观测资料基础上的理论数值模拟。通过大气气溶胶的采集可以研究其对当今环境的影响,并且通过冰川区的大气气溶胶样品的采集还可为冰芯中古环境记录的合理解释提供依据。本文基于在天山乌鲁木齐河源区 1 号冰川采集的大气气溶胶和表层雪样品中可溶性离子的分析,初步得出了以下结论:

气溶胶中所测阴阳离子总和的年度平均值为  $61.37\text{neq/m}^3$ 。其中阳离子总和为  $38.73\text{neq/m}^3$ , 稍大于所测阴离子的总和 ( $22.64\text{neq/m}^3$ )。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>是气溶胶中的主要离子,分别占气溶胶载量的 14.86%、17.2%、36.25%。在 2003 和 2004 这两年中,气溶胶中的可溶性离子平均浓度一般在春季和夏季较高,冬季较低。平均载量的年际变化差异较小,这说明该地区气溶胶中可溶性离子含量较为稳定。

气溶胶中各种可溶性离子年际变化及季节变化特征明显,可溶性离子在 2003 年和 2004 年中的变化趋势基本一致,尤其是峰值处对应较好。除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>外,Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>这七种离子在 2004 年的整体变化趋势较为相似,都呈双峰变化。

表层雪中所测阴阳离子总和的年度平均值为  $139.37\mu\text{eq/L}$ 。所测阳离子总和为  $113.51\mu\text{eq/L}$ , 大于所测阴离子的总和 ( $25.86\mu\text{eq/L}$ )。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>是表层雪中的主要离子,分别占表层雪载量的 8.6%、8.21%、61.1%。1 号冰川表层雪中的可溶性离子浓度也在春季和夏季较高,在冬季的浓度较低。2004 年的平

均载量高于 2003 年。相同季节中相同离子的浓度变化差异较大，在冬季和春季中变化小一些。这种现象可能是受后沉积作用影响的结果。表层雪中可溶性离子年际和季节变化特征明显。

气溶胶和表层雪中各种主要离子年际变化和季节变化特征相似，差异处可能受降水和后沉积作用的影响。降水对气溶胶浓度的清除作用较大，而温度对表层雪的淋溶作用影响较大。一年中降水和较高温度出现的时间相同，对大西沟气象站 2003 年至 2005 年的月平均气温和月降水频率的相关性较好， $r^2=0.85$ ，说明降水与气温有很好的正相关。2003 年的降水和温度的对应时间上有一定的差异，高温时段滞后于降水频繁的时段，这也造成了这段时间内表层雪中各种离子浓度较低，而对应的气溶胶中浓度较高的原因。

总体来说，在采样时段内，气溶胶和表层雪中的主要离子随时间的变化趋势相似，说明在这一地区雪中的某些成分的确能够反映沉积时大气中的浓度。

**关键词：**1 号冰川；气溶胶；表层雪

## **Soluble Species in Aerosol and Surfaces and Their Relationship at Glacier No. 1 Percolation Zone, Eastern Tianshan, China**

Zhang Kun (glacier chemistry)

Directed by Li Zhongqin

(Tianshan Glacier Station, Cold and Arid Environmental and Engineering Research Institute,  
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

### **Abstract**

Aerosols affect Earth's climate and environment in a significant manner, thus, aerosol research is an important study of global change. There is a lack of systemic data of aerosol about the globe, so the evaluation of aerosol radiative forcing can only base on numerical simulation. A variety of field studies will provide a descriptive understanding of the aerosols in different regions and regional differences in aerosol characteristics and their influence of the air quality. In addition, aerosol collected over the glaciers will be useful for interpreting the ice core recovered there. Based on the soluble species concentration in aerosols and surface snow at Glacier No.1, at Urumqi river head, Tianshan Mountains, the following conclusions were obtained.

As annual mean, a total ion mass concentration of 61.37neq/m<sup>3</sup> was observed in aerosol loading. The total cations measured( $\sum^{+} = \text{Na}^{+} + \text{NH}_4^{+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} = 38.73 \text{ neq/m}^3$ ) was more than that of the total measured anions( $\sum^{-} = \text{Cl}^{-} + \text{NO}_2^{-} + \text{NO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-} = 22.64 \text{ neq/m}^3$ ).  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  are the dominant ions in aerosols, accounting for 14.86%, 17.2%, 36.25% of the total ion mass, respectively. The high concentration of soluble ions in aerosol appeared in spring and summer, and low concentration in winter. There was a little change of annual variation in those two years. It showed that soluble species in aerosol were steadily in the investigative area.

The characteristic of annual variation and seasonal variation were distinct. The trend lines of ions in aerosol were similar between 2003 and 2004. The seasonal variations in  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations were similar

and there were two peaks appeared in 2004.

As annual mean, a total ion mass concentration of  $139.37\mu\text{eq/L}$  was observed in surface snow loading. The total cations measured ( $113.51\mu\text{eq/L}$ ) was more than that of the total measured anions ( $25.86\mu\text{eq/L}$ ).  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  are the dominant ions in aerosols, accounting for 8.6 %, 8.21 %, 61.1 % of the total ion mass, respectively. The high concentration of soluble ions in aerosol appeared in spring and summer, and low concentration in winter. There was a large change of seasonal variation in those two years. This phenomenon maybe caused by depositional processes and meltwater-related post-depositional processes on chemical species in the snow-firn pack.

The soluble species in simultaneous aerosol and surface snow shows similar patterns. The difference maybe stem from the precipitation and meltwater-related post-depositional processes. The scavenging of species in aerosol and the elution of ions in surface snow were the mainly influencing factor. There is a significantly correlated between the average temperatures about one month and the mensal frequency of precipitation. Their corresponding correlation coefficient is 0.92. The period of high temperature laded the period of frequent precipitation. This phenomena maybe result in that the low concentration in surface snow and the high concentration in aerosol in this period.

As a whole, similar temporal pattern of some major ion concentration between the simultaneous aerosol and surface snow show that the concentrations of most species in snow reflect changes in atmospheric composition. This finding gives us confidence in the reconstruction of past atmosphere change using some snow data, although post-depositional processes can alter the records of snow to some extent.

**Key words:** Glacier No.1; Aerosol; Surfaces now

目录

摘要.....	I
<b>Abstract</b> .....	III
<b>第一章 引言</b> .....	1
1.1 大气气溶胶的性质及其来源.....	1
1.2 大气气溶胶的气候效应和环境效应.....	2
1.3 冰川地区大气气溶胶研究的历史和现状.....	4
1.4 研究的目的和意义.....	8
<b>第二章 研究区概况</b> .....	11
2.1 乌鲁木齐河源区的地理环境.....	11
2.2 乌鲁木齐河源区的的气候环境.....	12
<b>第三章 野外样品的采集</b> .....	17
3.1 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川采样点的选择与描述.....	17
3.2 雪冰化学样品采集方法.....	19
3.3 表层雪样品的采集.....	20
3.4 大气气溶胶样品的采集.....	20
3.5 后生现象对离子的影响.....	23
<b>第四章 实验分析方法</b> .....	26
4.1 化学成分的检测方法.....	26
4.2 实验室.....	27
4.3 气溶胶中阴、阳离子的分析过程.....	29
4.4 表层雪中阴、阳离子的分析过程.....	30
4.5 结果与讨论.....	30
4.6 采样和分析方法的可行性.....	33
<b>第五章 1 号冰川大气气溶胶中可溶性离子及其变化特征</b> .....	34
5.1 1 号冰川大气气溶胶的化学成分浓度及季节变化特征.....	34
5.2 气溶胶中主要离子浓度的相关和主因子分析.....	40
5.3 气溶胶中主要离子可能来源探讨.....	42
5.4 小结.....	44
<b>第六章 1 号冰川表层雪可溶性离子及其变化特征</b> .....	45

6.1 1号冰川表层雪的化学成分浓度及季节变化特征 .....	45
6.2 表层雪中主要离子浓度的相关和主因子分析 .....	46
6.3 小结 .....	48
<b>第七章 1号冰川大气气溶胶与表层雪中可溶性离子间关系 .....</b>	<b>49</b>
7.1 气溶胶与表层雪中相同离子间的对应差异 .....	49
7.2 影响气溶胶与表层雪中可溶性离子变化特征的可能因素分析 .....	49
<b>第八章 结论 .....</b>	<b>52</b>
<b>参考文献 (Reference) .....</b>	<b>54</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>65</b>
<b>个人简历 .....</b>	<b>66</b>

## 第一章 引言

### 1.1 大气气溶胶的性质及其来源

气溶胶是指悬浮在气体中的固体和(或)液体微粒与气体载体共同组成的多相体系。相应地,大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液态微粒共同组成的多相体系(王明星, 1999),它的尺度、来源、化学组分、浓度、谱分布和滞留时间均随时间和空间有很大变化。在实际工作中,人们经常把“大气气溶胶”和“大气气溶胶粒子”这两个不同的概念等同起来

大气气溶胶粒子的形状很复杂,所以,在气溶胶研究中,经常用等效球体的直径来度量粒子的大小。我们把直径在 $0.01-0.1\mu\text{m}$ 的大气气溶胶粒子叫爱根核,有时也称为超细粒子;直径为 $0.1-10\mu\text{m}$ 的大气气溶胶粒子叫做稳定的大气气溶胶,其中直径为 $0.1-1\mu\text{m}$ 的部分叫做细粒子或小粒子;直径为 $1-10\mu\text{m}$ 的部分叫做粗粒子或大粒子;直径大于 $10\mu\text{m}$ 的大气气溶胶粒子叫做巨粒子。一般来说,超细粒子容易因布朗运动而相互碰撞,由此而引起的凝聚并使超细粒子变成较大的粒子,所以超细粒子在大气中的寿命较短。巨粒子会因重力沉降作用很快沉降到地面,在大气中的寿命也不长。稳定大气气溶胶粒子在大气中寿命较长,但其中的粗粒子易成为凝结核而被降水清除,寿命较细粒子短。气溶胶对气候影响关键的因素是它的尺寸分布。气溶胶的浓度随时间和空间有巨大的差别,其浓度表示方法一般有数浓度个 $\cdot\text{cm}^{-3}$ ,质量浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,质量比 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 等。

气溶胶物理属性包括气溶胶粒径、粒子形状和粒子谱分布(包括粒子的尺度谱和质量谱)等。一般情况下,用3个核模式来表征气溶胶模型:(1)直径 $<0.04\mu\text{m}$ ,由气态物质自发核化生成的核模式粒子;(2)直径为 $0.04-0.5\mu\text{m}$ ,由凝聚和云过程形成的累积模式粒子;(3)直径 $>1.0\mu\text{m}$ ,产生于地球表面的粗模式粒子。

气溶胶的化学性质主要表现为气溶胶粒子中化学元素的丰度(或浓度)以及气溶胶粒子成分在大气中所发生的各种化学变化过程,如一些亚硫酸盐(亚硝酸盐)粒子在大气中发生氧化反应转变为硫酸盐(硝酸盐)粒子等。当光束通过气溶胶时,由于光子与粒子相碰撞时将产生吸收和散射,光强将随光束的传播距离而衰减。消光系数、散射系数、吸收系数反映了衰减的快慢,消光系数为散射系数与吸收系数之和。三者均与气溶胶粒子的尺度谱分布和波长有关,此外,还与气

溶胶粒子的生命周期、光学属性和化学组成有关。气溶胶的光学厚度可由消光系数求出。气溶胶光学厚度除受气溶胶尺度谱的影响外，还与气溶胶的物理特性、化学吸收特性及光谱特性等有关（王耀庭, 2005）。

大气气溶胶微粒主要来自地球表面，可以通过自然和人为机制注入到大气中，也可以通过化学或光化学过程转化而来。大气气溶胶有着众多的自然源和人为源。自然源气溶胶主要来自于火山的喷发、海水的溅沫、洋面气泡的破裂、生物的孢子花粉、土壤的风蚀、地面的扬尘、生物体的燃烧等。人为源气溶胶主要来自人类的工农业活动、化石燃料的燃烧、有机体焚烧排放及汽车尾气排放等同时，对流层大气中许多气态污染物的最终归宿是形成气溶胶粒子，如二氧化硫、氮氧化物、碳氢化合物等通过气粒转化生成气溶胶粒子。（王明星, 1999；刘毅, 1999；戴丽莉, 2007）；

## 1.2 大气气溶胶的气候效应和环境效应

全球和区域气候变化是当前各国政府和科学界关注的重大问题。大气气溶胶作为影响气候变化的一个重要因子，引起了全球科学界的重视，是当今国际科学界的热门研究话题（IPCC, 2001；付培健, 王世红等, 1998；王明星, 张仁健, 2001；王明星, 2000）。大气气溶胶对气候的影响主要通过两种方式：一种是大气气溶胶粒子通过吸收和散射太阳辐射改变地-气系统的能量收支，直接影响气候；另一种是大气气溶胶粒子作为云凝结核（CCN）改变云的光学特性、分布和生命期，间接影响气候。（Houghton J.T., 1998；李冰, 2000）。气溶胶对太阳辐射的吸收和散射会改变地球大气系统的行星反照率；大气气溶胶还起到云凝结核的作用；大量的气溶胶颗粒有可能使云滴的数密度增加，云滴的平均半径变小，这有可能使云对太阳辐射的反射率增加或使云的维持时间加长，甚至使降水减少。这些都会影响到地气系统的能量平衡，从而对气候变化有响（毛节泰等, 2002）。另外，气溶胶对太阳辐射的吸收会加热气溶胶层的大气，减少地表太阳辐射，影响地面蒸发，改变大气稳定度，从而影响水分循环。理论上，只要知道大气气溶胶浓度时空分布的信息及其物理、化学、光学特性、尺度分布和大气含量的准确信息，便可精确计算其直接辐射强迫的大小。而实际上所缺乏的也正是对这些量和其变化过程的详细了解。因此，对其直接辐射强迫的估计只能是基于现有实验

结果和观测资料基础上的理论数值模拟。数值模拟研究使气溶胶气候效应的量化研究成为可能（王喜红，2000；张立盛，2000），90年代初以来，有关人为排放的气溶胶辐射强迫及其气候效应的定量化研究取得了很大的进展。

气溶胶对气候和环境的辐射效应研究基本上是从20世纪90年代开始的，主要包含两部分内容：一是不同地区气溶胶对周围环境的辐射效应研究，主要局限于局部地区和特定的气溶胶类型；二是气溶胶气候效应的模式研究，主要从局域和全球尺度对气溶胶的气候效应进行模拟研究，以阐明气溶胶对气候变化的影响。在大气气溶胶辐射强迫研究方面，各国科学家已经进行了大量的研究工作，也提出了很多有价值的研究方法，得到了大量的、有价值的数据。然而气溶胶的辐射强迫问题至今并未得到很好地解决。原因主要是两个方面的：原因之一在于气溶胶辐射强迫机制的复杂性，其物理过程远比CO<sub>2</sub>等微量气体的温室效应复杂；另一原因在于缺乏气溶胶物理化学特性与光学特性的系统资料，难以估计其变化趋势，导致目前对于气溶胶的辐射强迫估计千差万别。由于气溶胶的时空变化比较大，加上气溶胶的一些关键参数的定量化探测技术并未很好解决，这一问题变得更加突出（戴丽莉，2007）。

大气气溶胶作为当前环境问题中的热点之一，日益受到人们的关注。根据IPCC（1994）的报告，大气气溶胶的质量约占地球大气总质量的十亿分之一，只是大气中的微量成份，但是由于它在许多大气过程中所起的重要作用而越来越受到广泛的重视。随着环境问题的日益突出，人们已认识到大气气溶胶自身的污染特性与其物理化学性质以及在大气中的非均相化学反应有着密切的关系。气溶胶还与其他环境问题如臭氧层的破坏，酸雨的形成，烟雾事件的发生等密切相关（Charlson et al., 1987; Raes et al., 2000; Whitby, 1978; 汪安璞, 1999; 刘强, 1999）。此外，气溶胶对人体和其他生物的生理健康也存在影响（Woff and Hidy, 1997; 陈凤翔, 1997; 任阵海, 1999; 任丽新, 1999）。20世纪世界十大公害事件有八次是由烟尘或气态污染物引起的。流行病学研究发现，人体肺部功能的下降、呼吸系统疾病的增多和正在逐年增加的死亡率与大气中气溶胶粒子浓度的上升存在着紧密的联系（SuessDT and PratherKA, 1999）。2003年发生的“非典”（SARS）病症，据推测可能与气溶胶上附着的病毒传播有一定关系。欧美国家的流行病学研究表明：医院哮喘发病率、就医人数以及死亡人数都会随大气中可

吸入颗粒物的浓度的增加而增加（徐敬，2003）。因此，精确研究大气气溶胶的辐射效应、气候与环境效应、大气气溶胶的含量、尺度谱、散射和吸收特性及其时空分布是气候学家、环境学家和大气科学家共同关心的问题。当前，大气气溶胶的研究内容主要包括物理和化学的性状、来源和形成、时空分布、对气候变化和环境质量的影响以及对大气化学过程的影响等多方面、多层次的综合研究，也涉及大气科学的各个领域，具有很强的综合性。

### 1.3 冰川地区大气气溶胶研究的历史和现状

冰川和冰盖主要是大气过程的产物，是气候系统的重要组成部分。冰川和冰盖冰中至少保存了与大气过程有关的两个重要记录。其一是过去降水的记录，包括和降水一起下落或沉降在雪面的气溶胶；其二是雪和粒雪在低温下通过干燥、烧灼过程转化为固态冰时封闭于气泡内的含有大气成分的气体记录。冰雪记录连续、完整地记录了过去大气中各种气溶胶的组成和演变，具有丰富的信息。在冰川区进行大气气溶胶的观测分析，不仅可以了解该区的大气环境状况，为模拟气溶胶的空间分布和考察气溶胶的辐射强迫提供基础数据，而且可与冰雪记录结合起来，研究气溶胶的本底现状与变化历史，自然和人为气溶胶对大气环境的影响以及这些影响的变化。对于冰雪化学记录的解释是基于大气化学组分的变化与冰雪中化学成分的变化密切相关这一假设（Woff.E.W., 1996）为较好的解释冰雪记录中大气化学组分的变化，首先要揭示气、雪、冰之间的转换机制（Dibb.J.E., and J.L.Jaffrezo., 1997）1989年在格陵兰实施的 Dye 3 冰芯计划和在 Summit 开展的气体和气溶胶采样计划，已经开始对这些问题进行研究（Dibb.J.E.,andJ.L.Jaffrezo., 1997; Dibb.J.E.,J.L.Jaffrezo,and M.Legrand., 1992; Davidson,C.I.,et al., 1993）。Arun B 等人于 1994 年对喜马拉雅山 Hidden 峡谷季风季节的气溶胶、表层雪进行了采集和分析（Arun B. Shrestha., et al., 1997）。Wake et al. (1992) 和 Williams et al.(1992)也曾对 1 号冰川冰雪的化学组成进行过短期研究（Wake,C.P.,et al., 1992; Williams,M.W., et al., 1992）2006 年 Kaplan Yalcin 等人对加拿大 King Col (4135 m)地区的表层雪和气溶胶进行了采集分析（Kaplan Yalcin et al., 2006）。

极地冰雪中蕴藏着丰富的、未受干扰的、反映气候环境的地球化学信息，这

是因为它具有有利的自然地理位置和气候条件：(1) 远离人类和生物活动频繁的大陆，(2) 极低的大气温度、干燥的空气和漫长的极夜，使携带着大气化学成分和气候环境信息的化学物质，通过干、湿沉积沉降到地面，能在冰雪地层中长久完整的保存下来 (Legrand and Mayewski, 1997)，为极地冰雪化学分析及重建过去几十万年来气候环境状况提供了基础 (Stauffer, 1999)。40 多年来，通过对南北极地区钻取出来的数支深冰芯、大量的中、浅层冰芯及雪坑、表面雪样的分析研究，对冰雪沉积中一些主要化学元素的分布及与气候环境的关系有了较清楚的认识，已可用来解释过去大气环境的一些特征。

自 Duce 等人于 1970 年首次在南极开始大气气溶胶的研究以来，冰川区气溶胶的研究不断深入，已成为当今全球变化研究中的重点前沿领域。研究南极大气气溶胶的化学组成及判别其来源，对阐述南极现在的自然环境特征及其对全球环境变化方面具有特殊意义。南极地区大气化学的研究之所以具有很大的吸引力。一是因为南极地区远离人类活动污染区，无疑是目前地球对流层大气最干净的区域，可以研究自然条件下大气的变化状况。二是由于极昼/极夜现象的存在使得南极地区成为研究光化学过程的理想地区。目前还有一个更重要的原因是南极地区大气化学的研究有助于冰芯记录的解释。大气中的物质主要分为气溶胶和气体两大类，尤其是气溶胶存在明显的区域差异。由于我们对南极地区这些物质的存在形式和气-雪界面过程并不十分清楚，这限制了我们更好地利用冰芯记录恢复过去的气候环境变化 (Woff and Bales, 1996)。

南极点气溶胶化学的研究相对薄弱 (Bodhaine, 1996)，到目前为止，尚没有连续的气溶胶主要组成成分的记录，而冰芯研究最多的化学成分正是这些气溶胶的主要成分。国外对南极气溶胶化学组成的测定与研究工作起步较早，自 20 世纪 80 年代初在某些考察站区附近进行了气溶胶和大气成分的观测 (Wagenbach, 1996)。1981 年 Cunningham 和 Zoller 报道了南极点 (90°S) 气溶胶 15 种化学元素的含量 (Cunningham WC and Zoller WH., 1981)。同年 Koide 等人报道南极昭和站 (69°00' S, 39°35' E) 气溶胶 8 种化学元素的含量 (Koide T., 1981) 站气溶胶化学成分和某些气体成分的记录始于 1983 年 (Wagenbach et al., 1988b), Mawson 站始于 1989 年 (Prospero et al., 1991; Savoie et al., 1992)。在南极半岛的 Palmer 和 March 站也有一年多的记录 (Savoie et al., 1993)。1991

年起英、法、德三国联合在 Neumayer, Dumont D, Urville 和 Halley 站开展气溶胶、新雪和表层雪的化学研究 (Wolff et al., 1998b)。Mouri 等(1999)利用 X-射线能谱分析了 1993 年在日本的 Syowa 站采集的气溶胶样品中单个颗粒的元素含量。Mazzera 等于 1995-1996 年和 1996~1997 年南方夏季期间在南极 McMurdo 站采集直径小于 10 $\mu\text{m}$  的气溶胶可吸入颗粒(PM<sub>10</sub>), 研究 PM<sub>10</sub> 和硫酸盐的来源, 作了较为详细的报道 (Mazzera, D.M. et al., 2001)。

我国在南极采集气溶胶样品的工作不多, 吕位秀等于 1985 年 1 月在南极昭和基地采集 9d 的气溶胶样品, 报道了昭和基地气溶胶 10 种化学元素的浓度 (吕位秀等, 1989)。李天杰、曹俊忠等研究了南极大气气溶胶的物理化学特征与环境变化, 综述南极大气气溶胶的研究现状, 并以 1991 年 6 月 Pinatuto 火山和同年 9 月 Hudson 火山爆发为例, 探讨火山爆发所产生的大气气溶胶对南极环境的影响 (李天杰等, 1999) 1996-1999 年间中国在 Lambert 冰川流域东侧实施了从中山站 (69.37°S, 76.38°E) 向 Dome A 方向的路线考察, 期间采集了一系列的气溶胶样品并分析了其中的可溶性成分。这些研究工作使我们对南极海岸区大气气溶胶的化学成分与来源有了进一步的认识。

北极地区由于它的自然条件和地理位置, 与南极地区一样在全球变化的研究中占有举足轻重的位置。1977 年 4 月 27-28 日在挪威大气研究所召开的北极气溶胶会议揭开了大规模开展北极气溶胶和大气化学研究的序幕。来自 7 个国家的 28 名代表经过广泛交流形成了“北极自然和人类活动气溶胶的来源和意义”的报告。该会议对北极某些地区存在大量污染物气溶胶的事实作出响应, 他们认为北极气溶胶的研究将是一个很重要的研究领域 (Rahn and Heidam, 1981)。1980 年 5 月 6-8 日第二次北极大气化学会议在美国的 Rhode Island 大学举行。该会议上很大部分报告是有关污染物的。研究发现, 北极地区的污染物具有明显的年际变化, 通常为冬季浓度高, 夏季浓度低; 主要成分是非海盐硫酸和有机物, 次生气溶胶的贡献较大; 对污染物的源区和传输途径有了一定的认识, 但对污染物的传输高度仍不很清楚。尽管对北极大气污染的环境效应进行了大量的讨论, 但仍需做大量的工作, 尤其是北极气象研究急需加强 (Rahn and Heidam, 1981)。之后, 美国 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) 和加拿大的 AES (Atmospheric Environment Service) 加强了北极地区的研究工作, 挪威也启动

了北极空气质量的 5 年观测计划。其中涉及范围最广的是 NOAA 的北极气体和气溶胶采样计划，主要研究北极大气污染、大气化学等。该计划一直持续到 1991 年，期间分别在 1983、1986、1989 和 1991 年春季，利用满载仪器的飞机在北极大范围内采样观测。1988 年 8 月在格陵兰冰盖上启动了 Dye3 气体和气溶胶采样计划。这是因为以往的工作大部分是在海平面高度上进行的，对格陵兰冰盖上气溶胶化学及其组成知之甚少 (Jaffrezo et al., 1993)，然而，要对冰芯记录作出更合理的解释就必须了解影响化学组成的各种过程。该计划的主要目的是确定格陵兰冰盖上空大气组成的源区和传输路径；确定从大气进入冰盖表层组分的机制和沉积速率；以及影响沉积在冰盖表面组分的过程等。有关北极气体和气溶胶采样计划和 Dye3 气体和气溶胶采样计划的研究结果见专集 *Geophysical Research Letters* Vol.11, No.5, 1984; *Atmospheric Environment* Vol. 27A, No. 17/18, 1993。

国际北极科学委员会 (IASC) 于 1990 年成立，IASC 把“北极与全球变化”放在最优先的地位。国际大气化学研究计划 (IGAC) 科学指导委员会于 1994 年将国际全球大气化学研究计划和国际气溶胶计划 (ICAP) 合并重组，大气气溶胶研究被列为三大研究方向之一。

1999 年 7 月 1 日至 9 月 9 日，2003 年 7 月 15 日至 9 月 28 日中国分别进行了首次和第二次北极科学考察。在走航过程中采集了大气气溶胶样品，通过对气溶胶样品的化学成分分析基本上了解了考察沿线的大气环境状况。

自 1989 年起，我所与美国新布什尔大学地球、海洋空间研究所合作，开辟了青藏高原雪冰化学研究项目，通过对高原冰川上的雪、冰及气溶胶样品的系统采集与分析测定，研究探讨青藏高原水圈、大气圈中化学成分含量的空间变化特征，以及该地区气溶胶成分的来源、传输沉积等过程的机制；对青藏高原现代大气环境作出综合性的分析和评价。野外期间，在希夏邦玛峰北坡抗物热冰川、格拉丹东和煤矿冰川 3 条冰川上建立了气溶胶样品采集装置。近几年我国在南、北极、青藏高原以及天山东部等冰川区均进行了大气气溶胶的本底监测和研究。尼泊尔近年来在大气气溶胶和降水的浓度与组成的季节变化以及炭质气溶胶方面取得重要进展 (Shrestha et al., 1997, 2000)。2007 年明镜等人对东绒布冰川的气雪关系进行了研究 (Jing Ming et al., 2007)。

以中科院天山冰川站为依托的雪冰记录研究始于 90 年代初。1996 年后组织

了系统的雪冰化学观测与研究。先后开展了博格达峰雪坑化学和 1 号冰川冰芯与冰雪记录过程研究。在降水同位素与气温，大气气溶胶与雪冰化学，积雪的物理化学变化过程、离子淋溶作用等方面取得了创新性成果。2001 年以来，天山冰川站将雪冰记录恢复及其形成的现代过程确立为野外站的重点研究发展领域，集中各方面力量加强了该方向的研究和硬件支撑。相继申请启动了中科院寒旱所知识创新工程项目“天山 1 号冰川和木斯塔格峰冰川冰芯化学记录对比研究”，寒旱所《引进国外杰出人才基金》项目“乌鲁木齐河源 1 号冰川雪—冰转化的物理化学过程观测”，国家自然科学基金面上项目“天山乌鲁木齐河源 1 号冰川与奎屯河哈希勒根 51 号冰川冰雪过程观测与研究”以及 2 个相关的野外站开放基金项目。在这些项目的支持下，2002 年 7 月在 1 号冰川 4100 米积累区建立了雪冰过程观测取样定位场，与此前建成的乌河流域降水样品采集网点和大气气溶胶采集站一并形成了一个完整的观测和样品采集网络。同年，还在奎屯河哈希勒根 51 号冰川上建立了雪冰记录过程研究的季节性观测采样定位点，并在 2005 年又对哈密庙儿沟平顶冰川气溶胶、表层雪、冰芯进行了采集和钻取。2006 年又对奎屯 48 号冰川进行了冰心钻取、气溶胶和表层雪的采集。并于同年在乌鲁木齐河源 1 号冰川雪冰过程观测取样定位场处钻取了冰芯。又与美国内华达州沙漠研究所（DRI）研究人员合作进行了前期研究，开展了众所关心的碳黑气溶胶的取样研究工作。

## 1.4 研究的目的是和意义

尽管大气气溶胶只是地球大气成分中含量很少的组分，但由于其在许多大气过程中的重要作用而日益受到重视。随着环境污染问题的发展，人们已经认识到大气气溶胶自身的污染特性与其物理化学性质以及在大气中的非均相化学反应有着密切的关系。气溶胶还与臭氧层的破坏、酸雨的形成、烟雾事件的发生有密切的关系。气溶胶对人体和其他生物的生理健康也有特定的影响。20 世纪 90 年代以来，鉴于气溶胶的气候效应问题，气溶胶再次成为国际学术界研究的热点之一。由于大气气溶胶寿命较短、具有较大的时空变化特征，因此，需要在全局范围内进行大量的观测研究。

为了评价人类活动对全球大气化学成分的影响，进而对气候环境的影响，我

们必须了解没有人类活动影响时的大气成分的自然变化历史。众所周知,冰川和冰盖冰内保存着过去大气化学成分的信息。利用冰芯记录恢复古气候和古环境的变化(冰芯记录研究)和与冰芯记录研究相关的过程研究是冰芯研究的基本内容。总体上讲,与冰芯记录研究相关的过程研究滞后于冰芯记录的研究工作。利用冰芯记录重建过去大气化学成分甚至整个地球系统的状况依赖于我们对大气-表层雪、表层雪-粒雪、粒雪-冰川冰之间的多种物理和化学过程的了解,即对气/雪/冰界面过程的了解。目前,由于我们对控制大气和雪冰化学组成的过程知道的还很有有限,用冰芯数据解释过去的大气化学组成的变化还存在不确定性。因此,冰川化学家自 70 年代起在假定我们所不了解的这些过程都可以忽略,而且假定冰芯数据能较好地反映雪沉积时的大气的组成的前提下来解释冰芯数据。自 1988 年在格陵兰 Dye 3 站和随后在 Summit 开展的气体和气溶胶采样计划以来,使得过程研究大大地向前迈进了一步(Jaffrezo and Davidson, 1993; Dibb and Jaffrezo, 1997)。这两项研究使人们更清晰地了解到格陵兰地区大气和雪的化学特征及控制化学组成的有关过程。然而,研究表明大气和雪的界面过程因研究成分的不同和地点的不同而不同,因此,其它地区开展此项工作就很有必要。

在全球变化研究中,与欧美大陆和极地相比,人们对中亚包括天山地区大气环境的了解甚少,多数地区仍为大气环境监测和资料的空白区。然而,中亚地区是沙尘气溶胶的主要源区之一,是“亚洲粉尘”的发源地,在北半球大气化学循环中起着重要的作用。在这一地区开展的研究一直受到国际社会的重视。利用天山得天独厚的冰川雪野,通过高海拔(4000m 左右)大气气溶胶样品和雪坑样品的长期、系统的采集,研究这一地区对流层中、上部长距离输送的气溶胶本底状况和变化历史,探讨北半球大气化学循环,具有鲜明的区域特点,亦十分迫切,同时为这一地区冰芯记录的解释提供依据。

乌鲁木齐河源区作为中亚的一个偏远地区,人为活动造成的污染对该地区的影响以及影响的大小已经成为近年来最有争议的一个问题。Wake et al.(1992)认为人类活动造成的污染已经影响了该地区大气的组成,Williams et al.(1992),侯书贵(2001)和孙俊英则认为该地区的大气环境仍然受自然过程(局域性粉尘物质)的控制。前人的观测和研究多限于阶段性和季节性,2002 年 12 月至 2004 年 2 月我们在该区进行了系统的定位观测,采集了大量的大气气溶胶和表层雪样

品（频率为 1 周 1 次）。本文在以前的研究基础上，着重分析研究该区的大气气溶胶和表层雪的化学特征、年际和季节变化规律，探讨其主要影响因子。研究气溶胶与表层雪中相同离子间的对应关系。

## 第二章 研究区概况

### 2.1 乌鲁木齐河源区的地理环境

乌鲁木齐河源 1 号冰川位于北纬  $43^{\circ}06'$ ，东经  $86^{\circ}49'$ 。该区位于北半球中纬度欧亚大陆腹地，青藏高原北侧。周围高山环绕，天山横跨新疆中部，形成了著名的两大盆地：北疆的准格尔盆地和南疆的塔里木盆地。盆地内除极少数绿洲外，绝大部分为沙漠占据（图 2.1）。

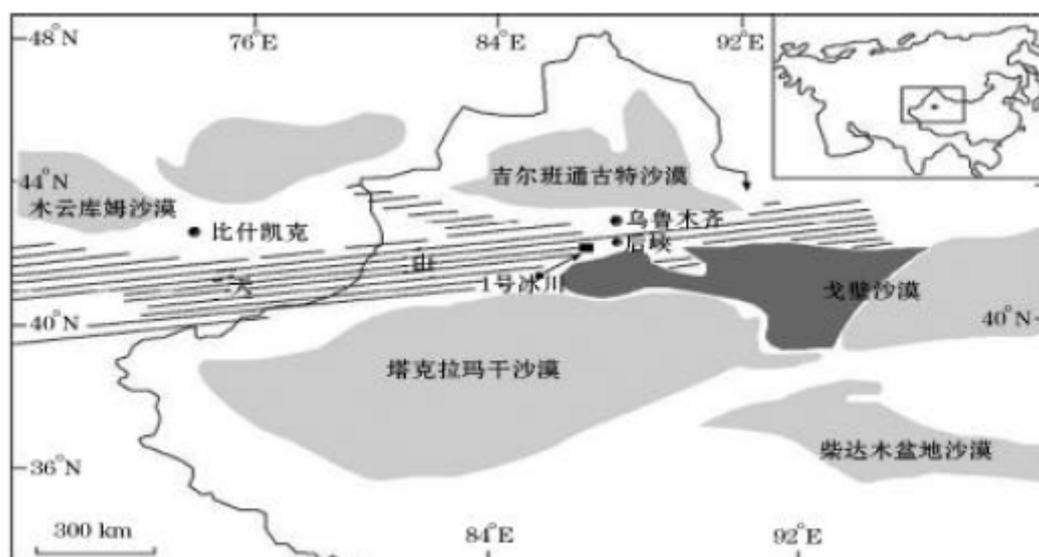


图 2.1 天山 1 号冰川地区所处的周边地理环境

天山 1 号冰川所处的东天山地区四周为广袤的沙漠和戈壁。南面是位于塔里木盆地的塔克拉玛干沙漠和柴达木盆地沙漠；东临位属东新疆和西甘肃的沙地，以及内蒙古戈壁高原；北面与位于准葛尔盆地的古尔班通古特沙漠呼应，西与巴基斯坦的木云库姆沙漠相邻。流域内山势高，坡降陡，植被覆盖面积小，垂直地带性明显。3600m 以上为高山寒冻带，日平均气温在  $0^{\circ}\text{C}$  以下，大部分为积雪和冰川覆盖；2600-3600 米为亚高山区，暖季短促，植被为高山荒原及垫状植被，融冻风化强烈；1600-2600 米为中山带，生长有稠密的云杉林；1600 米以下的低山丘陵为荒漠草原，用作春秋牧场。该地区代表性植物为雪岭云杉针叶林和草原植物（张寅生，1994）。

大面积的沙漠和戈壁环境、极低的植被覆盖率以及复杂的低层大气环流为

1号冰川及其周边地区沙尘暴的产生提供了有利条件,从而使沙尘暴成为该地区的一大环境特点,历史上多有记载。强沙尘暴主要发生在每年的3-5月份。尤其是4月份(李江风,1991)。最新统计分析表明,地域上沙尘暴的高发地区是南疆的和田、新疆东部、甘肃的河西走廊和宁夏的黄河灌区等地。新疆地区的低层大气环流以及河西走廊和新疆东部地区特有的“东灌天气”(李江风,1991)为沙尘暴所扬起的尘埃物质向周边大气环境的扩散提供了条件。

天山1号冰川所处的周边地理环境对该地区人类活动有所限制。工业生产主要集中于周边规模较大的城市中。乌鲁木齐市位于天山1号冰川东北方向直线距离约105公里处,密集的人类活动对大气造成污染,尤其是秋-冬季节,煤、石油等化石燃料的燃烧排放出大量污染物质。顺乌鲁木齐河谷而下约50公里的后峡镇自1958年以来先后建有钢铁厂和水泥厂等。这些近距离城镇的工业生产和居民生活所排放的大气污染物在适宜的条件下可被地方性的环流系统和谷风携带到天山1号冰川。

## 2.2 乌鲁木齐河源区的气候环境

### 2.2.1 大气环流特征

由于天山位于欧亚大陆腹地,南有青藏高原,西有帕米尔高原,北有阿尔泰山,东有准格尔界山,这种复杂的横亘地形,对环流具有一定的特殊性。其高空受北半球西风带控制。大致在4000米以下,由于受青藏高原和帕米尔高原的影响,西风气流在接近高原时会被高原分成南北两支。而影响天山地区的主要是北支气流。冬季(1月),在1500m高度上,北支气流由于地形影响,在天山南北产生两支反气旋性的环流,成为该地区冬季主要天气气候形成的一个环流特征,是形成天山两侧地区冬季偏北风、东北风和干冷气候的主因(图2.5)。造成北疆干冷的偏东风和罗布泊地区及南疆的干燥天气。春季(4月),天山南北的两支反气旋仍然存在,但从北疆东部东南下的一支气流在天山尾闾处转向东南进入罗布泊地区形成反气旋环流,与沿天山南麓东进的另一支气流相遇,而后转向东南。该气流在南疆西南部地区与翻越帕米尔高原沿昆仑山北麓东进的气流相遇,加强了这支气流的反气旋作用,由此天山东部尾闾地区干旱化。致使南疆春季在昆仑山,阿尔金山一带,降水很少,多强浮沉天气(图2.2);夏季(7月),由于天

山地区地处中国西北内陆地区和青藏高原的阻隔,在中国大部分地区盛行的东南季风和西南季风难以影响该区域,天山地区仍以西北气流为主。一支西北气流东南下时,在 $75^{\circ}\text{E}$ 为天山北麓所阻,转向东行,至天山中部由乌鲁木齐谷地西南下,形成一支反气旋式的气流,造成高温干旱的天气气候。但这支气流由西北带来冷湿空气,受天山之阻,产生抬升降水,在天山北麓和天山山区形成较大的雨

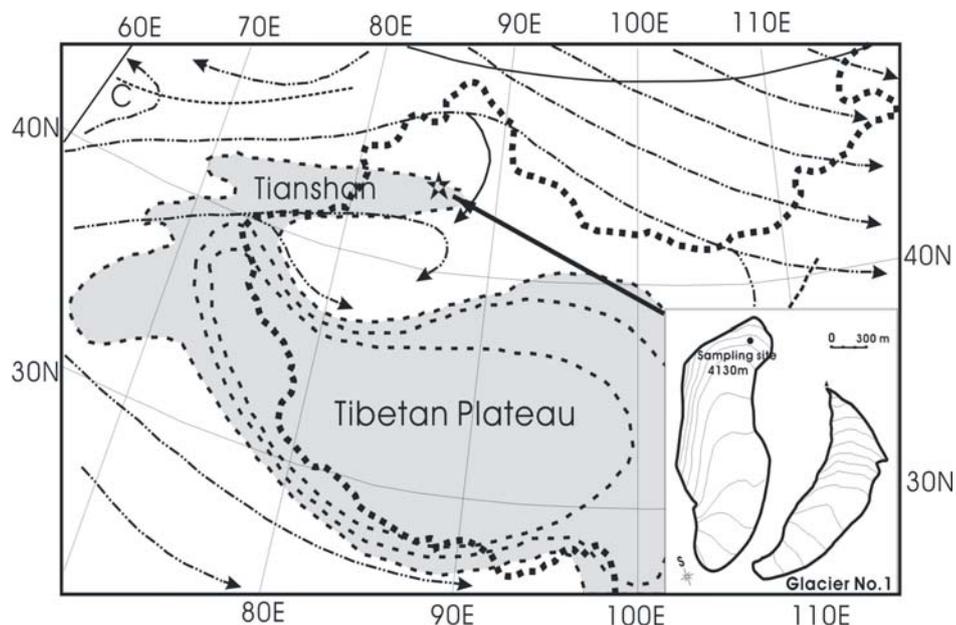


图 2.2 天山山区春季(4月)海拔1500米处大气环流形势及天山1号冰川图

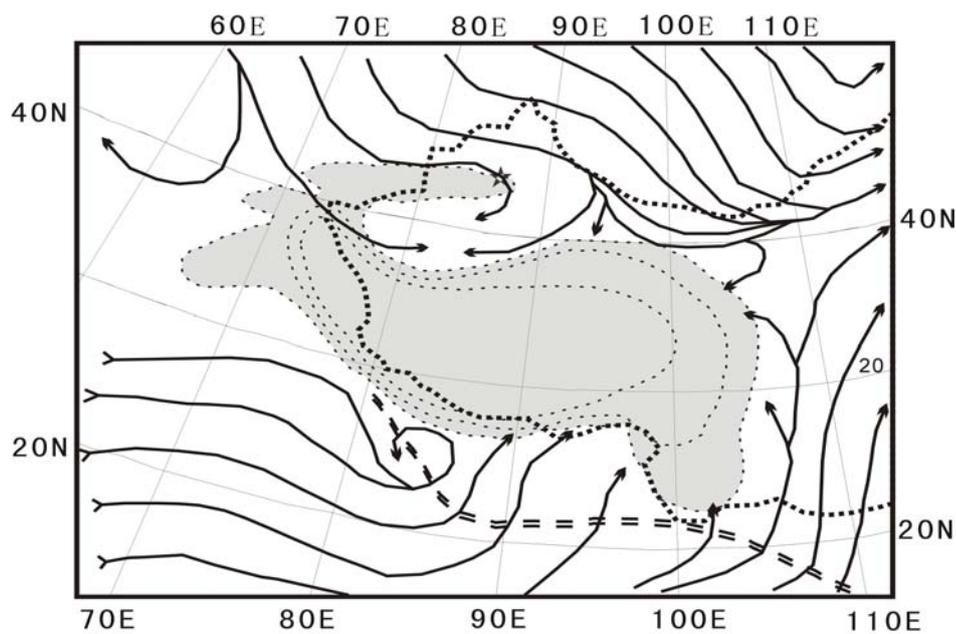


图 2.3 天山山区夏季(7月)海拔1500米处大气环流形势及地形分布

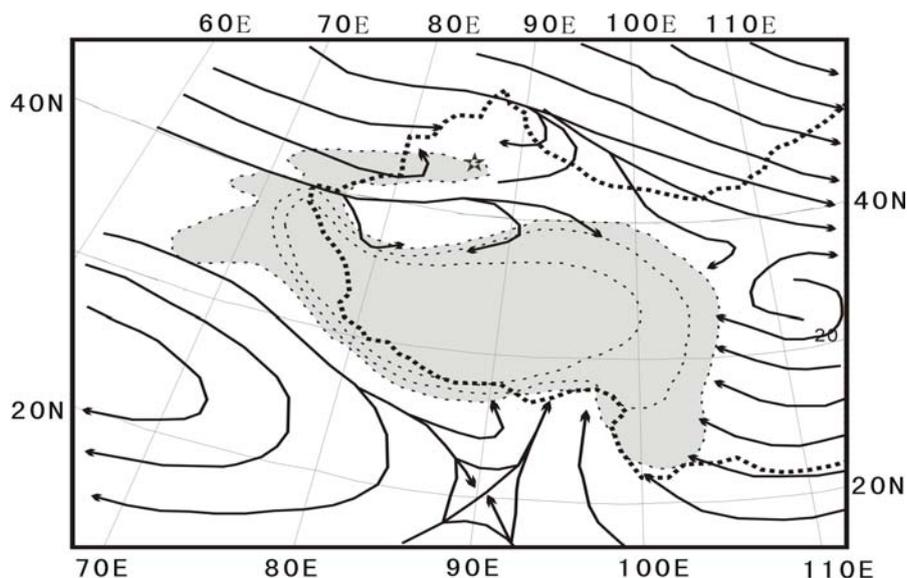


图 2.4 天山山区秋季（10 月）海拔 1 5 0 0 米处大气环流形势及地形分布

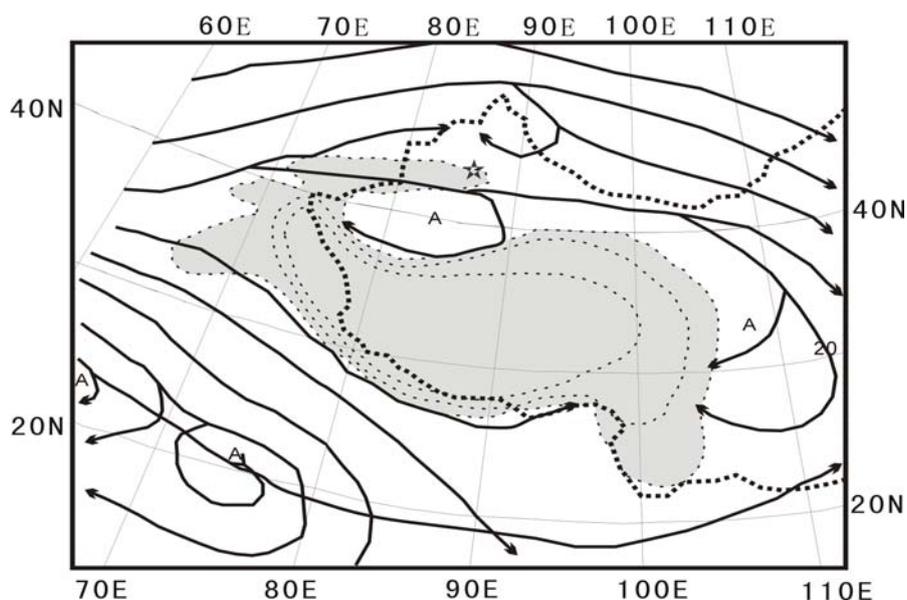


图 2.5 天山山区冬季（1 月）海拔 1 5 0 0 米处大气环流形势及地形分布

区，成为影响乌鲁木齐河源区的主要环流形式（胡汝骥，2004）。而另一支西北气流在东天山尾闾处转向东南，在天山东部和南疆东部地区形成反气旋气流，大致在南疆的克里雅河地区与翻越帕米尔高原沿昆仑山北麓东进的气流相遇（图 2.3）；秋季（10 月），一支西北气流在蒙古人民共和国萨彦岭地区分支成反气旋型从蒙古高原进入天山北部地区，形成该地区的东北风。翻越帕米尔高原进入南疆地区的西北气流分别沿天山南麓和昆仑山北麓形成天山南部地区的反气旋气

流和气旋型气流（李江风，1991）（图 2.4）。

综上所述，天山上空大致 4000 米以上，盛行西北风；而在 4000 米以下，受天山及四周高山盆地地形、高空气压场及其变化的影响，在天山南北两侧地区形成反气旋和气旋性环流，从而使天山地区低空环流复杂化。而在近地表，局地环流的形成更使地表气流进一步复杂化。

在山地与盆地组合而成的地貌单元中，由于热力作用的差异，在山坡与盆地之间会形成局部的环流系统，即山谷风。白天风向沿谷地上吹形成谷风。谷风在晴朗的夏季尤为明显；夜晚风向沿谷地下吹，形成山风。这是局地气候环流中重要的组成部分。天山地区由于山脉与沙漠盆地结合的独特地理格局，山谷风局地环流系统在天山南北麓地区尤其明显。乌鲁木齐河流域后峡口气象观测资料显示，该地 3-9 月盛行 NNE 向的谷风，风速在 1 米/秒以上。而冬季每日基本上在 11 时至 20 时才有微弱的谷风出现。相比之下，山风较弱。这种山谷风系统在乌鲁木齐河谷其它地点的气候研究中也证实。盛行的谷风为河谷中城镇的生产和生活所释放的大气污染物到达天山 1 号冰川上空提供了条件。

### 2.2.2 气候特征

乌鲁木齐河流域山区的地理特点使其具有独特的气候特征：气温年变幅小，降水年内分配极不均匀。每年 11 月至来年 3 月在海拔 1000-2400m 处形成逆温层。大致在海拔 1900m 和 3500m 左右有两个较大降水带（张寅生，1994）。天山地区主要水汽来源有两个方面：一是西风气流携带大西洋水汽由西而东输入。二是来自北冰洋的水汽，由准格尔西部山地缺口进入天山。

乌鲁木齐河源区位于距海遥远的中国西北地区。东距太平洋约 3500 公里，西距大西洋为 6900 公里，北距北冰洋为 3400 公里，南至印度洋约 2500 公里。构成中国东部主要降水的太平洋的湿润气流向西北驱进时，受东部阶梯状山岭的阻挡，到达新疆上空时，空气中的水分已丧失殆尽，难以产生降水。只有在有较强东风气流时，才可以进入南疆塔里木盆地，驱进南疆降水天气；南亚印度洋西南气流，水汽含量极为丰富，水汽高度可达 3.5 公里，但为海拔高度超过 4.5 公里的青藏高原所阻，只有很少一部分可顺着横断山脉沿着青藏高原东侧，按气旋式进入新疆南部，对南疆的降水有一定的贡献；新疆北部为阿尔泰山，海拔 3-4 公里以上，北方气流经过西伯利亚和蒙古翻越阿尔泰山后，有下沉作用，不能形

成较大降水。产生新疆降水的主要水汽来源是大西洋的水汽。它由高空盛行的西风气流携带，经北疆西部的河谷和山口等谷地进入新疆，构成了新疆降水的主要水汽来源（李江风，1991）。

1号冰川是夏季补给型冰川，5~9月是其主要的降水发生期，集中了全年88%的降水。其它月份的降水量很少，仅占全年总降水量的12%左右（王德辉，1985；杨大庆，1992；张寅生，1994）。不仅如此，5-9月份也是全年降水频次最高的时期（杨大庆等，1992）。降水的主要形式是湿雪、雹和霰。而此段时间亦是冰川的强烈消融期，这种积累与消融同期的特点，形成1号冰川极具特色的物理及化学演化特征。

1号冰川地区的降水不仅具有季节性，而且具有明显的海拔高度分带性（康兴成等，2000；杨大庆等，1992）。随着海拔高度的升高，降水量有明显的增大。其中最大降水带在1号冰川上（杨大庆，1992）。还有另外一个较大降水带，分布在1800-2200米的树林地带。杨大庆等（1988）对乌鲁木齐河源降水观测系统误差修正后计算的该地区降水梯度为22毫米/100米。由此计算出的1号冰川东支海拔4050米处（粒雪盆）的多年平均降水量约为645.8mm水当量（杨大庆等，1988）。

## 第三章 野外样品的采集

### 3.1 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川采样点的选择与描述

选择采样点的最重要原则是使样品能代表研究地区大气的一般平均状态（王明星，1999）。一般来说，采样点应处于开阔地带，附近的局地排放源的排放物在此能很好地混合；采样点不落于或很少落于局地烟尘排放之中。

在全球变化研究中，与欧美大陆和极地相比，人们对中亚包括天山地区大气环境的了解甚少，多数地区仍为大气环境监测和资料的空白区。然而，中亚地区是沙尘气溶胶的主要源区之一，是“亚洲粉尘”的发源地，在北半球大气化学循环中起着重要的作用。在这一地区开展的研究一直受到国际社会的重视。利用天山得天独厚的冰川雪野，通过高海拔（4000m 左右）大气气溶胶样品和雪坑样品的长期、系统的采集和典型冰川冰芯的钻取，研究这一地区对流层中、上部长距离输送的气溶胶本底状况和变化历史，探讨北半球大气化学循环，具有鲜明的区域特点，亦十分迫切。

天山东部包括东天山，东北天山和东南天山的广大山麓地区（刘潮海等，1998）。本项研究选定的乌鲁木齐河源 1 号冰川具备良好的区域代表性。一方面，该区地处中亚弱季风气候条件下的干旱一半干旱区高寒环境，降水受东南季风和西风带的共同制约，气候环境的任何变化，都会由于水汽来源的变化而在雪冰记录中得到明显的反映甚至放大，为研究大气环境的自然变化提供了良好条件。另一方面，尽管新疆地域辽阔，人口相对稀少，对研究自然大气环境极为有利，但同时各民族居住地相对集中，该区是研究和追踪人类活动对大气环境影响的良好场所，同时，随着新疆经济的发展，天山北坡经济带新兴城市的迅猛崛起，为研究人为影响的过程提供了很好的机会。

已开展的研究表明，乌鲁木齐河源 1 号冰川既含有自然成因的气溶胶物质，如矿物粉尘，硫化物及氯、钠、镁等物质，它们对气温、风向及水汽来源等自然气候环境的变化反映敏感，亦含有源于城市污染的中长距人类活动气溶胶，包括硫化物及炭颗粒物等。另外在冰芯中发现，硫、氮氧化物在 50 年代末以来出现一些孤立的高峰值，这很可能是 50 公里外钢厂污染物排放事件的记录，这些事

件可能是适合对冰川产生直接污染的大风,或工厂短时间的大量排放等。该处冰川的选择,对于表征和区分自然成因的和人为成因的各种气溶胶记录无疑创造了良好条件。

天山 1 号冰川位于天山东段天山乌鲁木齐河源区,海拔区间 3800~4484m,为一典型山谷-冰斗冰川,由东、西两支组成,面积分别为 1.101 km<sup>2</sup>和 0.607km<sup>2</sup>。20 世纪 50 年代起,天山 1 号冰川年平均气温和降水量均呈现较明显波动上升。尤其是 20 世纪 90 年代中期以来,天山 1 号冰川河源区处于一个最为显著的暖湿阶段。1997~2002 年(2000 年除外)出现了物质平衡大亏损,其中 2002 年的年平均气温是有记录以来的最高值。气温的升高给天山 1 号冰川带来深刻的变化,1958~2003 年 45 年间,1 号冰川年平均物质平衡量为-222.0mm,累积物质平衡量达到-9991.5mm,亦即这期间冰川厚度减薄了 11m 多,累计亏损量达 1838×104m<sup>3</sup>。天山 1 号冰川面积在 1962~2000 年的 38 年间减少了 0.22km<sup>2</sup>,为 11%,并呈加速减小趋势。1962 年至今,天山 1 号冰川东支末端共退缩 175.2m,西支共退缩 197.6m,冰川表面运动速度减缓。1986 年以来,冰川年均径流深较之以前翻了近一番(李忠勤等,2003)。物质积消零平衡线由 1959 年的 4060m 上升到 2004 年的 4140m,升高了 80m。

天山 1 号冰川过程研究野外观测和系统的样品采集在天山 1 号冰川 4100m 观测取样定位场进行。取样点处在冰川东支海拔 4130m 处粒雪盆后壁,坡向朝北,该位置属于日照时间最短的区域,因此该处雪层剖面较为稳定且结构完整,是良好的过程研究位置。根据大西沟气象资料并进行降水量和温度的修订,得到该处多年平均降水量为 663.4mm,多年平均温度为-10.4℃。该项目取样频率为每周一次,取样严格按照相关规范进行。连续观测取样工作已于 2002 年 9 月 14 日开始,频率为 1 周 1 次(夏季更加密集),全年度取样。野外观测包括雪冰物理和化学两方面。样品采集包括大气气溶胶和用于同位素、化学离子、痕量金属、碳黑等分析的雪冰样品。自 2003 年开始还增加了研究区和天山南北坡降水、雪冰融水及河水样品的采集,用于水化学的空间变化,人为活动对水质的影响等研究。

自 2002 年 7 月至 2008 年,过程研究组共取得 300 多个连续的表层雪样品和 300 多个气溶胶样品,采样频率为每周一次。表层雪与气溶胶样品采集于同一天。本文选取了 2003 年 1 月至 2005 年 1 月两年的气溶胶和表层雪样品各 94 个进行研

究。

### 3.2 雪冰化学样品采集方法

所有的样品瓶、取样工具、处理设备、工作服以及可能接触到样品的东西均用去离子水清洗干净。清洗过程包括三步，首先冲洗三遍，之后在去离子水中完全浸泡一段时间，期间要经常更换去离子水，最后在使用前再清洗三遍。洗完的器具要用离子色谱检查是否清洗干净。洗干净的器具凉干后用干净的塑料袋密封，使用时再取出。实验用水均使用电阻率大于 18.0MQ.cm 的去离子水。

化学成分样品的采集包括冰芯、雪坑、大气降水样品以及河（湖）水样品的采集。根据样品（雪、粒雪和冰）的密度，分别采用不同的采样技术和样品制备方法以防止污染。在野外取样和处理样品过程中，操作者应穿上特制的工作服，戴上面具和聚乙烯手套，以最小程度地减少污染。样品需在-20℃的冷库中处理，在实验分析前使其保持冷冻状态。雪坑样品用特制的取样工具来采集的。采样者应尽可能保证所挖雪坑干净。雪冰样品要直接由采样器中滑出。采样有两种方式：

- （1）用干净的工具从雪坑壁上采集雪块，并将其置于洁净的聚乙烯塑料袋中；
- （2）直接将洁净的样品容器垂直插入雪坑壁。冰芯样品要用经过去除油脂和灰尘的锯子按一定的间隔进行分割，通常去除最外面的部分。

重金属野外采样所需的采样器、手套、采样瓶和衣物等均要用酸清洗过。采样时，采样者身穿一次性聚乙烯服装，戴一次性的洁净手套和口罩并在上风向采样。对于浅层雪（深度小于 10 米），最有效的方法是挖雪坑。采样者应尽可能保证所挖雪坑干净。雪冰样品要直接由采样器中滑出。采样有两种方式：一是用干净的工具从雪坑壁上采集体积较大的雪块，并将其置于酸洗过的洁净的聚乙烯塑料袋中；二是直接将洁净的样品容器垂直插入雪坑壁。对于采集的冰芯、雪芯来说，由于采样时要用到一定的金属工具，不可避免地造成样品表面的污染。因此要采集体积尽可能大的雪冰样品，因为对于体积较大的雪块来说，在实验室中去除样品外围的污染层是较容易的。

整个炭黑样品采集过程涉及的采用器械包括挖雪坑用的铲、不锈钢直尺、不锈钢薄片及取样刀，上述器械在出野外前均使用自来水淋洗，再用分析纯乙醇浸泡三次，然后用自来水淋洗、超纯水淋洗三遍之后，在 100 级通风厨中晾干，利

用经 800°C 马弗炉两个小时处理好的锡箔纸将洗净的器械包好装箱。装样容器为带盖的硬质铝桶。出野外前，将铝桶内壁及盖的内壁用自来水淋洗，在分析纯乙醇浸泡三次，然后有自来水淋洗，超纯水淋洗三遍之后，在 100 级通风厨中晾干，晾干后盖上盖子，并在桶盖和通体连接缝线上下约 10cm 处用高温处理的锡纸卷紧后用胶带粘牢。野外采样时，穿戴好洁净服，除去铲外的包装。在有风的情况下，人位于下风向挖雪坑。用洗好的不锈钢直尺量取雪坑的深度及取样间隔。一般采用 20cm 一个样品，并用不锈钢薄片插入雪层做好标记。用清洗好的取样刀在 20cm 深度间隔中，根据容器的口径，沿纵向划出若干个长方形，并取长方体状雪样，放入事先清洗好的铝桶中。采样结束后，按室内的包装将所有器械包好，以备下次使用，将包装好的装有样品的铝桶放入冷柜中，冷冻情况下带回实验室处理。

由于冰雪样品都是在偏远地区采集的，从野外带回到实验室需要一定的时间，这就涉及到在这个过程中如何保存和处理样品。推荐的保存方法均希望能做到：（1）尽可能的减少污染；（2）减缓生物作用；（3）减缓各种化学物质的水解及氧化还原作用；（4）减少组分的挥发。目前认为，冷藏使温度接近冰点或比冰点更低是运输过程中最好的保存技术。

### 3.3 表层雪样品的采集

采样点位于 1 号冰川东支积累区海拔 4130m 处，采样频率为每周一次，与气溶胶同时采集。表层雪样品取自雪坑顶部表层 5cm 处（包括新雪和后沉积作用过的雪）。采样时为了尽量减少人为污染，操作者应穿上特制的工作服，戴上面具和聚乙烯手套，用洁净的样品瓶直接对雪坑壁顶部表层雪进行采集。样品瓶装入洁净的塑料袋内运抵中国科学院寒区旱区环境与工程研究所后于 -15°C 低温保存，分析前取出样品，带自然融化后分析。

### 3.4 大气气溶胶样品的采集

采样点位于 1 号冰川东支积累区海拔 4100m 处，采样频率为每周一次。大气气溶胶的浓度较低，所以在野外采样过程中受采样仪器的选用、滤膜的选择及人

为污染影响较大。

本次所用的采样器为美国 New Hampshire 大学设计生产的小流量滤器, 包括采样头、直流抽气泵、体积流量计、太阳能电池板、蓄电池等。采样体积用在线体积流量计测量, 采样期间每隔 1h 测量 1 次大气压和温度值, 用以计算流经滤膜的空气的标准体积 (标准状态, 1 大气压, 0°C)。

流速是气溶胶采样过程中最重要的一环。流速与气流入口的恰当匹配才能保证不同尺度、不同形状、不同化学成分的粒子能机会均等地到达相应的收集器, 流速与收集器结构的恰当匹配才能保证各个收集器的收集效率大致相同。本次采样时的平均流速为  $1.58\text{m}^3/\text{h}$ , 线流速为  $25.3\text{cm}/\text{s}$ 。这种流速使得孔径为  $2\mu\text{m}$  的 Teflon 滤膜对粒径大于  $0.035\mu\text{m}$  的粒子的收集效率大于 97% (Liu et al., 1984)。气溶胶样品的抽气量在  $5\text{m}^3$  到  $10\text{m}^3$  不等, 主要取决于天气状况 (侯书贵, 2001)。在降雨/雪和浓雾天气下没有采集样品。

气溶胶采样器的基本部件是抽气泵、气流入口、收集器 (一个或多个) 和气流出口。通常按气溶胶采样器中收集器作用机制的不同把它们分成两大类。收集器采用过滤原理的叫滤器采样器; 收集器采用撞击原理的叫做撞击采样器。滤器采样器一般是用一个收集器把进入采样器的各种尺度的粒子全部收集起来, 有时也用孔径不同的两个或几个滤器作收集器, 把粒子按尺度大小分成两部分或几部分分别收集起来。进入采样器的样品空气通过滤器由出口排出。撞击采样器的收集器的收集器是不透气的, 样品空气中的气体成分绕过收集器, 而粒子因惯性作用撞在收集器上。气溶胶采样器也可按流入采样器的样品空气流量大小分为大流量采样器和小流量采样器两类。

近年来, 在偏远地区 (冰川区) 常用扩散性溶蚀器来监测大气中的颗粒相和微量气体 (Perrino et al., 1999; Preunkert et al., 2002)。使用此溶蚀器时, 大气中的气体首先与溶蚀器的各涂层反应 (如  $\text{HNO}_3$  收集在  $\text{NaCl}$  涂层上,  $\text{HCl}$  在  $\text{NaF}$  层,  $\text{SO}_2$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  层,  $\text{NH}_3$  在  $\text{H}_3\text{PO}_3$  层), 然后再将颗粒物收集在滤膜上 (如第一张为 Teflon 滤膜, 其次为 nylon 和亚磷酸浸泡过的滤膜)。这样的设计可测出 Teflon 膜上的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  可能挥发出的  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$ 。因为 nylon 膜能吸收酸性气体, 而亚磷酸浸泡过的滤膜能吸收  $\text{NH}_3$ 。

由于滤膜在生产和运输过程中, 往往带来一些可溶性的离子, 因此在采样前

需对各种滤膜进行本底值的测定，以选取本底值较低的滤膜作为采样滤膜。本次实验用 Pall Corporation 生产的 Zeflour Teflon 膜(直径 47mm, 孔径 2 $\mu$ m)和 Whatman 公司生产的 glass microfiber filter (玻璃微纤维膜, 直径 90mm) 进行空白值的比较, 两者均为刚开启的新膜, 结果见表 3.1。对 Zeflour Teflon 膜, 首先用 200 $\mu$ L 色谱纯甲醇(或乙醇)完全润湿, 之后用 25ml 去离子水提取, 用超声波振荡 30 分钟, 溶液直接用于离子色谱分析(孙俊英, 2002; Shrestha et al., 1997)。而对 Whatman 膜, 首先要用 25ml 氯仿饱和过的去离子水提取, 之后在室温下放置 24 小时(Yli-Tuomi et al., 2003)。溶液要用 0.45 $\mu$ m 微孔过滤器过滤后才能用于分析。加入氯仿的目的是抑制潜在的细菌活动。

表 3.1 Teflon 和 Whatman 膜空白值比较 ( $\mu$ g/L)

table 3.1 the blank values of Teflon and Whatman filters

Species	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Teflon	8.1	24.9	36.6	38.2	51.9	16.5	2.6	11.8	2.4	0.1	6.5
Whatman <sup>1</sup>	322	6190	40	479	56	68	7050	59.8	515	61	320
Whatman <sup>2</sup>	267	6032	39	387	38	59	6930	3.6	473	42.7	290

注: 1 为用去离子水直接提取; 2 为用氯仿饱和过的去离子水提取

考虑到 Whatman 滤膜的面积是 Teflon 滤膜的一倍多, Whatman 膜的空白值中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与 Teflon 膜中的含量差不多, 或者稍小一些。而 K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Na<sup>+</sup>的含量分别是 Teflon 膜中的 200、250、400 和 2600 倍。造成 Whatman 滤膜中这些离子含量偏高的原因可能是滤膜需要进行前烘烤处理, 或背景值本来就高, 或者滤膜已经被污染。从表 1 还可看出, Whatman 膜的空白值在加入氯仿之后得到不同程度的降低, 说明细菌活动的影响还是相当大的。综上所述, 应选择本地值浓度低的 Teflon 膜作为采样滤膜。

Teflon 滤膜主要用于气溶胶中常见的无机阴、阳离子和简单的有机阴离子(如 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>和 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的分析, 而石英滤膜常用于水溶性有机物、元素碳和有机碳的分析(赵中平、李忠勤, 2004)。水溶性有机物主要包括: 二元羧酸、酮酸、二羧基化合物、长碳链的脂肪酸和短链的一元羧酸等(许士玉、胡敏, 2000)。

为减少污染, 滤膜在净化实验室 100 级超净工作台上用外科手术专用的不锈钢镊子装入采样头, 采样时采样膜距雪面 1.5m, 面朝下; 采样结束后, 将采样头装

入干净的塑料袋内，在超净工作台上将膜用不锈钢镊子从采样头中取出，采样面朝上置于预先用去离子水清洗干净的样品瓶中，拧紧并将样品瓶装入塑料袋中，分析前置于 4℃ 恒温避光保存。用色谱纯乙醇将采样头和不锈钢镊子冲洗干净，在超净工作台上晾干后装入新的滤膜。

采样时应迎风操作，附近有人为的活动（如观光、旅游等）时不能取样。在取样和分析过程中，操作人员应穿上特制的工作服，戴上口罩和一次性塑料手套。所有的样品瓶、取样工具以及可能接触到样品的东西均用去离子水清洗干净。清洗过程包括三步，首先冲洗三遍，之后在去离子水中浸泡一周，使用前再清洗三遍（Buck et al., 1992）。洗完的器具要用离子色谱检查是否清洗干净。为避免玷污，所有的采样工具均装入清洁的塑料袋中，用时再取出。

### 3.5 后生现象对离子的影响

前人研究表明，在气溶胶采集过程中，无论是使用多层滤器还是溶蚀器都会产生后生现象（Pierson et al., 1976; Lipfert et al., 1994）。根据后生现象对气溶胶浓度的贡献可分为正负两种。正的后生现象一般源于采样过程中大气中的气体与滤膜或/和已收集的颗粒物反应；而负的后生现象一般源于所收集的颗粒物的挥发分解。由于多层滤器易操作、费用低，在实际工作中比溶蚀器使用得多。使用多层滤器时，空气通过一系列滤膜，颗粒物被收集在第一张滤膜上（通常为 Teflon 滤膜），气体收集在后面的滤膜上（如  $\text{HNO}_3$  在 Nylon,  $\text{NH}_3$  收集在草酸浸泡过的滤纸上）。一般认为溶蚀器能更好地将气体和颗粒物分离。

Anderson and Hovmand (1994) 在丹麦五个地点利用多层滤器和溶蚀器测定了气态氨和颗粒态  $\text{NH}_4^+$ ，结果表明两种方法的测定结果相当一致。在加拿大 Ontario 西南部，用钨酸溶蚀器和多层滤器测得大气中  $\text{NH}_4^+$  的浓度也无显著区别（Anlauf et al., 1985）。

对于  $\text{SO}_4^{2-}$ ，只有正后生现象会产生，主要是采样过程中气体  $\text{SO}_2$  转化为颗粒相  $\text{SO}_4^{2-}$ 。这种转化在碱性表面上很明显。Appel 等 (1984) 认为石英和 Teflon 滤膜只吸收很少量的  $\text{SO}_2$ 。Harrison and Kitto (1990) 用溶蚀器和多层滤器测得的颗粒  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度非常一致。

对于  $\text{NO}_3^-$ ，正、负后生现象均会产生。Appel et al. (1979, 1980) 利用不同类

型的滤膜收集  $\text{NO}_3^-$ ，结果表明 Teflon 膜产生的后生  $\text{NO}_3^-$  的量最小。Mulawa and Cadle (1985) 比较发现：对气态  $\text{HNO}_3$  和颗粒相  $\text{NO}_3^-$  来说，使用多层滤器比溶蚀器产生的后生  $\text{NO}_3^-$  的量小。然而，Harrison and Kitto (1990) 则报道多层滤器方法比溶蚀器方法产生的后生现象略小。Wake 等 (Wake et al., 1994) 在中亚地区利用小流量气溶胶采样器进行采样 (与本实验使用的采样器相同)，其中格拉丹东和煤矿冰川的大气环境与天山乌鲁木齐河源 1 号冰川相似。他们认为  $\text{HNO}_3$  并不影响 Teflon 滤膜上采集的颗粒  $\text{NO}_3^-$  的浓度。尽管 Teflon 膜对气体形式的  $\text{HNO}_3$  的保留很弱，但很可能存在  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的分解，因此，气溶胶中  $\text{NO}_3^-$  的浓度只能代表大气浓度的下限 (Shrestha et al. 1997)。而  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度基本上反应了大气中的浓度。

半挥发性有机物是指  $25^\circ\text{C}$  时蒸气压在  $10^{-1}$ - $10^{-7}$  毫米汞柱的化合物。相应地，蒸气压大于  $10^{-1}$  毫米汞柱的叫挥发性有机物，小于  $10^{-7}$  毫米汞柱的叫做非挥发性有机物 (Turpin et al., 2000)。挥发性化合物和半挥发性化合物 (同时存在于气相和颗粒相中) 的挥发是  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和许多有机物等种类误差的一个重要来源 (McMurry et al., 2000)。在采样过程中，由于采样器中的压力下降而破坏了沉积在滤膜上的颗粒相和气相之间的平衡，或由于温度、相对湿度和气溶胶组成的变化而导致挥发现象的发生。挥发造成的影响通常在低浓度背景地区和高温地区比较大，因为背景区颗粒物的浓度较低，而高的温度导致高的蒸气压。通常用扩散性溶蚀器方法来测定这些半挥发性混合物。

Eatough 等 (1996) 用扩散性溶蚀器分别在偏远地区和市区进行半挥发性有机物的测定，结果显示这些有机物的挥发损失是相当重要的。在测定颗粒相有机碳时，有机质气体在石英和玻璃滤膜上的吸附是另一个误差来源。Benneth and Stockburger (1994) 认为这种正的后生现象可吸收周围大气中气相浓度的 10-35%。McDow and Huntzicker (1990) 通过比较发现 Teflon 膜比石英滤膜更能吸收有机质气体。McMurry (2000) 认为在美国的西南部干旱区和 Denver, Los Angeles 等地所采集的气溶胶样品中，颗粒有机碳只有 50% 左右是纯的颗粒相气溶胶。

后生现象的第三种类型是吸附在滤膜上的有机化合物与大气中的酸性气体和臭氧等的反应 (Karouras et al., 1999)。如吸附在滤膜上的多环芳烃与大气中的  $\text{NO}_x$  反应生成硝基多环芳烃，与  $\text{O}_3$  和气态氧化剂反应生成羟基多环芳烃。

由于这些后生现象，需要更先进的技术来准确测定这些有机物。为减少取样过程中的后生现象，常用扩散性溶蚀器来测定。即在滤膜收集颗粒相之前，通过涂层除去气相物质。而且，滤膜上的挥发物直接捕集在涂层的吸附剂上。虽然扩散性溶蚀器广泛用于无机气体的捕集，但对于有机化合物有以下缺陷：（1）由于许多有机物是非极性的，因此很难找到一个合适的溶蚀器涂层；（2）由于半挥发性有机物均有较低的扩散速率（ $D \leq 0.05 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ），相应地要求低的采样流速。因此，需要较长的采样时间以达到足够的分析灵敏度（因这些有机物在大气中的含量低）。长的采样时间使滤膜上的大气压下降，从而导致更多的（半）挥发性有机物的损失。

在本次采样过程中，由于较低的温度（采样点常年在  $0^\circ\text{C}$  以下）和较短的采样时间（3-6 小时）（Shrestha et al., 2000）， $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  挥发的后生现象可以忽略不计。

## 第四章 实验分析方法

### 4.1 化学成分的检测方法

测量气溶胶的化学成分惯用的方法是将气溶胶粒子从大气中分离出来制成样品。然后将样品拿到实验室进行化学分析,俗称离线分析。从气溶胶分析技术来看,有关气溶胶化学成分的测量可以分为两类:气溶胶化学成分的总量分析和气溶胶单粒子化学成分分析。

#### 4.1.1 气溶胶化学成分的总量分析

对于大气气溶胶的元素和化学成分的常规分析方法很多。总成分分析方法有 X 射线荧光法(XRF)、质子诱导 X 射线法(PIXE)、中子活化分析法(NAA)等等。这几种方法都是在样品采集后不经处理而直接进行多种元素成分的定量分析。可检测出颗粒物中 20 多种元素。灵敏度较高,检测限为  $10\text{-}0.1\text{mg}/\text{m}^2$  时。原子吸收光谱法(AAS)、原子发射光谱法(AFS)也可用于气溶胶的总成分分析。但样品采集后需要经过消解过后才能进行分析。

大气气溶胶中的水溶性成分的浓度与大气降水的酸度有着密切的关系。大气气溶胶的水溶性成分主要是硫酸盐、硝酸盐和氯化物以及少量的有机酸。离子色谱法(IC)可以用于测定气溶胶中的水溶性成分。Prendes 等认为分析测定  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等水溶性离子的最佳方法是 IC 法。大气颗粒物中的碳成分多以元素态和有机碳的形式存在。分析时常用的方法有热分离法、光学法和酸分解法等。而对于一些气溶胶颗粒物中以特定形态存在的元素。如 As、Sb、Pb 等。由于其不同形态时毒性等差异较大,需经特殊处理后进行测定。Slejkovec 等捕集大气颗粒物经后,以 NAA 法测定 T-As 的同时。样品经处理后用高效液相色谱(HPLC)-原子荧光(AFS)法分离测定了阴离子态的 As(Slejkovec Z, et al.), Zheng 等用阴离子交换及排阻 HPLC-等离子发射光谱法(ICP-MS)法分别测定了  $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、二甲基锑和未知形态的锑(Jian Zhenn, 2000)。

早在近 30 年前, Lee 等就从大气气溶胶中检测出 100 多种致癌物 PAH(Lee M L, et al., 1976)。常规的有机污染物分析需经过采样、提纯、富集、分离检测等步骤。其分析方法可以分为层析法、色谱法和光谱法。层析法包括纸层析、柱层析和薄层层析(TLC)二种。高效液相色谱和气相色谱技术很早就用于有机物的检

测灵敏度极高且定量准确。光谱法则有如下几个组成部分，紫外/可见分光光度法、荧光分析法、质谱法和核磁共振谱分析技术。Waterman 用 GC-MS 法测定了城市大气气溶胶的 PAH (Daniel Waterman, et al., 2000)。Takashi 等 1980 年测定出空气颗粒物中 PAH 的分子量在 300 和 402 之间 (Takashi H, et al., 1980)。Poster 同法测定了大气气溶胶样本中的有机氯杀虫剂 (Poster D L, et al., 1999)。Souza 报导了颗粒物中羧酸类化合物的检测 (Souza S R, et al., 1999)。

#### 4.1.2 气溶胶单粒子化学成分的测量

大气气溶胶中每个粒子携带的有用信息往往大为不同。因而对于单粒子成分的测量对于气溶胶的分析可能是至关重要的。研究资料表明，气溶胶有些化学成分主要分布在小颗粒物中。如多环芳烃 90% 分布在粒径小于  $3\mu\text{m}$  的颗粒物中对于单粒子成分的分析可以由各种不同的微探针技术来实现。如扫描电镜法 (SEM)、透射电镜法 (TEM)、电子探针、X 射线微分析技术 (EPXMA)，X 射线光电子光谱法 (XPS)、微量拉曼光谱法、激光微探针质谱法 (LMMS) 和一次离子质谱法 (SIMS) 等。除了上述这些离线分析技术外，一些实时在线的测量仪器被研制出并用于连续地分析大气气溶胶成分和粒子的粒径组成。实时气溶胶总量分析技术已经可以用于分析含碳微粒、含氮微粒和金属微粒的气溶胶。实时单粒子方法发展用于利用荧光探测鉴别生物粒子。实时单粒子质谱技术则可以对中个颗粒进行详细的化学分析。实时气溶胶单粒子质谱技术，或说是连续气溶胶单粒子质谱技术最早出现在 20 世纪 70 年代。当时的设计主要是用于鉴别空气传播的颗粒物质的化学成分。这项技术在其后的几十年得到了很大的发展其基本特征就是样品可以连续不间断地直接进入质谱仪的电离区。直接进样的优点就是可以对空气中的单个粒子进行实时地化学分析。常用的实时气溶胶单粒子质谱方法有直接进样质谱、在线微探针质谱、粒子进样质谱、粒子束质谱和快速单粒子质谱等等。

本实验主要测定气溶胶中的水溶性成分，所以采用离子色谱法。以 Dionex-320 离子色谱仪为例介绍可溶性成分的分析方法。

## 4.2 实验室

过去的研究工作表明，严格控制实验室内空气的洁净度是获得雪冰中各种化学物质和重金属浓度可靠性数据的一个重要环节。空气飘尘中最常见的有 Si、

Na、K、Mg、Al、Fe、Ti、Cl、P 等元素，在人口稠密的地区还有高含量的 Zn、Cu、Mn、Pb、V、Ni、Br、F 等元素，其浓度大于  $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。因此，空气污染是雪冰中重金属和化学物质分析过程中引起高空白或不规则空白值的重要原因。实验室内空气中的污染物主要来源于外部大气、实验室的配制、室内装修材料以及实验人员自身。

目前，实验室空气洁净度一般以美国联邦标准 FS209E 为依据。100 级的洁净实验室要求空气中直径  $>5\mu\text{m}$  的微粒数目为零，直径  $5-0.5\mu\text{m}$  的微粒数目约  $3530$  个/ $\text{m}^3$ ，其它级别对微粒数目的要求见表 4.1。雪冰中各种物质的分析工作要求要在 100 级的超净环境中进行。保持如此高的洁净度，采用逐级洁净的方法效果最好。基本流程是外部空气首先经过初、中效空气过滤器，清除大粒径的微粒，再通过填有吸附剂（如活性炭）的装置，除去空气中的气态污染物作用，然后通过高效空气过滤器，清除直径 $>0.5\mu\text{m}$  的微粒，最后进入实验室。

表 4.1 美国联邦标准 FS209E

Table 4.1 Clean air regulated by FS209E U.S.

级别名称		0.2 $\mu\text{m}$		0.3 $\mu\text{m}$		0.5 $\mu\text{m}$		5 $\mu\text{m}$	
		容积	单位	容积	单位	容积	单位	容积	单位
国际单位	英制单位	( $\text{m}^3$ )	( $\text{ft}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\text{ft}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\text{ft}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\text{ft}^3$ )
M3.5	100	26500	750	10600	300	3530	100	---	---
M4.5	1000	---	---	---	---	35300	1000	247	7
M5.5	10000	---	---	---	---	353000	10000	2470	70
M6.5	100000	---	---	---	---	3530000	100000	24700	700

实验室内的配置，都是引入外来污染的潜在因素。因此，如实验台、实验柜、门窗、管道、工作椅等配置最好采用塑料（如 PVC，聚氯乙烯）制品，必须的金属设备，其表面可涂上一层塑膜，以此来最大限度的减少设备脱落的碎屑的污染。墙面和天花板一般采用防静电的 PVC 等塑料板装修，可以有效的控制建筑材料的尘埃来源和室内尘埃物质的积累。此外，实验室还存在一些不可忽视的尘埃来源。如风干的正常皮肤含有 Zn、As、Cu、Ag、Au 分别为 6、0.77、0.7、0.03、0.002ppm，油膏等化妆品含有大量的 Zn，一件正常的衣着上更是粘附了大量的不同来源的尘埃物质。因此，从事重金属分析的人员的实验服装和佩戴的手套也一般是塑料制品且经过严格的房屋处理。另外，对雪冰样品，尤其是冰芯样品的前处理，更是获得各种物质浓度准确数据的关键过程。在超净的低温环境中使用

机械剥离的方法处理冰芯样品,是目前防止污染从样品处理过程中引进的最有效的方法。

### 4.3 气溶胶中阴、阳离子的分析过程

Dionex-320 离子色谱仪,配有电导检测器和 PeakNet5.11 色谱工作站。超声波清洗器,用于样品溶解、流动相脱气和玻璃器皿清洗。

F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>标准溶液均购自国家标准物质研究中心, HCOO<sup>-</sup>标准采用由 Aldrich 化学公司生产的 AccuIon™ IC-FORM-1X-1 国际标样。甲醇为色谱纯,其它试剂均为国产优级纯。参考以前的数据分别配制成阴、阳离子混合标准储备液。分析时实行五点校正,即稀释成五个标准溶液,使被测离子的浓度范围在其线性范围之内。标准储备液一周换一次,五个标准使用液则是现配现用。NaOH 淋洗液首先由经超声真空脱气的去离子水配制成 50%NaOH 储备液,使用时再用吸液管从储备液中取其中间部分来作稀释,由此可减小空气中 CO<sub>2</sub> 的影响(牟世芬、刘克纳,2000)。所有的标准溶液和储备液均置于 4℃ 恒温保存。实验用水均使用电阻率为 18.2MQ.cm 的去离子水。

阳离子: Dionex IonPac CS12A (4×250mm) 分离柱, CG12A (4×50mm) 保护柱; CAES 阳离子抑制器,抑制电流 65mA; 15mmol/L MSA 淋洗液,流速为 1.0ml/min; 淋洗瓶内压力用氮气维持在 3psi; 进样量为 200μL; 电导检测; 以峰面积定量; 室温条件下操作。

阴离子: AS11-HC (4×250mm) 分离柱, AG11-HC (4×50mm) 保护柱; ASRS-4mm 抑制器,抑制电流 52mA; 15mmol/L NaOH 淋洗液,流速为 1.40ml/min; 柱温为 30℃ 时操作。

待仪器平衡后,首先注入去离子水,以检查背景或程序上的空白值。正常情况下去离子水不会产生任何峰。每次进样前,均要打入 2ml 去离子水进行管路的冲洗,以确保前一次注入的样品不会滞留在管路中。

气溶胶样品一般用去离子水和超声波提取。滤膜的表面积与需要的去离子水体积通常保持在 1.5cm<sup>2</sup>.ml<sup>-1</sup> 左右。Teflon 滤膜的提取首先要用甲醇(或乙醇)润湿,而对于 nylon 滤膜,用 PH 为 8.00 的 NaOH 溶液直接进行超声提取。石英

滤膜采用二氯甲烷做提取剂，冰水混合物和超声波提取，以减少挥发性有机物的损失（赵中平、李忠勤，2004）。

在本实验中样品首先用 200 $\mu$ l 色谱纯甲醇完全润湿，之后用 25ml 去离子水提取，用超声波振荡 30 分钟，溶液直接用于分析。以上操作均在超净工作台上进行。

#### 4.4 表层雪中阴、阳离子的分析过程

表层雪样品运抵中国科学院寒区旱区环境与工程研究所后于-15 $^{\circ}$ C 低温保存，分析前取出样品，带自然融化后分析。雪样中阴、阳离子的分析与气溶胶的分析方法相同，如上所述。

#### 4.5 结果与讨论

尽管在取样和分析中采取了严格的污染控制措施，但由于样品制备、测试过程中不可避免地要与空气接触，其微量污染可能存在。也即很难保证测定结果中完全没有污染的影响。空白样品的测试可以定量地评估这种污染的种类和大小。

野外空白 Teflon 滤膜的采集过程与样品完全一样，也是先装入采样头，拿到野外进行采样（不抽气），之后取出并置于干净的样品瓶中，4 $^{\circ}$ C 恒温避光保存。本次实验共对 10 个空白膜进行分析，以估计样品采集和分析过程中所带来的污染物种类和大小。10 个空白膜中所测各种阴、阳离子的平均浓度（单位：ng/g）分别为：Na $^{+}$  (6.44)、NH $_4^{+}$  (11.04)、K $^{+}$  (7.11)、Mg $^{2+}$  (2.12)、Ca $^{2+}$  (10.61)、F $^{-}$  (4.41)、Cl $^{-}$  (7.47)、NO $_2^{-}$  (37.17)、NO $_3^{-}$  (30.79)、SO $_4^{2-}$  (5.29)，其浓度值比样品浓度值低，论文中的样品浓度已经扣除了该空白值。

用 15mmol/L MSA 做淋洗液，Na $^{+}$ 、NH $_4^{+}$ 、K $^{+}$ 、Mg $^{2+}$ 和 Ca $^{2+}$ 5 种阳离子在 15min 内得到很好的分离（图 4.1）。在此淋洗强度下，互相干扰的 Na $^{+}$ 和 NH $_4^{+}$ 得到了解决，且使 Ca $^{2+}$ 和 Mg $^{2+}$ 之间有较小的峰间距，从而缩短分析时间。对同一个阳离子标准使用液重复做 10 次。阳离子中的 K $^{+}$ 变化大于其它离子。Na $^{+}$ 、Mg $^{2+}$ 变化较小。

用 15mmol/L NaOH 做淋洗液，互相干扰的离子 F $^{-}$ /HCOO $^{-}$ 和 Br $^{-}$ /NO $_3^{-}$ 能得到

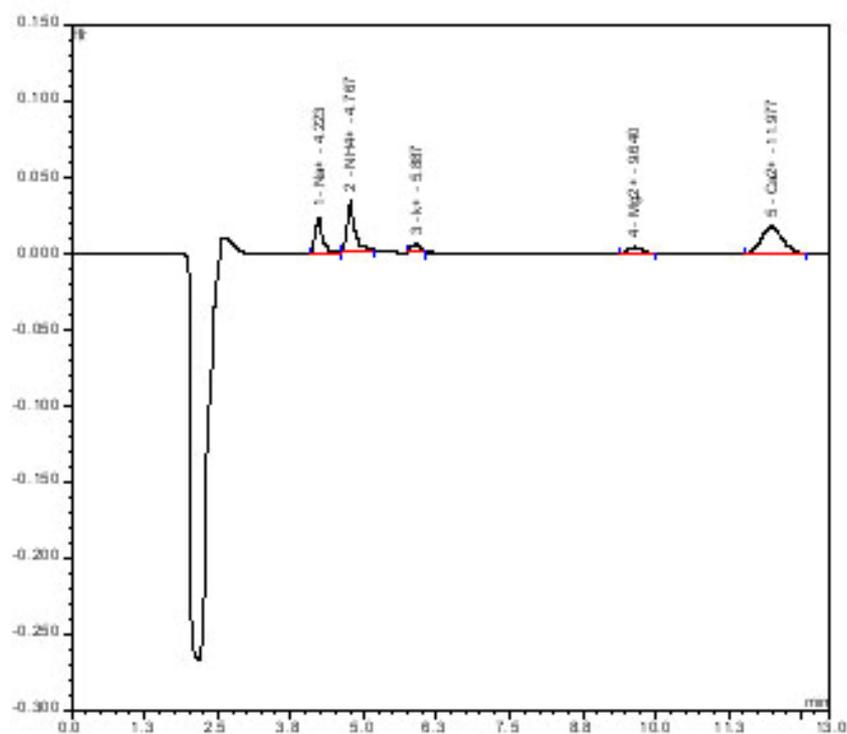
表 4.2 标准液中各种离子的参数

Table 4.2 Calibration parameters of ions

离子	时间 min	面积 $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	峰面积的 标准偏差	高度 $\mu\text{S}$	检测限 $\mu\text{g/L}$	浓度 $\mu\text{g/L}$	浓度标 准偏差
$\text{Na}^+$	4.24	0.0031	0.00038	0.022	0.52	1.39	0.14
$\text{NH}_4^+$	4.79	0.0041	0.00069	0.027	0.60	1.06	0.16
$\text{K}^+$	5.90	0.00029	0.00049	0.0034	0.63	0.35	0.17
$\text{Mg}^{2+}$	9.68	0.001	0	0.003	0.097	0.25	0.026
$\text{Ca}^{2+}$	12.00	0.0086	0.0013	0.020	1.70	3.14	0.46
$\text{F}^-$	3.16	0.33	0.0015	1.95	2.16	115.60	0.58
$\text{HCOO}^-$	3.38	0.26	0.0014	1.49	3.04	165.66	0.90
$\text{Cl}^-$	4.56	0.25	0.00069	1.79	1.58	161.51	0.43
$\text{NO}_2^-$	5.16	0.35	0.0013	2.24	1.30	98.53	0.35
$\text{Br}^-$	7.79	0.062	0.0013	0.25	7.43	122.56	2.00
$\text{NO}_3^-$	8.23	0.15	0.0009	0.52	4.51	193.39	1.22
$\text{SO}_4^{2-}$	8.93	0.21	0.00098	0.60	3.68	188.93	0.99
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	3.21	0.13	0.00041	1.22	2.74	248.63	0.81

注：检测限以溶液中被测离子产生的信号是噪音产生的干扰信号的三倍（ $S/N=3$ ）计；其它参数是通过同一个低浓度标准液重复做 10 次得到的平均值。

很好的解决。这样，可在 12 min 内通过一次进样分离出  $\text{F}^-$ ， $\text{HCOO}^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{NO}_2^-$ ， $\text{Br}^-$ ， $\text{NO}_3^-$ 和  $\text{SO}_4^{2-}$  7 种阴离子（图 4.1）。对同一个低浓度阴离子标准使用液重复



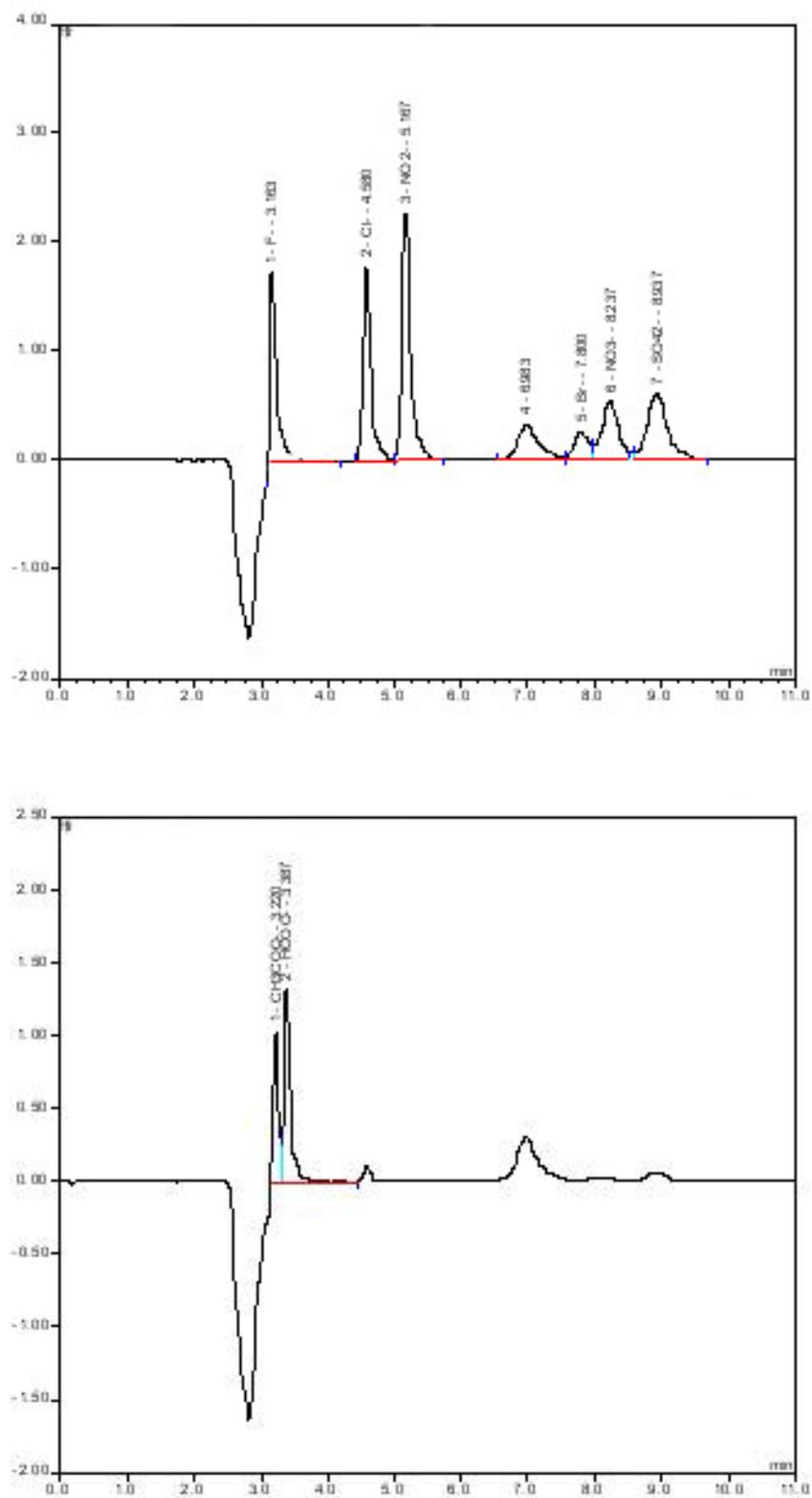


图 4.1 标准溶液的阴、阳离子色谱图

Fig.4.1 Cation chromatogram and Anion chromatogram of standard solution

做 10 次。阴离子中  $\text{Br}^-$  的变化大于其它离子,  $\text{Cl}^-$  变化最小。通过比较发现阳离子的变化大于阴离子。

样品中离子的检测限定义为所有空白样品中离子的标准偏差的两倍除以所采集的样品的平均抽气量(Shrestha et al., 2000)。气溶胶中各种离子的检测限分别为(单位:  $\text{neq}/\text{m}^3$ ):  $\text{Na}^+$  (0.022)、 $\text{NH}_4^+$  (0.054)、 $\text{K}^+$  (0.016)、 $\text{Mg}^{2+}$  (0.013)、 $\text{Ca}^{2+}$  (0.038)、 $\text{F}^-$  (0.038)、 $\text{Cl}^-$  (0.027)、 $\text{NO}_2^-$  (0.11)、 $\text{NO}_3^-$  (0.095)、 $\text{SO}_4^{2-}$  (0.017)。10 个空白样品中各种离子的空白值一直在变化, 变化幅度较小。所有的样品浓度中均应扣除 10 个滤膜的平均空白值, 由此导致一些样品中的可溶性离子低于检测限。气溶胶中主要离子浓度的不确定性与离子在空白样品中的变化率和在色谱分

#### 4.6 采样和分析方法的可行性

气溶胶样品的取样时间主要与周围大气中化学物质的含量、流速、本底值、天气状况和分析过程的精密度有关。在相同的流速下, 乌鲁木齐河源区采集样品只需 3-6 小时, 而南极地区则需要 1-2 天。在一定的流速和取样时间下, 气溶胶样品中离子的检测限与空白滤膜的变化率和后生现象有关。Preunkert 等 (2002) 认为影响检测限的关键因素可能是空白膜和样品长时间的运输和储存过程带来的损失。所以样品的密封保存是至关重要的。气溶胶中主要离子浓度的不确定性与离子在空白样品中的变化率和在色谱分析中的精密度有关析中的精密度有关 (Miller and Miller, 1988)。

Wake 等在中亚珠峰东侧 Ngozumpa 冰川、煤矿冰川和格拉丹东冰川上采集过大气气溶胶样品。孙俊英等人在从中山站至 Dome 沿线考察、首次北极科考沿线和珠穆朗玛峰地区进行过大气气溶胶的采集。他们得到的结果较好, 说明该套仪器和方法在其它偏远高山地区(冰川区)和极地地区进行大气气溶胶的采集和分析, 能满足要求。本次实验采用相同采样器和滤膜。并且由于偏远地区雪冰中各种阴、阳离子的浓度一般为  $\text{ng}/\text{g}$  级, 所以对于本次试验来说, 我们的气溶胶和表层雪的采集方法、采集仪器、实验室的仪器和条件能满足偏远地区样品分析的需求。

## 第五章 1号冰川大气气溶胶中可溶性离子及其变化特征

### 5.1 1号冰川大气气溶胶的化学成分浓度及季节变化特征

1号冰川大气气溶胶中各种可溶性离子的浓度变化剧烈,从接近检测限或达不到检测限到检测限的几十倍。气溶胶中所测阴阳离子总载量的平均值为 $61.37\text{neq/m}^3$ 。所测阳离子总和为 $38.73\text{neq/m}^3$ ,稍大于所测阴离子的总和( $22.64\text{neq/m}^3$ )。 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 是气溶胶中的主要离子,分别占气溶胶载量的14.86%、17.2%、36.25%。这种计算忽略了 $\text{H}^+$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的贡献。

表5.1为2003年和2004年气溶胶中可溶性离子在不同季节里平均浓度的对比。从表中可以看见,在2003和2004这两年中, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 平均浓度在夏季最高, $\text{NO}_3^-$ 平均浓度在秋季最高。 $\text{NH}_4^+$ 平均浓度分别在2003年春季和2004年夏季较高。在这两年中, $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度在冬季最低, $\text{NO}_3^-$ 离子在春季浓度最低。2003年夏季各种离子浓度均高于2004年夏季浓度,其它季节各种离子浓度较为接近。除 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 这三种离子在2003和2004年里的平均载量有所变化外,其它离子在这两年中的平均载量几乎相同,平均载量的年际变化差异较小。这说明该地区气溶胶中可溶性离子含量较为稳定,变化较小。

1号冰川大气气溶胶的平均载量在春季和夏季较高值,阳离子总和大于阴离子总和,说明这段时期该区的大气环境偏碱性,大气气溶胶逐渐从以粉尘为主过渡到以次生气溶胶为主,这与孙俊英等人得出的结论相一致。春季和夏季气溶胶载量较高,因为污染物通过对流被输送到1号冰川,并且受周围干旱区域的粉尘影响非常大(Wake,C.P. et al, 1992; Williams,M.W. et al, 1992)

1号冰川被沙漠包围,强沙尘暴主要发生在每年的3-9月份,尤其是4月份。最新统计分析表明,地域上沙尘暴的高发地区是南疆的和田、新疆东部、甘肃的河西走廊和宁夏的黄河灌区等地(钱正安等,1997)。新疆地区的低层大气环流以及河西走廊和新疆东部地区特有的“东灌天气”(李江风,1991)为沙尘暴所扬起的尘埃物质向周边大气环境的扩散提供了条件。

气溶胶中各种可溶性离子变化见图5.1。气溶胶中的 $\text{Na}^+$ 在2003年1月至11月间有三次波动。2003年11月至2004年3月间, $\text{Na}^+$ 浓度较低,变化较小。自

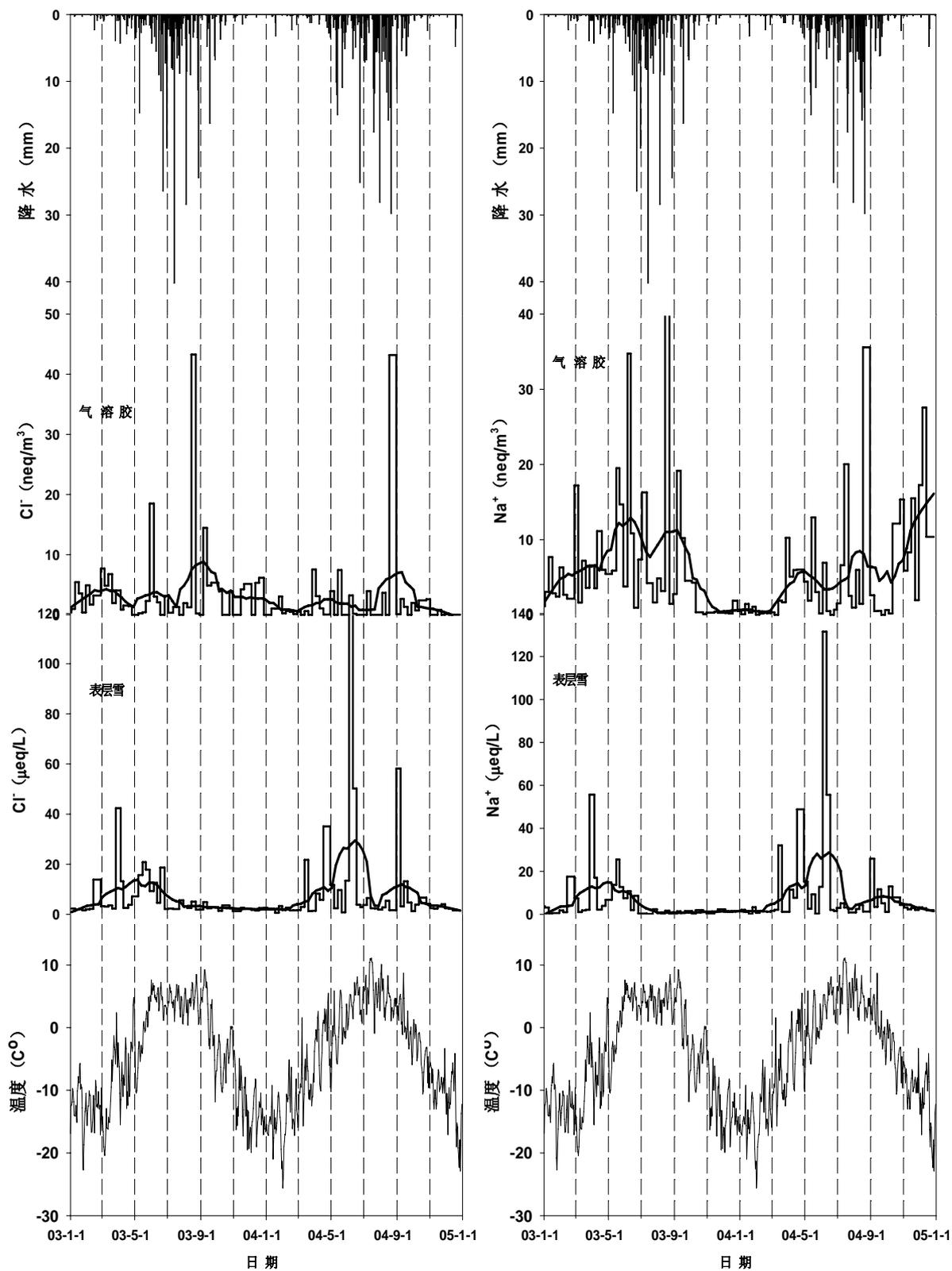
表 5.1 气溶胶中可溶性成分平均浓度

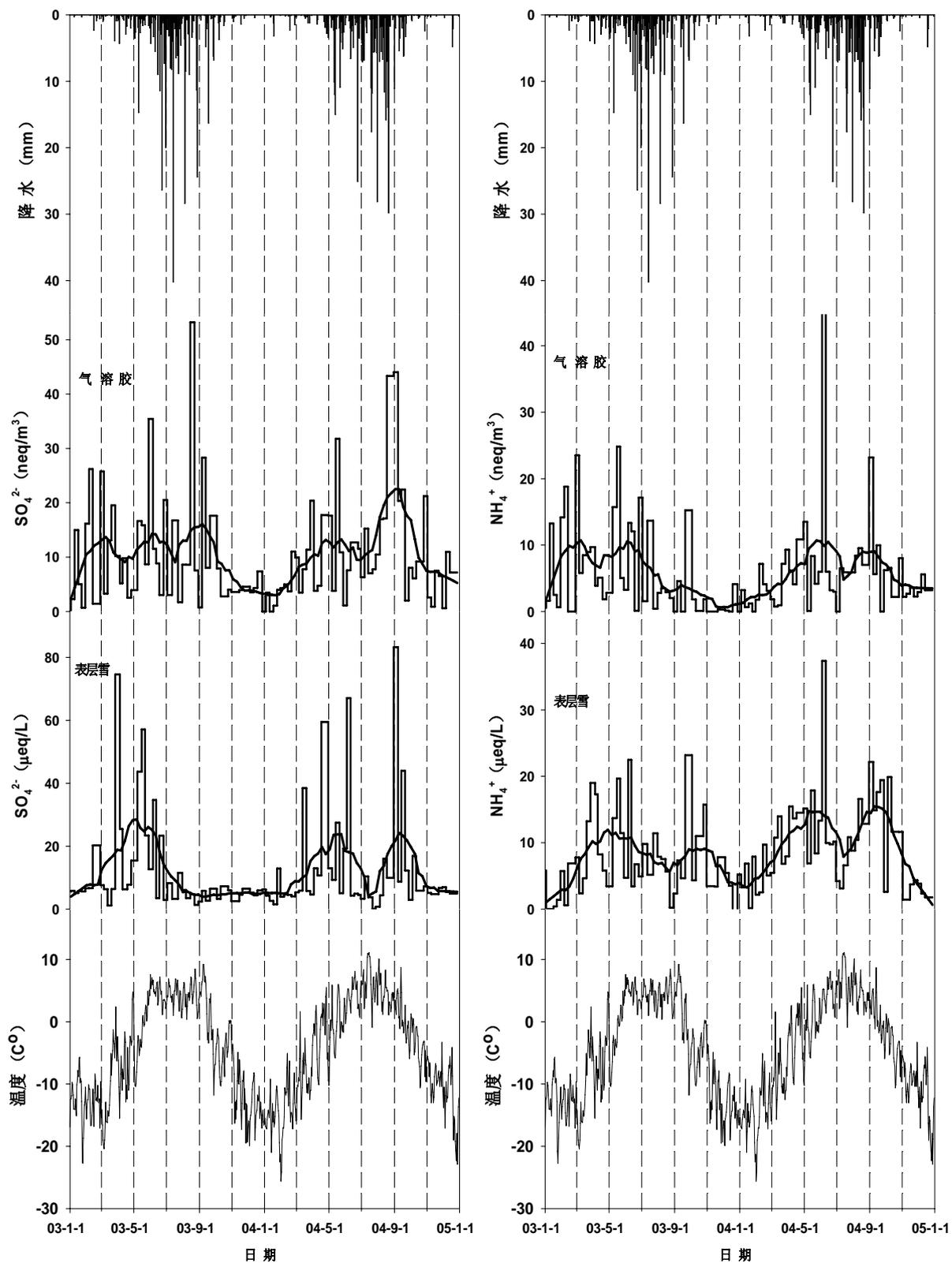
离子	气溶胶 (neq·m <sup>-3</sup> )									
	2003 年					2004 年				
	春季	夏季	秋季	冬季	平均载量	春季	夏季	秋季	冬季	平均载量
Cl <sup>-</sup>	2.68	6.25	4.12	3.10	4.03	2.02	4.17	1.05	0.57	2.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.77	7.62	17.80	5.97	8.72	7.41	7.62	13.89	9.17	9.48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11.20	14.90	8.55	7.23	10.60	11.94	13.07	12.57	4.27	10.52
Na <sup>+</sup>	8.53	11.22	4.67	2.57	6.89	4.46	6.38	5.29	4.94	5.29
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.64	6.06	2.62	4.67	5.95	5.59	8.82	6.04	2.74	5.86
K <sup>+</sup>	0.96	1.87	0.64	0.76	1.08	1.86	2.01	0.66	0.70	1.32
Mg <sup>2+</sup>	1.78	3.17	1.78	0.71	1.86	6.06	6.79	3.74	1.82	4.65
Ca <sup>2+</sup>	9.97	28.76	15.52	4.77	14.70	30.02	45.97	28.65	10.68	29.18

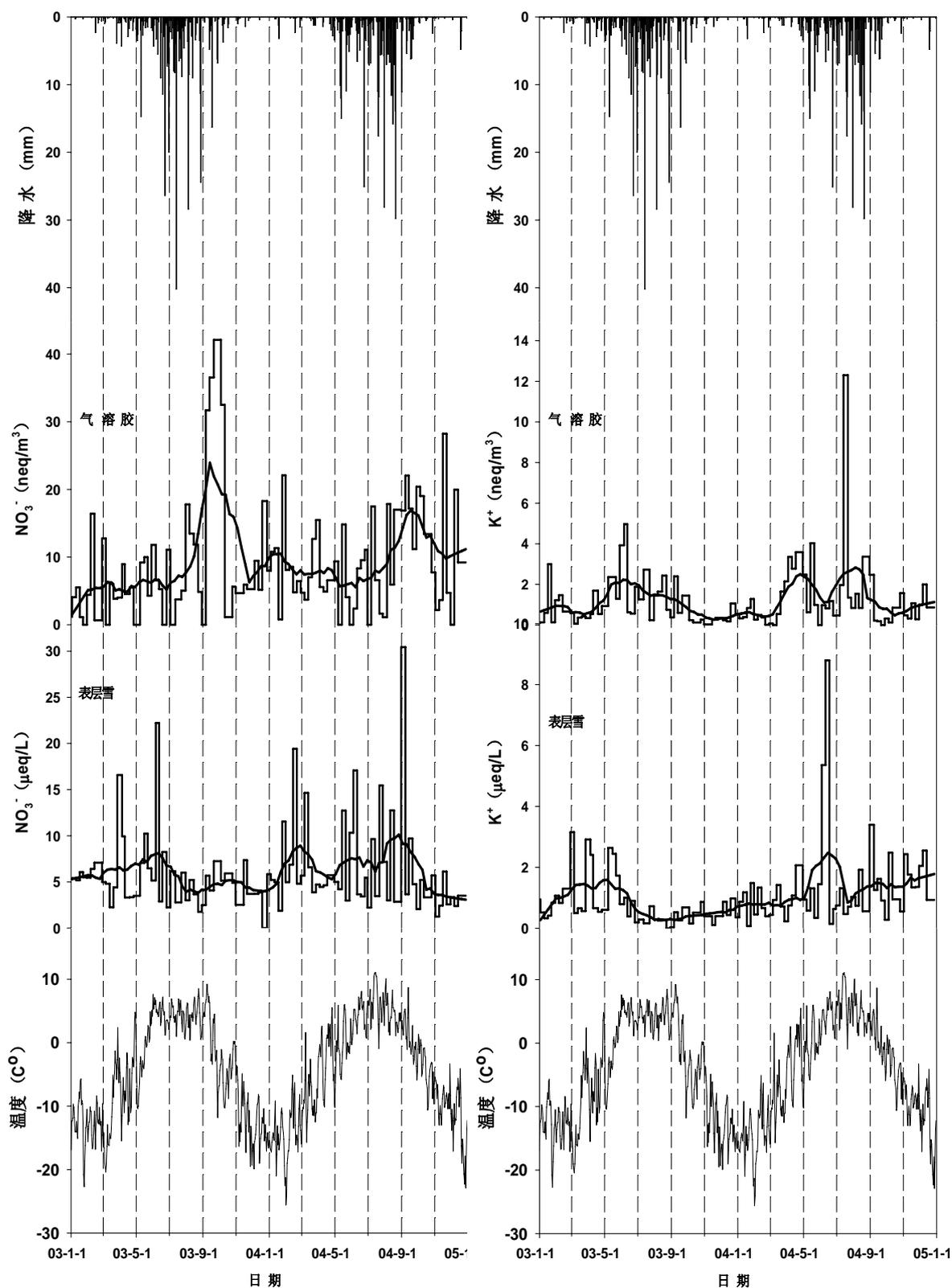
2004年3月起它的浓度呈上升趋势,在2004年5月之后,该离子浓度又逐渐下降。2004年7月起,Na<sup>+</sup>浓度再次上升,并在9月后逐渐下降。2004年10月至2005年1月间,Na<sup>+</sup>浓度呈上升状态。Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>浓度变化趋势相似。

气溶胶中的Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>变化特征非常相似。2003年1月至11月间,这三种离子浓度有三次波动,有三个峰值出现。自2004年2月起,Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的浓度逐渐上升,并在2004年5月出现峰值,之后浓度呈下降趋势。2004年7月,三者浓度又呈上升状态,在同年9月又出现峰值,随后逐渐下降。Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>在气溶胶中的变化趋势一致。自2003年1月起二者浓度缓慢上升,波动较小。2003年7月至8月间,这两种离子的浓度较低,自2003年8月起,二者浓度迅速上升,并在2003年9月出现峰值,随后逐渐下降。2004年1月起,Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>浓度逐渐上升,并于2004年5月出现峰值,之后呈下降趋势,在2004年7月又低值出现,随后又开始上升,在2004年9月又出现峰值。这两种离子在2004年11月后又呈上升趋势。

气溶胶中的K<sup>+</sup>与Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>变化趋势相似。自2003年1月起,K<sup>+</sup>浓度逐渐上升,在2003年2月以后开始下降。2003年3月起,离子浓度迅速上升,并在2003年6月出现峰值,之后缓慢下降。2004年1月起,浓度有上升趋势,但在2004年2月后,又逐渐下降。自2004年3月起,K<sup>+</sup>浓度迅速上升,并在同







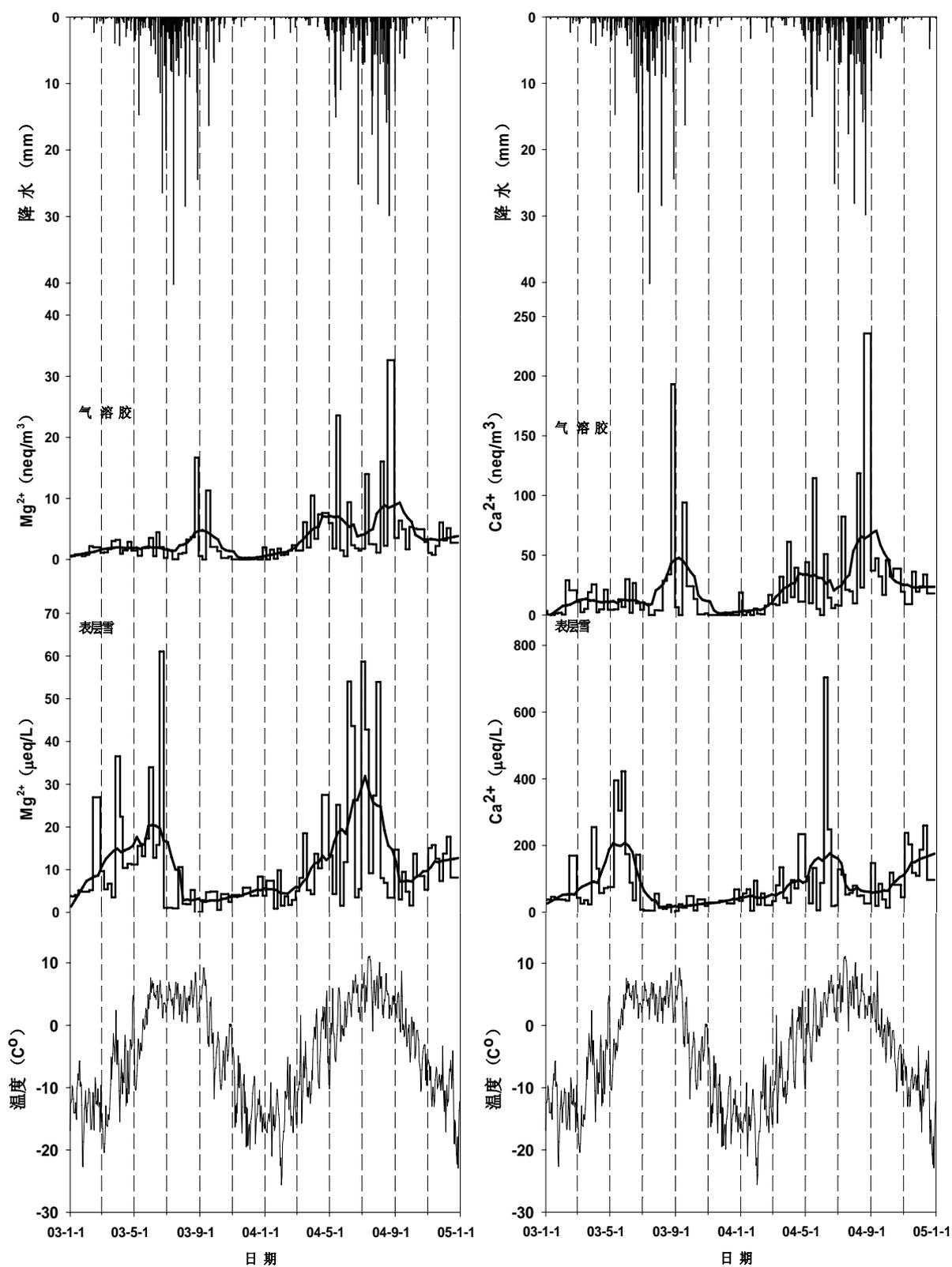


图 5.1 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶和表层雪中各种离子的时间变化曲线

年5月出现峰值,随后呈下降状态。2004年6月中旬起,浓度再次上升,并在2004年8月出现峰值,之后逐渐下降。并在2004年11月后,又有上升趋势。

气溶胶中的 $\text{NO}_3^-$ 浓度自2003年1月起逐渐上升,并在同年7月后上升速度加快,于2003年10月出现峰值,之后逐渐下降。自2003年11月起又呈上升趋势,并在2004年1月下旬出现峰值。2004年6月后, $\text{NO}_3^-$ 浓度开始迅速上升,并在同年10月出现峰值,随后逐渐下降。

总之,1号冰川地区大气气溶胶中各种可溶性离子年际变化及季节变化特征明显,2003年与2004年的可溶性离子变化趋势基本一致,尤其是峰值处对应较好。并且除 $\text{NO}_3^-$ 外, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 这七种离子在2004年中的整体变化趋势相似,都呈双峰变化。差异处可能与降水、风速、风向等气象要素有关,也与各离子本身受清除影响的程度和性质有关。气溶胶中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 这两种地壳元素变化趋势一致。二次气溶胶离子 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{NH}_4^+$ 变化特征也非常相似。气溶胶中的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 这三种可能主要来源于天山山系周围干旱区富含 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 的盐碱土和周围盐湖蒸发物(Wake,C.P., et al, 1990; 骆鸿珍, 1983)的离子浓度变化趋势较为相似。并且这三种离子与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度变化趋势有相近之处,尤其是 $\text{K}^+$ ,它与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子变化趋势很相似。这也说明 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 的来源比较复杂。 $\text{NO}_3^-$ 浓度变化有自己的特点,年际变化清晰,每年10月都有峰值出现。

## 5.2 气溶胶中主要离子浓度的相关和主因子分析

为了研究气溶胶中可溶性离子的相互关系及其可能来源,我们对可溶性离子做了相关和主因子分析。

由表5.2可以看出 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 之间相关性较好,尤其是 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}$ 相关性最好,相关系数达到0.94。 $\text{Na}^+$ 与 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 有较好的相关性。 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{NH}_4^+$ 间的相关性也很好。我们采用主因子分析法对气溶胶中的主要离子进行分析,其目的在于经过统计分析,尽可能的用少数几个相对独立的因子来反映原有因子的信息,简化因子数量,以便对气溶胶中化学成分的来源做出定性分析。本文选取1号冰川一年多共94个样品进行分析,为了克服各变量数值间的巨大差异引起的干扰,首先对数据阵进行了标准化处理。主因子的入选以相关阵的特

表 5.2 气溶胶中可溶性离子相关矩阵

元素	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.00							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.25	1.00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.68</b>	0.39	1.00					
Na <sup>+</sup>	<b>0.63</b>	0.19	<b>0.51</b>	1.00				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05	0.11	<b>0.43</b>	0.21	1.00			
K <sup>+</sup>	0.23	0.10	0.35	<b>0.49</b>	0.22	1.00		
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.45</b>	0.26	<b>0.43</b>	0.32	0.15	0.24	1.00	
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.45</b>	0.30	<b>0.41</b>	0.31	0.11	0.19	<b>0.94</b>	1.00

表 5.3 气溶胶中可溶性离子因子载荷

元 素	主因子		
	因子 1	因子 2	因子 3
Cl <sup>-</sup>	0.47	<b>0.70</b>	-0.03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.45	0.01	<b>0.46</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.38	<b>0.59</b>	0.50
Na <sup>+</sup>	0.17	<b>0.87</b>	0.07
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.04	0.16	<b>0.89</b>
K <sup>+</sup>	-0.03	<b>0.71</b>	0.17
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.91</b>	0.20	0.07
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.93</b>	0.17	0.05
方差贡 献 (%)	28.68	27.32	16.11

征值 $\geq 1$ 为标准,因子荷载矩阵的变换采用了方差极大(Varimax)旋转法。

从表 5.3 可以看出,这个时间段内获得的主因子数是三个,它们的累计方差贡献的百分数为 72.11%,以下逐一分析:因子 1 的高负荷离子为 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,占累计方差贡献的 28.68%,代表了局地 and 区域粉尘物质。因子 2 的高负荷离子

为  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$ ，占累计方差贡献的 27.32%，可能代表附近的盐碱土和盐湖的蒸发物。因子 3 的高负荷离子是  $NH_4^+$  和  $NO_3^-$ ，占累计方差贡献的 16.11%，可能代表了人类活动源以及生物源，代表了经过复杂化学反应的次生气溶胶以及雪冰中的挥发源。 $SO_4^{2-}$  在三个因子中的载荷较高， $NO_3^-$  在第一因子中的载荷较高，这说明它的来源比较复杂，既有来自中亚大面积干旱区的陆地粉尘 (Wake et al., 1990; Williams et al., 1992)，又有来自人类活动排放的污染物。

### 5.3 气溶胶中主要离子可能来源探讨

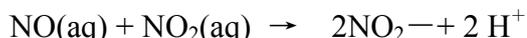
从图 5.1 中可以看出， $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cl^-$  具有相似的年际和季节变化趋势，由表 5.2 可知，它们之间的相关性较好。 $Na^+$ 、 $K^+$  和  $Cl^-$  可能主要源于天山山系周围干旱区富含  $Na^+$ 、 $K^+$  和  $Cl^-$  的盐碱土 (Wake et al., 1990)。并且本区周围湖泊分布较多，如东面的艾丁湖 (咸水湖)、盐湖、柴窝堡湖 (咸水湖)，暖季时由于这些地方的降水少、气候干燥、气温高，导致蒸发作用强烈，使湖沼中的含盐微粒因蒸发进入空气中，被水汽和风带到冰川上而沉降下来 (骆鸿珍, 1983)。通常认为  $Ca$ 、 $Mg$  主要来源于粉尘，可作为粉尘的替代指标 (Wolff, 1996; Mayewski et al., 1993)。在 1 号冰川西南的塔克拉玛干沙漠，气溶胶颗粒中含有丰富的  $CaSO_4$ 、 $CaCO_3$  和  $NaCl$  (Okada and Kai, 2004)。骆鸿珍 (1983) 通过对 1 号冰川终碛、老侧碛、剪切冰内岩屑等 (0.10-0.25mm 粒级) 的镜相分析，以及对各类冰碛物内粘土矿物成分 (< 0.002mm 粒级) 的 X 衍射分析，表明该区冰碛物矿物中含有大量  $Ca$ 、 $Mg$  成分，这对该区域的气溶胶中  $Ca$ 、 $Mg$  的浓度会有很大影响。

大气中  $SO_4^{2-}$  主要来源于  $SO_2$  的氧化。 $SO_2$  的自然来源是陆地植物直接排放和还原态硫化物 (如  $H_2S$  等) 在大气中的氧化；它的人为来源是矿物燃料 (主要是煤) 的燃烧。Wake et al. (1990) 和 Williams et al. (1992) 均认为 1 号冰川区的  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  源于中亚大面积干旱区的陆地粉尘。Jordan et al. (2003) 认为粉尘能吸附  $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$ ，并能改变这些物质的气相和颗粒相的分配比以及它们在大气中的尺寸大小，尤其是  $SO_4^{2-}$ 。粉尘对  $SO_x$  的“捕捉”方式取决于颗粒物在大气中的存在形式，粉尘在大气中一般有 2 种存在形式，一种情况是粉尘在相对湿度较高的环境中表面形成一层水膜，溶入水膜中的  $SO_2$  水解后部分被氧化或

催化氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ；另一种情况是颗粒物在相对湿度较低的环境中表面还没有形成液膜， $\text{SO}_2$  被吸附到粉尘表面上，受到了粉尘中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  等光催化剂的作用转化为  $\text{SO}_4^{2-}$ （李忠勤等，1999）。 $\text{SO}_4^{2-}$  确实在高粉尘的春季和初夏季节达到了最大值，之后逐渐变小。研究区距离乌鲁木齐市和后峡镇较近，人类活动对其有一定的贡献。

颗粒相  $\text{NO}_3^-$  主要是由氮氧化物氧化成  $\text{HNO}_3$  后，与  $\text{NaCl}$  或  $\text{NH}_3$  反应形成的 (Wang and Shooter, 2001)。根据李忠勤等人 (1994) 的研究，古里雅冰芯中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  分别有 76% 和 66% 以上可归结于高粉尘季节亚洲粉尘的输入。而在天山 1 号冰川地区的大气气溶胶中亚洲粉尘的输入占多少份额，有必要做进一步深入的研究。

$\text{HONO}$  作为城市污染大气中羟基的先驱物， $\text{NO}_2^-$  主要来源于大气中的  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )。对流层  $\text{NO}_x$  的存在引发了一系列的化学反应，它在大气中的反应相当复杂。对流层化学中最主要的终止反应有  $\text{NO}_2$  与  $\text{OH}$  自由基反应生成  $\text{HNO}_3$ ，在水相中反应如下：



可见产生  $\text{NO}_3^-$  的可能性。

冰川也是  $\text{NO}_x$  的一个源，据估计，全球冰雪中每年排放的  $\text{NO}_x \cong 0.13\text{Tg}$ 。表层雪中进行的光化学反应如下：



不像其它离子， $\text{NO}_3^-$  在秋季达到高峰值，它们可能主要与光化学反应、大气温湿度、大的突发事件、粉尘有关。

由于  $\text{NH}_3$  在大气中的异相化学反应及大气沉积过程，它在大气中的寿命很短，因此，长距离的传输似乎不大可能 (Stedman and Shetter, 1983)。本区内  $\text{NH}_3$  的来源主要有生物体的燃烧，牲畜排泄物的释放，以及使用氮肥（如硝酸铵、硫酸铵、尿素等）的耕地的释放等。颗粒相的  $\text{NH}_4^+$  主要是由  $\text{NH}_3$  与大气中的酸性气体反应生成的。由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  在高温下的高挥发性，导致气溶胶中的  $\text{NH}_4^+$  产生负的后生现象 (Wang and Shooter, 2001)。  $\text{NH}_4^+$  的浓度在春季达到最

大值, 然后逐渐下降, 这可能是春季粉尘在移动过程中, 沿途大量的污染物, 如  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NH}_3$ , 随粉尘一起运动。大气中  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  经过化学反应, 最终主要以  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的形式存在。酸性化合物, 特别是  $\text{H}_2\text{SO}_4$  极易与  $\text{NH}_3$  反应生成铵盐, 即  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ 。

## 5.4 小结

1号冰川大气气溶胶中各种可溶性离子的浓度变化剧烈, 从接近检测限或达不到检测限到检测限的几十倍。气溶胶中所测阴阳离子总和的年度平均值为  $61.37\text{neq}/\text{m}^3$ 。所测阳离子总和为  $38.73\text{neq}/\text{m}^3$ , 稍大于所测阴离子的总和 ( $22.64\text{neq}/\text{m}^3$ )。  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  是气溶胶中的主要离子, 分别占气溶胶载量的 14.86%、17.2%、36.25%。1号冰川大气气溶胶的平均载量在春季和夏季较高值, 阳离子总和大于阴离子总和, 说明这段时期该区的大气环境偏碱性, 大气气溶胶逐渐从以粉尘为主过渡到以次生气溶胶为主, 这与孙俊英等人得出的结论相一致。

1号冰川地区大气气溶胶中各种可溶性离子年际变化及季节变化特征明显, 可溶性离子在 2003 年和 2004 年中的变化趋势基本一致, 尤其是峰值处对应较好。除  $\text{NO}_3^-$  外,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  这七种离子在 2004 年的整体变化趋势较为相似, 都呈双峰变化。在 2003 年和 2004 年中气溶胶中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  的整体年际变化特征非常相似;  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的年际变化趋势也很相似, 尤其是  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  变化趋势一致;  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  的变化趋势有相似之处;  $\text{NO}_3^-$  变化不同于其它离子有其自己的特点。

## 第六章 1号冰川表层雪可溶性离子及其变化特征

### 6.1 1号冰川表层雪的化学成分浓度及季节变化特征

表层雪中所测阴阳离子总载量平均值为 139.37 $\mu\text{eq/L}$ 。所测阳离子总和为 113.51 $\mu\text{eq/L}$ ，大于所测阴离子的总和 (25.86 $\mu\text{eq/L}$ )。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>是表层雪中的主要离子，分别占表层雪载量的 8.6%、8.21%、61.1%。

表 6.1 为 2003 年和 2004 年 1 号冰川表层雪中可溶性离子在不同季节里平均浓度的对比。从表中可以看见，在 2003 年里，1 号冰川表层雪中 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>这八种可溶性离子在春季的浓度最高，并且几乎所有离子在冬季的浓度较低。而在 2004 年中，除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在秋季浓度最大外，其它离子在夏季的浓度最高。在这两年中，平均载量的年际变化较大，2004 年的平均载量高于 2003 年。2003 年和 2004 年中相同季节相同离子的浓度变化差异也较大，在冬季和春季中变化小一些。这种现象可能是受温度、降水、沙尘暴、后沉积作用等影响的结果。

表 6.1 表层雪中可溶性成分平均浓度

离子	表层雪 ( $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ )									
	2003 年					2004 年				
	春季	夏季	秋季	冬季	平均载量	春季	夏季	秋季	冬季	平均载量
Cl <sup>-</sup>	11.28	5.82	2.58	2.02	5.88	8.56	18.02	8.90	2.02	9.55
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.40	5.77	5.03	4.59	5.53	6.27	7.42	6.43	6.23	6.60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22.92	9.64	4.54	5.73	11.44	16.50	11.44	16.88	5.17	12.47
Na <sup>+</sup>	12.50	2.89	0.91	1.58	5.06	11.12	17.26	6.89	1.74	9.42
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10.55	7.49	8.37	3.13	7.26	11.40	11.84	10.90	4.23	9.64
K <sup>+</sup>	1.57	0.44	0.39	0.69	0.81	0.90	1.84	1.53	1.03	1.34
Mg <sup>2+</sup>	13.60	12.21	3.09	4.89	9.30	11.42	25.29	9.33	6.59	13.41
Ca <sup>2+</sup>	153.49	49.09	23.26	38.70	71.90	82.75	125.82	101.39	76.91	97.31

表层雪中的各种可溶性离子变化见图 5.1。表层雪中的 Cl<sup>-</sup>和 Na<sup>+</sup>变化趋势及其相似。自 2003 年 1 月起这两种离子的浓度逐渐升高，在 2003 年 5 月出现峰值，

随后逐渐下降。2003年8月至2004年2月间,二者浓度较低,较为稳定。自2004年2月起,Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>的浓度呈上升趋势,并在同年6月出现峰值,之后迅速下降。2004年8月之后,两种离子的浓度又呈上升状态,并在2004年10月出现峰值,随后逐渐下降。

Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>这两种地壳元素在表层雪中的变化趋势相似。自2003年1月起,二者浓度逐渐上升,并在2003年6月出现峰值,之后逐渐下降。2003年8月起这两种离子浓度呈缓慢上升趋势,在2004年3月后上升速度加快,并在2004年6月出现峰值,随后迅速下降。自2004年9月中旬起,Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>浓度又呈上升趋势。

表层雪中的K<sup>+</sup>与表层雪中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>变化趋势整体相似。K<sup>+</sup>浓度自2003年1月起呈上升趋势,在同年5月后逐渐下降。2003年9月至2004年5月间呈缓慢上升状态,2004年5月之后上升速度加快,并在同年6月出现峰值,之后迅速下降。2004年8月之后又呈上升趋势。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在表层雪中的变化趋势相似。主要差异出现在2003年9月至2004年1月间。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度自2003年1月起逐渐上升,并在同年5月出现峰值,之后二者浓度呈下降趋势。2003年9月至2004年1月间,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度较低,变化较小,比较稳定。而NH<sub>4</sub><sup>+</sup>自2003年9月起逐渐上升,并在同年10月下旬再次出现峰值,随后逐渐下降。表层雪中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在2004年变化趋势一致,都在2004年6月和9月中旬出现峰值。

表层雪中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>自2003年1月起逐步上升,并在2003年6月末出现峰值,之后逐渐下降。2003年9月起又呈上升趋势,并在同年10月出现峰值。2004年1月起,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>逐渐上升,在2004年3月出现峰值,之后逐渐下降。2004年5月起,该离子浓度呈上升趋势,并在同年9月出现峰值,随后逐渐下降。

表层雪中可溶性离子年际和季节变化明显。Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>变化趋势及其相似,K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>变化趋势相似,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的变化也很相似,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的变化于其它离子不同,有其自己的特点。

## 6.2 表层雪中主要离子浓度的相关和主因子分析

由表 6.2 可以看出 Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>之间相关性较好,尤其是 Cl<sup>-</sup> 与 Na<sup>+</sup>

表 6.2 表层雪中可溶性离子相关矩阵

元素	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.00							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.49	1.00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.73	0.65	1.00					
Na <sup>+</sup>	0.96	0.40	0.71	1.00				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.62	0.59	0.67	0.62	1.00			
K <sup>+</sup>	0.69	0.31	0.49	0.72	0.43	1.00		
Mg <sup>2+</sup>	0.53	0.27	0.39	0.55	0.28	0.52	1.00	
Ca <sup>2+</sup>	0.77	0.30	0.64	0.78	0.46	0.70	0.62	1.00

表 6.3 表层雪中可溶性离子因子载荷

元 素	主因子		
	因子 1	因子 2	因子 3
Cl <sup>-</sup>	0.83	0.42	0.19
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.05	0.92	0.22
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.53	0.72	0.13
Na <sup>+</sup>	0.88	0.34	0.17
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.47	0.73	-0.09
K <sup>+</sup>	0.79	0.13	0.29
Mg <sup>2+</sup>	0.38	0.13	0.89
Ca <sup>2+</sup>	0.80	0.19	0.38
方差贡 献 (%)	41.99	28.23	14.43

相关性最好，相关系数达到 0.96。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>有较好的相关性。表层雪中大部分离子间的相关性较好，这种现象一方面可能是由于受后沉积作用（包括淋溶、风吹雪、升华、凝华等）的影响，尤其是淋溶对表层雪中各种离子改造作用。另一方面可能和各种离子来源有关。

表层雪中可溶性离子主因子分析如表 6.3 所示。从中可以看出，这个时间段

内获得的主因子数是三个，它们的累计方差贡献的百分数为 84.64%。因子 1 的高负荷离子为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ ，占累计方差贡献的 41.99%，代表了局地 和区域粉尘物质和附近的盐碱土和盐湖的蒸发物。因子 2 的高负荷离子为  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NH}_4^+$ ，占累计方差贡献的 28.23%，可能代表了人类活动源以及生物源。因子 3 的高负荷离子是  $\text{Mg}^{2+}$ ，占累计方差贡献的 14.43%，代表了经长距离传输的物质。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NH}_4^+$ 在第一因子中的载荷较高，这说明它们的来源比较复杂。

### 6.3 小结

表层雪中所测阴阳离子总和的年度平均值为  $139.37\mu\text{eq/L}$ 。所测阳离子总和为  $113.51\mu\text{eq/L}$ ，稍大于所测阴离子的总和 ( $25.86\mu\text{eq/L}$ )。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 是表层雪中的主要离子，分别占表层雪载量的 8.6%、8.21%、61.1%。

2003 年里，1 号冰川表层雪中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 这八种可溶性离子在春季的浓度最高，而在 2004 年中，除  $\text{SO}_4^{2-}$ 在秋季浓度最大外，其它离子在夏季的浓度最高。2004 年的平均载量高于 2003 年。2003 年和 2004 年中相同季节相同离子浓度上变化也较大，在冬季和春季中变化小一些。表层雪中可溶性离子年际和季节变化明显。 $\text{Cl}^-$ 和  $\text{Na}^+$ 变化趋势及其相似， $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 变化趋势相似， $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NH}_4^+$ 的变化也很相似， $\text{NO}_3^-$ 的变化与其它离子不同，有其自己的特点。

## 第七章 1号冰川大气气溶胶与表层雪中可溶性离子间关系

### 7.1 气溶胶与表层雪中相同离子间的对应差异

表层雪和气溶胶样品都采集于同一天。表层雪包括新雪和后沉积作用后的雪。由图 5.1 可以看出,在采样时段内,气溶胶和表层雪中的主要离子随时间的变化趋势相似,说明尽管沉积后过程在一定程度上会改变雪中的记录,但是在这一地区表层雪中的某些成分的确能够反映沉积时大气中的浓度。

气溶胶和表层雪中各种主要离子年际变化和季节变化特征相似,差异处可能受降水和后沉积作用的影响。气溶胶和表层雪中的  $\text{NH}_4^+$  年际和季节变化趋势非常相似。气溶胶和表层雪中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  整体变化趋势相似,主要差异主要出现在 2003 年 7 月至 2003 年 11 月间,这四种离子在气溶胶中浓度较高,而对应的表层雪中的离子浓度较低。气溶胶中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在 2003 年 7 月至 2003 年 11 月间的浓度较高,而在表层雪中的浓度较低。2004 年 7 月至 11 月间,气溶胶中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度高,而对应的表层雪中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度较低。2004 年 5 至 9 月间,气溶胶中  $\text{Mg}^{2+}$  出现低值,而对应的表层雪中的  $\text{Mg}^{2+}$  则出现峰值。气溶胶和表层雪中的  $\text{NO}_3^-$  对应的较差,变化趋势差异较大。

### 7.2 影响气溶胶与表层雪中可溶性离子变化特征的可能因素分析

大气中的微粒和化学元素通过干、湿沉积而被清除 (Heather A. Raymond, 2004 et al.)。通过这一过程向冰川输送。干沉积可以看成三个过程。首先,气体和颗粒从自由大气被向下输送到雪面之上的准表层。然后,杂质被输送穿过准表层。最后,气体或粒子与雪面接触或进入雪中。湿沉积也包括许多过程,当杂质活化作为凝结核和冰核时,云内小液滴和冰晶便形成了。小液滴和冰晶通过水蒸汽的扩散及与其它小液滴和冰晶的碰撞得以增长,从而形成最终降落到冰川表面的雪花。在所有这些过程中,杂质粒子和气体都会被清除。干、湿沉积的相对重要性对不同的杂质类型和不同的地点差别很大。在降水率很大的地方,湿沉积可能起主要作用。在降水量特少、而且降雪不结霜的地区以干沉积为主。对于 1 号冰川,降水和风可能是控制干、湿沉积的主要因素。一旦气溶胶中的元素积累在

冰川表面,就会经受后沉积作用的改造,主要受温度和融水渗透的影响。但所有的表层雪都会对降水时气溶胶中的离子特征有一定的保留作用。1号冰川地区气溶胶中不同离子受清除作用的影响的程度不同,孙俊英等(孙俊英,2002)人的研究发现,夏季 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子清除率变化的范围较大,很难对清除比率做出定量的解释,但是量级上的差异仍可以提供有关清除机制方面的信息。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的清除比率大于 $\text{SO}_4^{2-}$ ,说明 $\text{SO}_4^{2-}$ 更容易被降水清除。对大西沟气象站2003年至2005年降水量做了统计和分析,降水量变化特征如图5.1所示。由图上我们可以看出,降水集中在每年的5月到9月间,这个时期也是一年中气溶胶整体浓度较高的时期,第五章也讨论过,气溶胶中各种离子在夏季的载量较高。图中显示虽然这段时间气溶胶浓度较高,但在降水较多和降水频率较高时对应的气溶胶浓度较低。这说明降水对清除作用对气溶胶的浓度有一定的影响。

表层雪包括新雪和各种沉积作用(包括淋溶、风吹雪、升华、凝华等)后的雪。雪层中融水对化学成分的淋溶作用,导致雪层内化学元素原始层理记录的改变,而代之以新的分布形式,造成冰芯记录解释的困难。温度是控制淋溶作用的主要因素,1号冰川在夏季消融期淋溶作用强烈,李忠勤等人研究表明,该研究区雪中各离子的淋溶顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$ ,不同离子受淋溶作用影响的大小不同(Zhongqin Li, et al., 2006)。风吹雪对雪中离子浓度有三个重要的影响:(1)风吹雪能够清除对流层底部的微粒,从而增加雪中离子浓度。(2)风吹雪的升华可以导致雪中离子浓度的增加。(3)风吹雪可以导致表层雪的重新分布。既可以使其它区域的雪转移到研究区域,又可以使研究区域的降雪被完全转移走(E.W.Wolff, et al., 1998)。气温是影响表层雪的淋溶作用的主要因素,本文对大西沟气象站2003年至2005年的日平均气温资料进行了统计和分析。气温的变化如图5.1所示。2003年与2004年的气温变化存在差异,这两年高温出现的时段不同。2003年8月中旬至9月中旬温度较高,而2004年7月至8月间的气温较高,这样的差异为我们研究气温对表层雪中可溶性离子的影响提供了较好的条件。表层雪中的可溶性离子浓度在2003年8月中旬至9月中旬和2004年7月至8月间这两个时间段内较低,这可能说明在这两个时间段内温度较高,淋溶作用较强,对表层雪中离子浓度的影响较大。

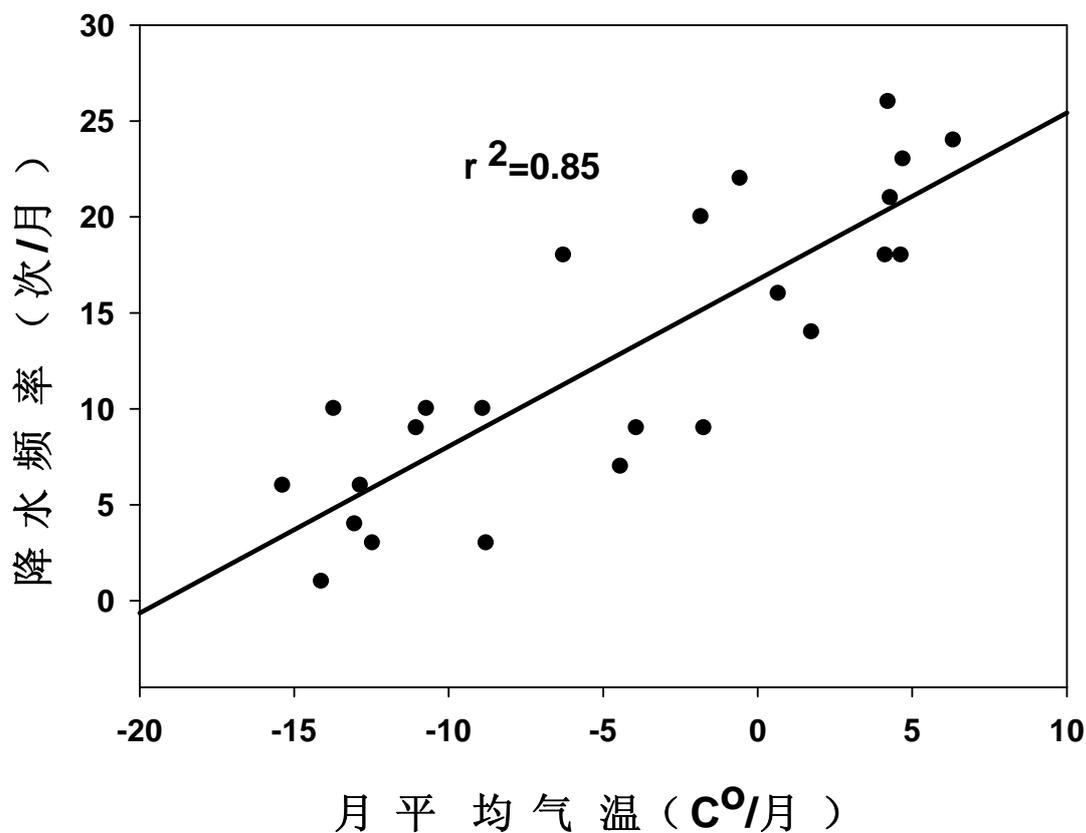


图 7.1 降水频率与月平均气温回归图

综上所述，气溶胶和表层雪中的可溶性离子受不同气象要素的影响，降水对气溶胶浓度的影响较大，而温度对表层雪浓度的影响较大。一年中降水和较高温度出现的时间相同，对大西沟气象站 2003 年至 2005 年的月平均气温和月降水频率进行相关分析，如图 7.1 所示，它们的相关性较好， $r^2=0.72$ ，说明降水与气温有很好的正相关。2003 年的降水和温度的对应时间上有一定的差异，高温时段滞后于降水频繁的时段，这也造成了这段时间内表层雪中各种离子浓度较低，而对应的气溶胶中浓度较高的原因。

## 第八章 结论

本文在气溶胶和表层雪样品的采集方法和分析方法方面做了研究和规范,该套仪器和方法适合在偏远的高山地区(冰川区)和极地地区进行大气气溶胶的采集和分析。本次实验测得气溶胶中各种阴、阳离子的检测限分别为(单位:  $\text{neq}/\text{m}^3$ ):  $\text{Na}^+$  (0.022)、 $\text{NH}_4^+$  (0.054)、 $\text{K}^+$  (0.016)、 $\text{Mg}^{2+}$  (0.013)、 $\text{Ca}^{2+}$  (0.038)、 $\text{F}^-$  (0.038)、 $\text{Cl}^-$  (0.027)、 $\text{NO}_2^-$  (0.11)、 $\text{NO}_3^-$  (0.095)、 $\text{SO}_4^{2-}$  (0.017)。

2003年1月至2005年1月间对天山乌鲁木齐河源1号冰川东支4100米处的大气气溶胶样品和表层雪样品进行采集,并对两年内采集的94个气溶胶样品和94个表层雪样品进行分析,结果表明:

1号冰川大气气溶胶中各种可溶性离子的浓度变化剧烈,从接近检测限或达不到检测限到检测限的几十倍。气溶胶中所测阴阳离子总和的年度平均值为  $61.37\text{neq}/\text{m}^3$ 。所测阳离子总和为  $38.73\text{neq}/\text{m}^3$ ,稍大于所测阴离子的总和 ( $22.64\text{neq}/\text{m}^3$ )。  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 是气溶胶中的主要离子,分别占气溶胶载量的14.86%、17.2%、36.25%。这种计算忽略了  $\text{H}^+$  和  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的贡献。在2003和2004这两年中,气溶胶中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 平均浓度在夏季最高,  $\text{NO}_3^-$ 平均浓度在秋季最高。  $\text{NH}_4^+$ 平均浓度分别在2003年春季和2004年夏季较高。在这两年中,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度在冬季最低,  $\text{NO}_3^-$ 离子在春季浓度最低。2003年夏季各种离子浓度均高于2004年夏季浓度,其它季节各种离子浓度较为接近。除  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 这三种离子在2003和2004年里的平均载量有所变化外,其它离子在这两年中的平均载量几乎相同,平均载量的年际变化差异较小。这说明该地区气溶胶中可溶性离子含量较为稳定,变化较小。

1号冰川地区大气气溶胶中各种可溶性离子年际变化及季节变化特征明显,可溶性离子在2003年和2004年中的变化趋势基本一致,尤其是峰值处对应较好。除  $\text{NO}_3^-$ 外,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 这七种离子在2004年的整体变化趋势较为相似,都呈双峰变化。在2003年和2004年中气溶胶中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 的整体年际变化特征非常相似;  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的年际变化趋势也很相似,尤其是  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ 变化趋势一致;  $\text{Na}^+$ 与  $\text{Cl}^-$ 的变化趋势有相似之处;  $\text{NO}_3^-$ 变化不同于其它离子有其自己的特点。

表层雪中所测阴阳离子总和的年度平均值为  $139.37\mu\text{eq}/\text{L}$ 。所测阳离子总和

为  $113.51\mu\text{eq/L}$ , 稍大于所测阴离子的总和 ( $25.86\mu\text{eq/L}$ )。  $\text{SO}_4^{2-}$ 、  $\text{Mg}^{2+}$ 、  $\text{Ca}^{2+}$  是表层雪中的主要离子, 分别占表层雪载量的 8.6%、 8.21%、 61.1%。 在 2003 年里, 1 号冰川表层雪中  $\text{Cl}^-$ 、  $\text{NO}_3^-$ 、  $\text{SO}_4^{2-}$ 、  $\text{Na}^+$ 、  $\text{NH}_4^+$ 、  $\text{K}^+$ 、  $\text{Mg}^{2+}$ 、  $\text{Ca}^{2+}$  这八种可溶性离子在春季的浓度最高, 并且几乎所有离子在冬季的浓度较低。 而在 2004 年中, 除  $\text{SO}_4^{2-}$  在秋季浓度最大外, 其它离子在夏季的浓度最高。 在这两年中, 平均载量的年际变化较大, 2004 年的平均载量高于 2003 年。 2003 年和 2004 年中相同季节相同离子的浓度变化差异也较大, 在冬季和春季中变化小一些。 这种现象可能是受温度、 降水、 沙尘暴、 后沉积作用等影响的结果。

表层雪中可溶性离子年际和季节变化明显。 其中,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  变化趋势及其相似,  $\text{K}^+$ 、  $\text{Ca}^{2+}$ 、  $\text{Mg}^{2+}$  变化趋势相似,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的变化也很相似,  $\text{NO}_3^-$  的变化与其它离子不同, 有其自己的特点。

天山乌鲁木齐 1 号冰川大气气溶胶和表层雪关系进行了初步的研究。 气溶胶和表层雪中的主要离子随时间的变化趋势相似, 说明尽管沉积后过程在一定程度上会改变雪中的记录, 但是在这一地区表层雪中的某些成分的确能够反映沉积时大气中的浓度。 气溶胶和表层雪中各种主要离子年际变化和季节变化特征相似, 差异处可能受降水和后沉积作用的影响。 降水对气溶胶浓度的清除作用较大, 而温度对表层雪的淋溶作用影响较大。 一年中降水和较高温度出现的时间相同, 对大西沟气象站 2003 年至 2005 年的月平均气温和月降水频率的相关性较好,  $r^2=0.85$ , 说明降水与气温有很好的正相关。 2003 年的降水和温度的对应时间上有一定的差异, 高温时段滞后于降水频繁的时段, 这也造成了这段时间内表层雪中各种离子浓度较低, 而对应的气溶胶中浓度较高的原因。

本文仅是对天山乌鲁木齐 1 号冰川大气气溶胶和表层雪中可溶性离子的对应关系、 浓度特征、 季节变化特征和年际变化特征进行了初步的研究。 相信通过长时间序列的气溶胶资料和表层雪资料的积累, 为进一步研究气溶胶和表层雪中可溶性离子的变化特征、 进一步研究大气成分进入降雪的过程及在粒雪冰形成之前大气和粒雪之间的化学成分和微量气体交换过程, 进而了解大气成分和粒雪冰中化学成分之间的关系提供充分的研究依据和连续而可靠的信息。 在充分认识气/雪界面和雪/冰界面过程研究的基础上, 恢复大气化学组成的自然变化历史, 为评价人类活动对全球大气化学成分的影响服务。

## 参考文献 (Reference)

- 1 Anderson, H.V. and M.F. Hovmand. Measurement of ammonia and ammonium by denuder and filter pack. *Atmos. Environ.*, 1994, 28: 3495-3512
- 2 Andreae, M.O. Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels, In: *World Survey of climatology.VOL.16:Future climates of the world*, A. Henderson-Sellers(ed).Elsevier, Amsterdam, 1995.pp.341-392
- 3 Anlauf, K.G.,P. Fellin, H.A. Wiebe,et al. A comparison of three methods for measurement of atmospheric nitric acid and aerosol nitrate and ammonium. *Atmos. Environ.* 1985, 24A(10): 2633-2640
- 4 Appel, B.R., S.M. Wall, Y. Tokiwa and M. Haik. Interference effects in sampling particulate nitrate in ambient air. *Atmos. Environ.* 1979, 13:319-325
- 5 Appel,B.R., Y. Tokiwa and M. Haik. Sampling of nitrates in ambient air. *Atmos. Environ.* 1980, 15:283-289
- 6 Appel, B.R., Y. Tokiwa, M.Haik, and E.L. Kothny. Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media. *Atmos. Environ.* 1984, 18:409-416
- 7 Arun B. Shrestha, Cameron P.Wake and Jack E. Dibb, Chemical composition of aerosol and snow in the high Himalaya during the summer monsoon season. *Atmospheric Environment*, 1997,31(17):2815-2826
- 8 Arun B. Shrestha, Cameron P. Wake, Jack E. Dibb. et.al. Seasonal variations in aerosol concentrations and compositions in the Nepal Himalaya. *Atmos. Environ.* 2000, 34:3349-3363
- 9 Barbara J. Turpin, Pradeep Saxena, Elisabeth Andrews. Measuring and simulating particulate organics in the tmosphere: problems and propects. *Atmos. Environ.*2000, 34:2983-2993
- 10 Benneth, R.L., Stockburger, L.,1994. Sampling carbonaceous aerosols: a review of methods and previous measurements. EPA Project Summary, EPA/600/SR-94/192, Research Triangle Park, NC 27711
- 11 C.E. Jordan, J.E. Dibb, B.E. Anderson, and H.E. Fuelberg(2003). Uptake of nitrate and sulfate on dust during TRACE-P, *J. Geophy. R.*108(D21): 8817
- 12 C.F.Buck, P.A.Mayewski, M.J.Spencer, et al. determination of major ions in snow and ice cores

- by ion chromatography. *J. Chromatogr.*, 1992, 594:225-228
- 13 Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., Warren, S.G., 1987. Oceanic phytoplankton, Atmospheric sulphur, Cloud albedo and climate. *Nature* 326,655-661
- 14 Cinzia Perrino, Maria Concetta, Tomasi Sciano and Ivo Allegrini. Use of ion chromatography for monitoring atmospheric pollution in background networks. *Journal of Chromatography A*. 1999, 846:269-275
- 15 Cooke, W F, C.Liousse, H.Cachier, and J.Feichter, Construction of a 1°\* 1°degree fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 Model. *J.Geophys.Res*, 1999.104, 22137-22162
- 16 CunninghamWC, ZollerWH.TheChemical composition of remote area aerosols. *JAerosol Sci*, 1981, 12:367~387.
- 17 Mazzer, D.M., D.H. Lowenthal, J.C. Chow, and J.G. Watson. Sources of PM10 and sulfate aerosol at McMurdo station, Antarctica.*Chemosphere*, 2001, 45(3):347~356. 2001
- 18 Daniel Waterman, Brian Horsfield, Frane Leistner, et al. Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the KIST Standard Reference Material(SRM 1649A) Crban Dust Csinn Thermal Desorption GC/MS.*Anal them*.2000, 72(15):3563- 3567.
- 19 Davidson,C.I.,et al.,1993.Chemical constituents in the air and snow at Dye 3,Greenland, II, Analysis of episodes in April 1989.*Atmospheric Environment*. 27, 2723-2737.
- 20 De Angelis, M., Barkov, N.I., and Petrov, V.N.(1987). Aerosol concentrations over the last Climate Cycle(160kyr) from an Antarctic Ice Core, *Nature* 325: 318-321
- 21 Dibb.J.E, andJ.L.Jaffrezo. 1997. Air-snow exchange investigations at Summit, Greenland:An overview.*Journal of Geophysical Research*. 102, 26795-26807.
- 22 Dibb.J.E, J.L.Jaffrezo, and M.Legrand. 1992. Initial findings of recent investigations of air-snow relationships In the Summit region of Greenland ice sheet, *Journal of Atmospheric Chemistry*.14, 167-180.
- 23 Duce RA, Zoller WH, Jones AG Atmospheric particle and gas sampling at McMurdo and South Pole stations. *Ant J United States*, 1971, 6:133-134
- 24 Eatough, D. J.,Eatough, D.A., Lewis, E.A. Fine particulate chemical composition and light extinction at Canvonlands National Park using organic particulate material concentrations obtained with a multisystem, multichannel diffusion denuder sampler. *Journal of Geophysical*

- Research.1996, 101:19515-19531
- 25 E.W.Wolff, J.S.Hall, R.Mulvaney, E.C.Pasteur, D.Wagenbach, and Legrand. Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in costal Antarctica (1998). *J. Geophys. Res.*103: 11057-11070
- 26 Frank Raes, Rita Van Dingenen, Elisabetta. et al., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*2000(34): 4215-4240
- 27 Gong S L, Barrie, Blanchet and Spacek. Modeling size-distributed sea salt aerosols in the atmosphere: An application using Canadian climate models. In: *Air pollution Modeling and Its Applications VII*, S.E.Gryning and N.Chamerliac (eds), plenum press, New York. 1998
- 28 Haobo Wang, David Shooter (2001). Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand: Seasonal changes and sources, *Atmos. Environ.*35: 6031-6040
- 29 Harrison, R.M., and A.M.N. Kitto. Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmos. Environ.* 1990, 24A:2633-2640
- 30 Heather A. Raymond, Seung-Muk Yi, Nadjoua Moumen. 2004. Quantifying the dry deposition of reactive nitrogen and sulfur containing species in remote areas using a surrogate surface analysis approach. *Atmos. Env.*, **38**, 2687–2697
- 31 Ilias G. Karouras, Joy Lawrence, Petros Koutrakis. et al. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: some reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.*1999, 33:4977-4986
- 32 Intergovernmental Panel on Climate Change 2001 *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, edited by J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C.A. Johnson. Published by the Press Syndicate of the university of Cambridge, The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge, United Kingdom
- 33 IPCC. *Climate Change 2001: Technical Summary*. 2001. Cambridge: Cambridge University
- Jaffrezo, J-L, and C.I. Davidson, The Dye3 Gas and Aerosol Sampling Program (DGASP): an Overview, *Atmos. Environ.*, 1993,27A: 2703-2707.
- 34 Jiang Fengqing, Zhu Cheng, Wei Wenshou, Osamu Abe (2002). Some results of snow chemical surveys in the Kunnes River valley, East Tianshan mountains, China. *Atmos. Environ.*36: 4941-4949

- 35 Jian Zhenn, Masaki Ohata, Naoki P'uruta. Studies on the speciation of inorganic and organic antimony compounds in airborne particulate matter by HPLC-ICP-MS. *Analyst*, 2000, 125: 1025-1028.
- 36 Jing Ming, Dongqi Zhang, Shichang Kang, Wanshun Tian, 2007. Aerosol and fresh snow chemistry in the East Rongbuk Glacier on the northern slope of Mt. Qomolangma (Everest), *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 112, D15307
- 37 Jochen Stutz, Bjorn Alicke, Ralf Ackermann, et al. (2004). Relative humidity dependence of HONO chemistry in urban areas. *J. Geophys. Res.* 109: D03307
- 38 Johnson M V, Wexler A S. MS of individual aerosol particles. *Anal. Chem.*, 1995, 67: 721A - 726A.
- 39 Jouzel, J., Petit, J.R., and Raynaud, D. (1990). Palaeoclimatic Information from Ice Cores: The Vostok Records, *Earth Sciences* 81: 349-355
- 40 Junying Sun, Dahe Qin, Paul A. Mayewski, et al. Soluble species in aerosol and snow and their relationship at Glacier 1, Tien Shan, China. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(D21):28022-28027
- 41 Kaplan Yalcin, Cameron P. Wake, Jack E. Dibb, Sallie I. Whitlow Relationships between aerosol and snow chemistry at King Col, Mt. Logan Massif, Yukon, Canada, *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 7152-7163
- 42 Kikuo Okada, Kenji Kai. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China. (2004) *Atmos. Environ.*
- 43 Koide T. Chemical composition of large and giant aerosol at Syowa station, Antarctica. *Proceedings of the Third Symposium on Polar Meteorology and Glaciology. Memoirs: Special Issue*, 1981. 152-159.
- 44 Lee Xinqing, Qin Dahe, Hou Shugui, Ren Jiawen, Duan Keqin and Zhou Hui, 2002, Changes in chemical and isotopic properties near infiltrated cracks in an ice core from Urumqi Glacier No. 1, Tien Shan, China, *Annals of Glaciology*, 35, p. 162-166
- 45 Lee M L, Novotny M, Bartle K D. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Anal. Chem.*, 1976, 58: 1566-1572.
- 46 Legrand, M., and P.A. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores: a review, *Reviews of*

- Geophysics, 1997, 35: 219-243
- 47 Legrand M, Hammer CU, MDeAngelis et al. (1997): Sulphur derived species (MSA and SO<sub>4</sub>) over the last climatic cycle in GRIP (central Greenland) ice core, *J. Geophys. Res.*, 102, 26663-26679.
- 48 Li Zhongqin, Yao Tandong et al., 1994, Modern atmospheric environmental records in Guliya Ice Cap of Qing-zang (Tibet) Plateau, *Chinese Science Bulletin*, Vol. 40, No. 10. 874-875.
- 49 Li Zhongqin, Lu Gongxuan, Liu Baozhong et al., 1999, Ice core dust particulate by XPS-SEM/EDAX--Impact of dust particulate on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> record in ice cores. *Chinese Science Bulletin*, Vol. 44, No. 15. 1424-1427
- 50 Li Zhongqin, Zhang Mingjun et al. 1999, Primary research on the seasonal variations of δ<sup>18</sup>O, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> in the snow and firn recovered from Princess Elizabeth Land, Antarctica. *Chinese Science Bulletin*, 44 (24): 2270-2274.
- 51 Li Zhongqin, Ross Edwards, E. Mosley-Thompson, Wang Feiteng, et al. 2006. Seasonal variability of ionic concentrations in surface snow and elution processes in snow-firn packs at PGPI site on Urumqi Glacier No. 1, eastern Tien Shan, China. *Annals of glaciology*, 43, 250-256.
- 52 Liousse C, Penner J E, Chuang C, Walton J J, Eddleman H and Cachier H. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res. Atmos*, 1996. 101, 19411-19432
- 53 Lipfert, F.W., Filter artifacts associated with particulate measurements: recent evidence and effects on statistical relationships. *Atmos. Environ.*, 1994, 28:3233-3249
- 54 Liu, B.Y.H., D.Y.H. Pui, and K.L. Rubow. Characteristics of air sampling filter media. In *aerosols in the mining and industrial work environments*, Vol. 3, Instrumentation (ed. By Marple V.A. and Liu B.Y.U.), Ann Arbor Science, MI, 1984:989-1037
- 55 Lyons, W.B., Wake, C., and Mayewski, P.A. (1991). Chemistry of Snow from High Altitude, Mid/Low latitude Glaciers. In *Seasonal Snowpacks*, Edited by T.D. Davies. Vol. G 28. Springer-Verlag, Berlin, pp. 359-383
- 56 Martinus E. Wolf and G.M. Hidy. Aerosol and climate: Anthropogenic emissions and trends for 50 years, *J. Geophys. Res.* 1997: 11113-11121

- 57 Mayewski,P.A., Meeker,L.D., Morrison,M.C., Twicker,M.S., Whitlow,S.L., Ferland,K.K., Meese,D.A., Legrand,M.R., and Steffensen,J.P.(1993). Greenland Ice Core “Signal” Characteristics: An Expanded View of Climate Change, *J. Geophys.Res.* 1998: 12839-12847
- 58 Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Whitlow,S., Twicker,M.S.,et al.(1994). Changes in Atmospheric Circulation and Ocean Ice Cover over the North Atlantic during the last 41000 Years, *Science* 263:1747-1751
- 59 Mayewski, P.A., Twicker, M.S., Whitlow,S.L., et al.(1996). Climate Change during the Last Deglaciation in Antarctica, *Science* 272: 1636-1638
- 60 McDow, S.R., Huntzicker, J.J., Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects. *Atmos. Environ.* 1990, 24(A), 2563-2571
- 60 Merrill, J.T., M. Uematsu and R. Bleck. Meteorological analysis of long range transport of mineral aerosols over the North Pacific. *J. Geophys. Res.* 1989, 94:8584-8598
- 61 Miller, J.C. and Miller, J.N. *Statistics for Analytical Chemistry*. New York: Ellis Horwood, 1988
- 62 Mulawa, P.A., S.H. Cadle. A comparison of nitric acid and particulate nitrate measurements by the penetration and denuder difference methods. *Atmos. Environ.* 1985, 19:1317-1324
- 63 P.Bruno, M.Casellie, G. de Gennaro, P. Ielpo, A. Traini. Analysis of heavy metals in atmospheric particulate by ion chromatography. *Journal of chromatography A*.2000, 888: 145-150
- 64 Penner J E, Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: black and organic carbon,in *Aerosol Forcing of Climate*,(Ed), Charlson R J and Heintzenger J , John Wiley and Sons, Chichester, 1995. 91-108
- 65 Peter H. McMurry. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.*, 2000, 34: 1959-1999
- 66 Pierson, W.R., R.H. Hammerle and W.W. Brachaczek, Sulfate formed by interaction of sulfur dioxide with filters and aerosol deposits.*Analytical Chemistry*, 1976, 48:1808-1811
- 67 Poster D L, Schantz M M, Wise S A, et al. Analysis of urban particulates standard reference materials for the determination of chlorinated organic contaminants and additional chemical and physical properties. *Presenius J Anal Chem*, 1999, 363: 380-390.

- 68 Rahn, K.A. & N.Z. Heidam. Progress in Arctic air chemistry, 1977-1980: a comparison of the first and second symposia. *Atmos. Environ.*, 1981, 15(8), 1345-1 348.
- 69 R.W.Talbot, A.S.Vijgen, R.C.Harriss. Soluble Species in the Arctic Summer Troposphere: Acidic Gases, Aerosols, and Precipitation. *Journal of Geophysical Research*. 1992, 97: 16531-16540
- 70 Spiker, C, W. and Schumacher, P.M. (1979) Particulate nitrate: laboratory and field studies of major sampling interferences. *Atmos. Environ.* 13, 543-552
- 71 Scholes M and Andreae M O. Biogenic and pyrogenic emissions from Africa and their impact on the global atmosphere. *Ambio*, 2000.29. 23-29
- 72 Shrestha, A.B., Wake, C.P., Dibb, J.E., Mayewski, P.A., Whitlow, S.I., Carmichael, G.R., Ferm, M., 2000. Seasonal variations in aerosol concentrations and compositions in the Nepal Himalaya. *Atmospheric Environment* 34, 3349-3363.
- 73 Shrestha, A.B., C. P. Wake and J. Dibb, Chemical composition of aerosol and snow in the high Himalaya during the summer monsoon season, *Atmos. Environ.*, 1997, 31(17):2815-2826.
- 74 Susanne Preunkert, Dietmar Wagenbach, Michel Legrand. Improvement and characterization of an automatic aerosol sampler for remote (glacier) sites. *Atmos. Environ.* 2002, 36:1221-1232
- 75 Slejkovec Z, Salma I, van Elteren JT, et al. Speciation of arsenic in coarse and fine urban aerosols using sequential extraction combined with liquid chromatography and atomic fluorescence detection. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 338(8):830-4.
- 76 Souza S R, Vasconcelos L R, Carvalho L. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere winter measurements in sao Paulo city, Brazil. *Atmos Environ*, 1999, 33(16): 2563- 2574.
- 77 Stauffer B (1999): Cornucopia of ice core results, *Nature*, 399,412-413.
- 78 Suess DT, Prather KA, Mass spectrometry of aerosol. *Chem.Rev*, 1999, 99:3007-3035
- 79 Takashi H, Yoshihiro K, et al. Correlation between the concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons and those particulates in an urban atmosphere. *Environmental science and technology*, 1980, 14(4):416- 422.
- 80 Talbot, R.W., Harris, R.C., Browell, E.V., Gregory, G.L., Sebach, D.I. and Beck, S.M. Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical North Atlantic troposphere:

- relationship to Saharan dust. *J. Geophys. Res.* 1986, 91:5173-5182
- 81 Tarja Yli-Tuomi, Lisa Venditte, Philip K. Hopke, et al. Composition of the Finnish Arctic aerosol: collection and analysis of historic filter samples. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 2358
- 82 Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Grootes, P.M., et al. (1984). Tropical Glaciers: Potential for Ice Core Paleoclimatic Reconstructions, *J. Geophys. Res.* 89: 4638-4646
- 83 Wagenbach, D., U. Gorlach, K. Moser, and K.O. Munnich, Coastal Antarctic aerosol: the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content, *Tellus, Ser. B*, 1988b, 40: 426-436.
- 84 Wake, C.P., P.A. Mayewski, P. Wang, Q. Yang, J. Han, and Z. Xie. Anthropogenic Sulfate and Asia dust signals in snow from Tien Shan, northwest China. *Ann. Glaciol.*, 14, 301-306, 1992
- 85 Wake, C.P., J.E. Dibb, P.A. Mayewski, Zhongqin Li, and Zichu Xie. The chemical composition of aerosols over the Eastern Himalayas and Tibetan Plateau during low dust periods. *Atmos. Environ.* 1994, 28(4): 695-704
- 86 Wake, C.P., P.A. Mayewski, and M.J. Spencer, A review of central Asian glaciochemical data, *Ann. Glaciol.* 1990, 14: 301-306
- 87 Wake, C.P., P.A. Mayewski, P. Wang, Q. Yang, J. Han, and Z. Xie. Anthropogenic Sulfate and Asia dust signals in snow from Tien Shan, northwest China. *Ann. Glaciol.*, 14, 301-306, 16, 45-52. 1992
- 88 Whitby, K.T., The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment*, 1978, 12: 135-159
- 89 Williams, M.W., K.A. Tonnessen, J.M. Melack, and D. Yang. Sources and spatial variation of the chemical composition of snow in the Tien Shan, China. *Ann. Glaciol.*, 16, 25-32, 1992
- 90 Williams, M.W., K.A. Tonnessen, J.M. Melack, and D. Yang. Sources and spatial variation of the chemical composition of snow in the Tien Shan, China. *Ann. Glaciol.*, 16, 25-32, 1992
- 91 Woff, E.W., The record of aerosol deposited species in ice cores and problem of interpretation in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, edited by E.W. Woff and R. Bales, pp. 1-17. Springer-Verlag, New York, 1996.
- 92 Wolff, E.W., J.S. Hall, R. Mulvaney and E.C. Pasteur, Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica. *J. Geophys. Res.*, 1998b, 103 (D9): 11057-11070.

- 93 陈凤翔, 生物气溶胶与人体健康. 第六届全国气溶胶学术会议论文集, 1997, 12—21
- 95 戴丽莉. 大气气溶胶及其研究概况. 连云港师范高等专科学校学报, 2007, 1:88-92
- 96 付培健, 王世红, 陈长和. 探讨气候变化的新热点: 大气气溶胶的气候效应. 地球科学进展, 1998, 13 (4): 387-392.
- 97 胡汝骥, 姜逢清, 马虹. 人类活动与天山现代冰川退缩. 干旱区地理, 1999, 22 (3): 17-22
- 98 候书贵. 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
- 99 Houghton J. T., 全球变暖, 戴晓苏, 矿玉等译, 北京: 气象出版社, 1998
- 100 康兴成, 沃罗申娜, 谢自楚. 天山山区的气候. 北京: 科学出版社, 2000. 45-60.
- 101 李冰, 刘小红, 洪钟祥, 积云对二氧化硫和硫酸盐气溶胶作用的研究. 气候与环境研究, 2000, 5 (1), 20—24
- 102 李江风. 新疆气候. 北京: 气象出版社, 1991.
- 103 李天杰, 曹俊忠, 李金香. 南极大气气溶胶的物理化学特征与环境变化. 极地研究, 1999, 11(3):179-191.
- 104 李心清. 天山乌鲁木齐河源1号冰川冰芯有机酸记录研究. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所博士后研究工作报告, 2001
- 105 李忠勤. 青藏高原冰川中的气溶胶记录研究. 兰州: 中国科学院兰州冰川冻土研究所博士论文. 1994.
- 106 李忠勤, 姚檀栋, 皇翠兰, 1994. 青藏高原古里雅冰帽中的现代环境记录. 科学通报, 40 (10): 874-875
- 107 李忠勤、吕功煊、刘保中等, 1999, 冰芯粉尘的 X 射线光电子能谱-扫描电镜研究—粉尘对冰芯  $\text{SO}_4^{2-}$  记录的影响, 科学通报, 44, (7):772—775.
- 108 李忠勤、张明军、秦大河等, 1999, 南极洲伊利莎白公主地区冰雪中  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  年层效应初探, 科学通报, 44, (19): 2114-2118
- 109 李忠勤, 韩添丁, 井哲帆, 等. 乌鲁木齐河源区气候变化和 1 号冰川 40a 观测事实. 冰川冻土, 2003, 25(2):117-123
- 110 刘强, 王明星, 李晶, 张仁健, 大气气溶胶研究现状和发展趋势. 中国粉体技术, 1999, 5 (3), 17—23
- 111 刘毅, 王明星, 张仁健, 中国气溶胶研究进展. 气候与环境研究, 1999, 4 (4), 406—414

- 112 刘潮海, 谢自楚, M. B. 久尔盖诺夫 1998, 《天山冰川作用》. 科学出版社, 1998
- 113 骆鸿珍, 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
- 114 吕位秀, 高登义, 王明星, 等. 南极昭和基地背景气溶胶的化学成分. 国家南极考察委员会. 南极科学考察论文集(第四集). 北京: 海洋出版社, 1989. 113—115
- 115 毛节泰, 张军华, 王美华, 等. 中国大气气溶胶研究综述. 气象学报, 2002, 60(5): 625—634
- 116 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000. 77—108
- 117 任阵海, 浅谈我国的生存环境问题. 气候与环境研究, 1999, 4 (1), 1—4
- 118 任丽新, 游荣高, 吕位秀, 张文, 王秀玲, 城市大气气溶胶的物理化学特性及其对人体健康的影响. 气候与环境研究, 1999, 4 (11), 67—73
- 119 施雅风主编. 中国冰川与环境. 科学出版社, 2000
- 120 孙俊英. 冰冻圈大气气溶胶和雪冰化学研究. 兰州: 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所博士论文. 2002
- 121 孙俊英, 秦大河, 任贾文, 李忠勤, 侯书贵, 中国首次北极科学考察沿线气溶胶可溶性成分的分析. 2002, 冰川冻土, 24 (6): 744—749
- 122 汪安璞, 大气气溶胶研究新动向. 环境化学, 1999, 18 (1), 10—14
- 123 王耀庭, 王桥, 王艳姣等. 大气气溶胶性质及其卫星遥感反演. 环境科学研究, 2005, 18 (6): 27-33
- 124 王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1999. 166—244
- 125 王明星, 张仁健. 大气气溶胶研究的前沿问题. 气候与环境研究, 2001, 6 (1): 119—124.
- 126 王明星. 气溶胶与气候. 气候与环境研究, 2000, 5 (1): 1—5.
- 127 王喜红, 石广玉, 东亚地区人为气溶胶柱含量变化的模拟研究. 气候与环境研究, 2000, 5 (1), 58—66
- 128 魏文寿, 胡汝骥. 中国天山的降水与气候效应. 干旱区地理. 1990, 13 (1): 29—36
- 129 郭光剑. 慕士塔格和古里雅冰芯中微粒记录研究. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所博士后研究报告, 2004
- 130 徐敬. 北京城区单点气溶胶细粒子 (PM<sub>2.5</sub>) 观测分析与研究. 中国气象科学研究院硕士学位论文, 2003
- 131 许士玉, 胡敏. 气溶胶中的水溶性有机物研究进展. 环境科学研究, 2000, 13 (1): 50—53
- 132 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. 现代科学仪器, 2004, 5: 46—49

- 133 张立盛, 石广玉, 全球人为硫酸盐和烟尘气溶胶资料其光学厚度的分布特征. 气候与环境研究, 2000, 5 (1) 67—74
- 134 张寅生, 康尔泗, 刘朝海, 1994, 天山乌鲁木齐河流域山区气候特征分析, 冰川冻土, 16 (4): 333-341.
- 135 杨大庆, 施雅风, 康尔泗, 天山乌鲁木齐河源流域将降水观测系统误差分析和修正. 乌鲁木齐河山区水资源形成和估算. 北京: 科学出版社. 1992: 14-40
- 136 王德辉, 张怀远, 天山乌鲁木齐河谷气候特征, 冰川冻土, 1985, 7(3): 239-248.
- 137 杨大庆, 姜彤, 张寅生等. 1988, 天山乌鲁木齐河源降水观测误差分析及其修正. 冰川冻土, 10 (4) : 384—399.

## 致 谢

衷心感谢我的导师李忠勤研究员在这三年里对我的宽容、教诲和关怀。李忠勤老师严肃的科学态度，严谨的治学精神，精益求精的工作作风，深深地感染和激励着我，是我学习的楷模。在硕士学习期间，不论是研究方向的选择和野外工作，还是室内分析以及论文的撰写，李老师都给予了严格的要求和悉心的指导。李老师不仅在学业上给我以精心指导，同时还在思想、生活上给我以无微不至的关怀，在此谨向李老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

本项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人员的共同努力下完成的。没有观测人员长期全年度、一周一次高频率地在冰川积累区的辛勤观测，也不会有本研究所需要的第一手观测资料。谨此对参加本项研究的每一个观测人员包括武录喜、陈洪模、张恩泽和试验人员朱宇曼、包秋香以及项目组人员杨惠安、王文彬、王飞腾、赵素慧、李慧林、周平、董志文、周在明、金爽、王琳、王璞玉等表示衷心感谢。

同时感谢教育处的段争虎老师，张明娟老师，刘晓东老师无私热忱的帮助。最后，感谢我的家人和朋友一直以来默默地鼓励和支持。

张坤

2008年4月

## 个人简历

张坤，男，汉族，1981年生，黑龙江省龙江县人。2001年9月——2005年7月，就读于中国地质大学（武汉）土木工程专业，获得工学学士学位。  
2005年9月——2006年9月在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所及天山冰川站学习；  
2006年9月——2007年6月在中科院研究生院学习；  
2006年7月至今，在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所及天山冰川站学习。

### 硕士期间发表论文

张坤，李忠勤，王飞腾，李传金. 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.