分类号	密级
UDC	编号

中国科学院研究生院 博士学位论文

天山典型冰川区大气气溶胶的特征分析及对比研究

赵淑惠

指导教师_	李忠勤研究员	_
_	中国科学院寒区旱区环境与工程研究所	_
申请学位级别.	棋 士 学科专业名称自然地理学	_
论文提交日期.	2011年4月 论文答辩日期 2011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	

Study on the Characteristics and its comparisons of aerosol particles collected at remote glacier sites over eastern Tianshan Mountains of China

A Dissertation submitted to

Cold and Arid Regions Environmental and

Engineering Research Institute (CAREERI)

Chinese Academy of Sciences (CAS)

For the Degree of DOCTOR OF PHILOSOPY

Presented by

Zhao Shuhui

Accepted on the recommendation of

Prof. Li Zhongqin, supervisor

Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute

Chinese Academy of Sciences

April, 2011

原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。学位论文中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等,均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外,不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体,均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。	
研究生签名:	日期:

关于学位论文使用授权的说明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品,知识产权归属中国科学院寒区旱区环境与工程研究所。本人完全了解中国科学院寒区旱区环境与工程研究所有关保存、使用学位论文的规定,同意我所保存或向国家有关部门及机构送交论文的纸质版和电子版,允许论文被查阅和借阅;本人授权中国科学院寒区旱区环境与工程研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采用任何复制手段保存和汇编本学位论文。本人离所后发表、使用论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时,第一署名单位仍然为中国科学院寒区旱区环境与工程研究所。

保密论文在解密后应遵守此规定。

研究生签名:	日期:
	—————————————————————————————————————
导 师 签名:	日期:

摘 要

全球和区域气候变化是当前人类关注的重大问题之一,作为影响气候变化的一个重要因子,气溶胶及其对气候、环境的影响亟待深入研究。在冰川区开展大气气溶胶的研究不仅可以研究其本底和人类活动的影响状况,也可以结合雪冰记录重建并研究大气的变化历史及其对冰川和气候变化的反映。在毗邻中亚沙尘源区的冰川上开展此研究还可为研究中亚地区沙尘的传输机制及其对全球气候的响应和影响提供极为重要的基础数据。基于此研究思路,本论文在天山典型冰川区开展了大气气溶胶的采集与特征分析等相关研究,并初步得出了如下结论:

通过使用带 X 射线能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)对 2007 年在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的 38 个气溶胶样品中将近 3 万多个颗粒物进行单颗粒特征分析表明,乌鲁木齐河源 1 号冰川区大气气溶胶中的颗粒物主要分为 5 类,富含 Si 的颗粒、富含 Ca 的颗粒、富含 Fe 的颗粒、富含 K 的颗粒和富含 S 的颗粒,其中约 97.3%的颗粒物为自然源的矿物颗粒,约 1.7%的颗粒物(少量富含 Fe 的颗粒和富含 S 的颗粒)可能来自于人类活动。颗粒粒径及形状参数的分析表明,乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶中主要以形状不规则的非圆形矿物颗粒为主,其中粒径小于 2.5 μm 的颗粒约占总分析颗粒物数量的 75%,且主要分布在 0.8-2.5 μm 之间。颗粒数量浓度、粒径和环度的季节变化特征类似,与春、秋季频发的沙尘暴、夏季的强降水以及冬季的强逆温层等气象因素有关。全年气团后向轨迹的聚类平均分析认为,中亚干旱半干旱地区是乌鲁木齐河源 1 号冰川区气溶胶颗粒中矿物颗粒的主要来源,气团轨迹明显不经过乌鲁木齐市也进一步表明乌鲁木齐市的人为污染对乌鲁木齐河源 1 号冰川区的影响程度不大。

天山博格达峰地区大气气溶胶的研究一直为空白。为填补该空白,2009 年7-8 月份在博格达峰地区的博格达扇形分流冰川开展了气溶胶的密集采样与研究。气溶胶样品的可溶离子组成分析表明, SO_4^{2-} 和 NO_3 "为该区大气气溶胶样品中的主要阴离子, Ca^{2+} 为主要阳离子,其离子平均浓度分别为 $0.86~\mu g \cdot m^{-3}$, $0.56~\mu g \cdot m^{-3}$ 和 $0.28~\mu g \cdot m^{-3}$ 。阳离子与阴离子的总当量浓度平均比值为 1.05,接近于 1.0。离子间的相关性分析表明 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 主要为自然源,而 NH_4^+ 和 NO_3 "则可能来自于人类活动。此外,还使用带X射线能谱的场发射扫描电镜

(FESEM-EDX)对 10 个气溶胶样品中约 1500 个颗粒物进行了单颗粒特征分析。结果表明,该区气溶胶颗粒主要分为 4 大类:烟尘、飞灰、矿物颗粒和少量其他颗粒。较高含量的烟尘(15.1%)和飞灰(4.7%)颗粒表明采样期间该区受到了一定程度的人为污染,但约 78.9%的自然源矿物颗粒则表明该冰川区大气气溶胶颗粒仍以自然源的颗粒物为主。综合可溶离子及单颗粒特征分析认为,该冰川区虽然受到了少量人为污染的影响,但是影响程度不大,该冰川区空气质量仍然以自然因素控制为主。气团后向轨迹分析显示采样期间影响该地区的气团主要来自于西面和西北面,中亚干旱和半干旱地区也是博格达扇形分流冰川区矿物气溶胶颗粒的主要源区,而经过乌鲁木齐市市区的气团可能是造成该地区气溶胶样品中NO3浓度略高以及烟尘和飞灰颗粒数量略多的原因。

在上述研究的基础上,对 2009 年 7-8 月份在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的大气气溶胶样品进行了可溶离子分析,并使用带 X 射线能谱的场发射扫描电镜(FESEM-EDX)对 8 个气溶胶样品中 1200 个单颗粒进行了单颗粒特征分析,之后将其分析结果与博格达扇形分流冰川区气溶胶样品的分析结果进行了对比研究。结果表明,乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶中可溶离子的平均浓度明显低于博格达扇形分流冰川。由两冰川区离子浓度计算的发散系数 CD 值为 0.51,表明两冰川区存在有一定的空间差异性。单颗粒特征的对比分析也显示出明显的空间差异性,虽然两冰川区气溶胶均以粒径小于 2.5 μm 的形状不规则的矿物颗粒为主,但是博格达扇形分流冰川区气溶胶均以粒径小于 1.0 μm 的烟尘(15.1%)及圆形飞灰(4.7%)等颗粒数量明显高于乌鲁木齐河源 1 号冰川区(烟尘 0.8%,飞灰 0.4%)。气团后向轨迹分析显示中亚沙尘源区为两冰川区气溶胶中矿物颗粒的主要来源,但到达乌鲁木齐河源 1 号冰川的气团明显不经过乌鲁木齐市区,而到达博格达扇形分流冰川的气团则明显经过乌鲁木齐市区。因此,虽然两冰川区大气环境目前仍以自然因素控制为主,人为污染影响程度有限,但是博格达扇形分流冰川区受到的人为污染影响程度略高于乌鲁木齐河源 1 号冰川区。

关键词: 天山: 冰川: 气溶胶: 可溶离子: 单颗粒分析: 颗粒特征

ABSTRACT

Aerosol particles are ubiquitous in the atmosphere and exert an important influence on global climate and the environment. Increasing attention has been devoted to the study of aerosols; however, they still represent a major uncertainty in the knowledge of climate change due to high spatial and temporal variability in their atmospheric loading and properties. Thus, more detailed investigations on chemical and physical properties of aerosol particles are necessary to predict their impact on regional/global climate change. The investigation of aerosols over glacier sites can also develop transfer functions between air and snow and then quantitative estimate the glaciochemical data. In addition, Tianshan Mountains (Tianshan) located at the center of the arid and semi-arid regions of central Asia, the source regions of Asian dust; Glaciers over Tianshan provide a unique opportunity to improve our understanding of the long-range transport of dust aerosols in the mid-and upper-troposphere. Thus, to examine the diversity of chemical and physical properties of aerosol particles over the glacierized fields of eastern Tianshan, aerosol samples were collected on Ürümqi Glacier No. 1 and Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier, and the following conclusions have been achieved in this dissertation:

Thirty-eight aerosol samples were collected during 2007 on the Ürümqi Glacier No. 1. Size, morphology, and elemental compositions of more than thirty thousands particles were determined by scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive spectrometer (SEM-EDX). Based on the morphology and elemental compositions, particles were classed into 5 groups: Si-rich particles; Ca-rich particles; Fe-rich particles; K-rich particles and S-rich particles. About 97.3% of the particles were mineral particles originate from natural sources; only 1.7 % of the particles (little Fe-rich particles and S-rich particles) may be emitted by anthropogenic activities, which suggested that natural processes are the primary source of the aerosol particles. Particle size and circularity distributions shows that most of the particles were irregular shaped mineral particles, about 75% of the particles were smaller than

2.5 µm, while most of them distributed at 0.8-2.5 µm. Seasonal variations in circularity were similar to that of particle number concentrations and particle sizes. These may be attributed to the dust storms occurred during spring and autumn, maximum precipitation during summer, and the strong inversion layer which prevents air pollution diffusing to higher altitudes in winter. Backward air mass trajectory analysis suggests that the arid and semi-arid regions of central Asia are the primary source of the mineral aerosol particles to Ürümqi Glacier No. 1, while the air masses didn't pass through the Ürümqi city suggests little anthropogenic pollution from Ürümqi to the region.

Due to the atrocious transport condition and working environment near Mt. Bogda, studies on atmospheric chemistry have been very limited to date on both temporal and spatial scales. In order to obtain an updated knowledge of the air conditions, an intensive sampling experiment for aerosol was conducted on the Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier, during the scientific expedition to Mt. Bogda in July-August, 2009. The major inorganic ions (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, and NO₃⁻) of the aerosols were determined by ion chromatography. SO₄²-, NO₃⁻ and Ca²⁺ were the dominate ions, with the mean concentrations of 0.86, 0.56 and 0.28 μg·m⁻³ respectively. These mean ion concentrations were generally comparable with the background conditions in remote site of Xinjiang, while much lower than those in Ürümqi. The ratios of the sum of the equivalent concentrations of cations to anions were calculated and the mean ratio was 1.05 close to 1, indicating that almost all of the ions had been quantified. To identify and separate the impact of various sources, correlation coefficients between the ionic species were also calculated. It indicated that Ca2+, SO42-, Na+, Cl- and K+ were mainly controlled by the natural processes, while NH₄⁺ and NO₃⁻ were likely related to the anthropogenic pollutions. Morphology and elemental compositions of 1500 particles from 10 filters were determined by field emission scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (FESEM-EDX). Based on the morphology and elemental compositions, particles were classed into 4 major groups: soot (15.1%), fly ash (4.7%), mineral particles (78.9%), and little other matters (0.8% Fe-rich particles and 0.5%

unrecognized particles). Presence of soot and fly ash particles indicated the influence of anthropogenic pollutions, while abundance mineral particles suggested that natural processes were the primary source of aerosols over this region, coinciding with the ionic analysis. Backward air mass trajectory analysis suggested that Ürümqi may contribute some anthropogenic pollution to this region, while the arid and semi-arid regions of central Asia were the primary source.

In order to compare the characteristics of aerosol particles of Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier, aerosol samples were also collected at Ürümgi Glacier No. 1 in July-August, 2009. Except the major inorganic ions of the aerosols were determined by ion chromatography, size, morphology, and elemental compositions of 1200 particles from 8 filters were also determined by field emission scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive spectrometer (FESEM-EDX). Results showed that the mean concentrations of major inorganic ions of aerosols collected at Ürümqi Glacier No. 1 were obviously lower than those of Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier. The parameter of CD (coefficient of divergence), which were calculated by the ion concentrations of the two glacier sites was 0.51, suggested a little spatial differences between the two regions. Comparisons of the individual particle characteristics of the two glacier sites also presented some spatial differences. Although most of the particles at these two sites were irregular shaped mineral particles smaller than 2.5 µm, which suggested that natural processes are the primary sources of both glacier regions. More soot and spherical fly ash particles with smaller sizes detected at Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier (15.1% and 4.7%) than that of Ürümqi Glacier No.1 (0.8% and 0.4%), indicated more impact of anthropogenic pollutions than Ürümqi Glacier No.1. Backward air mass trajectory analysis suggested that the arid and semi-arid regions of central Asia are the primary source of aerosol particles to the two regions, while Ürümqi may contribute a little more anthropogenic pollution to the Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier.

Keywords: Tianshan; Glacier; Aerosols; Soluble ions; Individual particle analysis; Particle characteristics

目 录

中文摘	要	I
英文摘	要	III
第一章	引 言	1
1.1	研究背景及意义	1
1.2	国内外研究历史及现状分析	5
1.3	本研究的内容及意义	14
第二章	研究区概况	17
2.1	天山地区概况	17
2.2	乌鲁木齐河源 1 号冰川概况	19
2.3	博格达扇形分流冰川概况	22
第三章	气溶胶样品的采集	26
3.1	采样点及采样时间	26
3.2	采样仪器	29
3.3	采样滤膜的选择	31
3.4	采样过程	33
3.5	采样期间气象数据的收集	34
第四章	气溶胶样品的实验室分析	35
4.1	可溶无机离子的分析	35
4.2	单颗粒特征分析	39
第五章	天山乌鲁木齐源 1 号冰川大气气溶胶的单颗粒特征分析	45
5.1	颗粒物的形貌和元素组成特征	45
5.2	颗粒物的粒度特征	58
5.3	颗粒物的环度特征	65
5.4	气溶胶的来源分析—气团后向轨迹分析	69
5.5	小结	72
第六章	天山博格达峰地区夏季大气气溶胶的化学特征及来源分析	74
6.1	博格达峰地区大气气溶胶的离子化学特征	75

6.2	单颗粒特征分析	82
6.3	气团轨迹分析	88
6.4	小结	92
第七章	天山乌鲁木齐河源 1 号冰川与博格达扇形分流冰川大气气溶胶特征	的对
比分析.		94
7.1	可溶离子的对比分析	94
7.2	单颗粒特征的对比分析	99
7.3	气团轨迹对比分析	108
7.4	小结	110
第八章	结论与展望	112
8.1	结论	112
8.2	问题与展望	115
参考文	献	116
附 录		136
致 谢		138

第一章 引 言

1.1 研究背景及意义

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和(或)液体微粒共同组成的多相体系。由于实际大气中,固体和液体微粒的浓度很低,所以这一多相体系的流体动力学特征基本上不因微粒的存在而改变。此外,微粒本身有着独立于气相载体的独特的物理化学特性。因此,人们经常把"大气气溶胶"和"大气气溶胶粒子"这两个不同概念等同起来,在研究大气气溶胶粒子时,也通常将其简称为大气气溶胶(王明星,1999)。

大气气溶胶的来源复杂, 很多过程可以产生气溶胶, 按照产生的过程可分为 自然源和人为源。自然源气溶胶主要来自于海洋、土壤、生物圈以及火山爆发等; 人为源气溶胶主要来自于化石燃料的燃烧、工农业生产等人类活动。此外,人为 排放产生的气态污染物(如二氧化硫、氮氧化物、碳氢化合物等)在一定条件下 的气、粒转化过程也是大气气溶胶的一个重要来源(刘强等,1999; 王明星等, 2001)。不同来源及形成方式的大气气溶胶其物理、化学、光学特性等明显不同。 研究表明大气气溶胶粒子的形状复杂,有接近球形的液体微滴,有片状、柱状、 针状、雪花状的晶体微粒,还有形状极不规则的固体微粒。因此,在度量大气气 溶胶粒子大小时,为了能够正确地描述形状不规则颗粒的物理特征,通常采用简 单的等效方法, 如使用等效球直径来度量粒子的大小。根据测量方法和研究目的 的不同,等效直径的意义也略有不同,常见的有光学等效直径,空气动力学等效 直径,体积等效直径等。对于同一个粒子,用不同测量方法测得的等效直径也略 有不同,其中使用比较广泛的为空气动力学等效直径。根据空气动力学等效直径 测得的大气气溶胶粒子的尺度范围很大,小到直径为千分之几微米的分子团,大 到直径为几毫米量级的尘埃、雨滴,横跨 5-6 个数量级。通常把直径在 0.01-0.1 μm 之间的大气气溶胶粒子叫做爱根核或超细粒子;直径为 0.1-10 μm 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 µm 的部分叫做细粒子或小粒子; 直径为 1-10 μm 的部分叫做粗粒子或大粒子; 直径大于 10 μm 的大气气溶胶粒子 叫做巨粒子。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(王明星等,2005)。

大气气溶胶粒子的寿命即其在大气中的停留时间,不仅与其自身的物理特性有关,主要还与其本身的化学组成等性质及其浓度分布有关。如可溶性成分组成的气溶胶粒子通常由于其吸湿性容易成为凝结核,被云、雾、降水清除的可能性较大,粒子寿命相对较短。反之,不吸湿的干粒子寿命相对较长。此外,大气气溶胶粒子的寿命还与其所处高度及局地天气状况等因素有关。如在对流层下部,稳定气溶胶粒子的寿命约为1个星期;在对流层上部约为1个月;在平流层中其寿命可达数年。大气气溶胶主要是通过干、湿沉降的方式从大气中清除(王明星等,2005)。

尽管气溶胶在地球大气成分中含量很少,仅占整个大气质量的十亿分之一,但其对气候和环境的效应却不容忽视。气溶胶主要通过直接和间接两种方式对气候产生影响:直接影响指大气气溶胶通过吸收和散射太阳辐射和地面的长波辐射,改变地球大气系统的行星反照率,从而改变地一气系统的辐射收支平衡;间接影响指大气气溶胶通过作为云凝结核影响云的形成过程,改变云的光学特性、分布、云量、寿命、液态水含量等影响云的反射率,进而影响辐射、能量收支平衡。如气溶胶对太阳辐射的吸收,会使其所在大气层有加热作用;气溶胶对太阳辐射的散射将减少入射到地表的太阳辐射,对地表起冷却作用;地表受太阳辐射的改变将会进一步影响地面蒸发,改变大气稳定度,从而影响水分循环等;此外,大量的气溶胶颗粒有可能使云滴的数量增加,平均半径变小,加长云的维持时间或改变云对太阳辐射的反射率,从而对气候变化产生影响(Houghton,1998;刘强等,1999;王明星等,2001;毛节泰等,2002;张小曳,2007)。

在对区域及全球气候产生影响的同时,大气气溶胶也在城市大气污染、区域及全球环境问题中起着重要作用。气溶胶自身就是种污染物质,高浓度的气溶胶颗粒,如TSP(总悬浮颗粒物)、PM₁₀(粒径小于 10 μm的可吸入颗粒物)、PM_{2.5}(粒径小于 2.5 μm的可吸入颗粒物)等能直接造成城市大气环境质量的下降,且其较大的比表面积,还为大气中多相复合反应提供了场所,使其与其他环境问题

如臭氧层的破坏,酸雨的形成,烟雾事件的发生等密切相关,并通过长距离输送,参与酸沉降等区域性大气污染(刘强等,1999; 汪安璞,1999; Raes et al., 2000; 丁杰和朱彤,2003)。此外,由于其对光线的吸收和散射作用也能引起大气能见度的降低,从而给环境、交通等带来不利影响。除沙尘气溶胶引起的扬尘、浮尘、沙尘暴等降低大气能见度外,由大气中的黑碳、灰尘、硫酸与硫酸盐、硝酸与硝酸盐、有机碳氢化合物等气溶胶粒子造成的灰霾也直接影响着大气的能见度,且其中的许多毒害物质直接危害着人体的健康(谭吉华,2007; 林燕芬,2009)。大气气溶胶中粒径较小的可吸入颗粒物,不仅可以直接通过呼吸系统进入人体肺部并存留在肺部深处,且由于其比表面积较大,更易吸附、携带大量有害物质如重金属、多环芳烃等,从而对人体健康造成极大危害(任丽新等,1999; Venkataraman et al., 1999; 董雪玲等,2004; 于兴娜,2008)。这类颗粒物的浓度越高,危害越大。流行病学研究表明,患有呼吸道疾病的人群增多以及病情的加重与大气气溶胶浓度的上升存在密切的相关性(楚建军等,1993; 王玉秋等,2005)。

大气气溶胶对气候及环境的影响不仅与其物理化学性质、光学特性等自身特征有关,也与其载荷量、时间、空间分布以及下垫面等周边的环境状况等有关。理论上,只要获得了气溶胶的这些参数,如物理化学特征、光学特性、尺度分布、浓度的时空分布以及大气含量等的准确信息,便可精确计算其辐射强迫的效应,从区域和全球尺度上对气溶胶的气候和环境效应进行数值模拟使其量化研究成为可能(孙俊英,2002; 张坤,2008; 周平,2009)。但实际上由于气溶胶较大的时空变化率及其辐射强迫机制的复杂性,导致了人们对气溶胶物理化学特性与光学特性系统资料的缺乏且对其变化过程也缺乏较为详细的了解,进而使得目前对于气溶胶的辐射强迫估计千差万别,不确定性很大。由IPCC第四次评估报告(IPCC,2007)可以看出,对于各种温室气体的辐射强迫估计值误差大约都在10%左右,而对于气溶胶的辐射强迫(总直接辐射强迫:-0.5±0.4wm²)的相对误差高达80%,具体各类型气溶胶辐射强迫值的估计则更为不确定。在目前众多气候变化的影响因子中,气溶胶的气候环境效应仍是最不确定和亟待深入研究的。此外,气溶胶从大气环境中的清除,也意味着气溶胶向其它环境要素,如冰雪、水体、土壤与风化壳、生物等的传输、迁移与转化,进而影响其它的环境变

化(康世昌和丛志远,2006)。因此,为了更好的研究大气气溶胶对气候变化和环境质量的影响,对气溶胶的物理化学性质、光学特性、来源和形成、时空分布、具体的大气化学过程、清除机制等进行多方面、多层次综合系统的研究显得尤为重要。

作为大气气溶胶的一种沉积介质,常年存在的冰川和冰盖是保存过去大气成 分演化历史的良好介质,冰芯中储存着大量古代大气化学组成的信息,为研究气 溶胶的变化历史及其与气候变化的关系提供了良好的记录。如通常认为在极地冰 川区由于极低的大气温度、干燥的空气和漫长的极夜, 使携带着大气化学成分和 气候环境信息的气溶胶颗粒,通过干、湿沉积沉降到冰面,并能在冰雪地层中长 久完整的保存下来,可以为极地冰雪化学分析及重建过去几十万年来的气候环境 状况提供良好的基础(Mayewski et al., 1994, 1996; Legrand and Mayewski, 1997)。 因此,针对中低纬高山和两极地区冰芯记录的研究成为全球变化研究中恢复古代 大气环境和监测当代环境演变过程的有力手段,各国科学家在南北极、中低纬度 冰川区钻取了大量中、浅层、深冰芯进行分析研究,用来重建过去大气成分的变 化及其对区域气候和环境变化的影响(e.g. Wake et al., 1990; Mayewski et al., 1990; Qin et al., 2000, 2002; Kang et al., 2002; Lee et al., 2002; Yalcin et al., 2003; Duan et al., 2007; Ming et al., 2008)。然而对于冰芯记录的解释是基于 大气化学组分的变化与雪冰中化学成分的变化密切相关这一假设的,因此为更好 的解释雪冰记录、利用雪冰记录重建并研究过去大气成分的变化,需要首先要揭 示气、雪、冰之间的转换机制(Wolff, 1996)。研究表明不同地区它们之间的关 系也明显不同(e.g. Davidson et al., 1985, 1993; Dibb et al., 1992, 1997; Baltensperger et al., 1993; Sun et al., 1998; Zhao et al., 2006)。因此,在冰川 区广泛的开展大气气溶胶的研究,对更好的了解气雪关系,更为合理的解释冰芯 记录具有十分重要的意义。这也是恢复全球冰芯气候变化记录的基础,有助于深 入理解冰芯所记录的丰富环境信息,对研究全球和区域性气候环境状况与变迁意 义重大。

此外,无论是极地还是中低纬度冰川区通常都远离人类活动密集的地区,其大气环境受到人类活动影响的程度相对较小,大气气溶胶化学成分能基本反映大气环境的本底状况。因此在冰川区开展大气气溶胶的研究还为进一步研究大气环

境的本底状况,监测大气环境的变化,认识人类活动对大气环境的影响,甚至大气污染物长距离传输等提供了有利的条件。

综上所述,在冰川区进行大气气溶胶的采样分析与研究,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以及气溶胶的辐射强迫提供基础数据,而且可与雪冰样品结合起来研究气雪关系,为更好的解释冰芯记录提供有利信息,对研究大气环境的本底与历史变化,自然和人类活动对大气环境的影响等都具有重要的意义。

1.2 国内外研究历史及现状分析

1.2.1 冰川区气溶胶研究概况

国外对冰川区大气气溶胶的相关研究开展的较多,除欧洲阿尔卑斯山、加拿 大落基山等地区开展了部分研究(e.g. Baltensperger et al., 1992, 1993; Yalcin et al., 2006)外,主要集中在南北极地区。早在20世纪60年代南北极地区气溶胶 的研究已逐渐展开(e.g. Zoller et al., 1974; Flyger et al., 1976)。早期主要在某 些考察站点内单独进行气溶胶样品的采集与特征分析等研究。南极地区,如 1971-1978 年Cunningham and Zoller (1981) 即在South Pole开展了气溶胶样品的 观测与采集,并对其化学元素、来源、季节变化等进行了研究。此外,从 1976 年在南极Syowa站开展溶胶样品采集与分析工作以来,其他各站点如Neumaye、 Mawson、Palmer、Dumont D'Urville、Halley和McMurdo等站点内大气气溶胶样 品的采集与分析研究也陆续展开(e.g. Ito, 1985; Wagenbach et al., 1988, 1998; Prospero et al., 1991; Savoie et al., 1992; Mouri et al., 1999; Lowenthal et al., 2000; Mazzera, et al., 2001)。这些研究重点集中在气溶胶质量浓度、粒径分布、 痕量金属、元素组成等物理化学特征的研究上、并对其日变化、季节变化、来源 等特征进行了分析探讨。在各考察站点开展气溶胶研究的基础上,后期逐渐趋于 针对某一研究方向的多种手段的国际合作性研究,如 1998年、2000年开展的对 流层硫化学ISCAT(Investigation of Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere) 和 2003 年开展的对流层化学ANTCI(Antarctic tropospheric chemistry investigation)研究,集中对南极地区对流层大气化学如光化学等问题进行了详 细的研究。作为ISCAT 1998 和ISCAT 2000 中的一部分,气溶胶方向的研究主要

集中在含硫颗粒物的研究上,如非海盐SO4²的浓度、来源、大气物理化学及气象要素等对含硫颗粒形成的影响等,并以此来进一步研究冰芯记录(Arimoto et al., 2001)。此外还通过示踪元素如⁷Be、²¹⁰Pb等来分析南极上空气溶胶的各种来源特征,并对气溶胶的粒径分布及其随时间变化的特征等进行研究(Arimoto et al., 2004; Park et al., 2004)。2003年开展的ANTCI 2003在前期ISCAT研究的基础上,对South Pole采集的气溶胶开展了相关研究,其中主要对其痕量元素等进行了分析研究(Arimoto et al., 2008)。众多气溶胶的研究中,部分还重点对南极一些海岸地带、South Pole、Dome C等地区的气雪关系进行了研究(e.g. Bergin et al., 1998; Wolff et al., 1998; Wagenbach et al., 1998; Jourdain and Legrand, 2002; Rankin and Wolff,2003; Arimoto et al., 2004; Udisti et al., 2004),旨在增强对气雪关系的认识,更好的解释冰芯记录。

北极地区, Rahn and McCaffrey的研究及 1977 年 4 月在挪威召开的第一次北 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(Barrie et al., 1986)。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,在北极进行了大范围的采样观测 (孙俊英, 2002)。从 20 世纪 80 年代开始对北极地区开展的PSE (Polar Sunrise Experiment)系列研究,除重点对极地日出时的大气化学、光化学等进行重点研 究之外,还使用溶蚀器和过滤系统等对气溶胶中的卤素、硝酸盐、硫酸盐、有机 物及其粒径分布等理化特征进行了研究(Barrie et al., 1994a, b; Ianniello et al., 2002; Narukawa et al., 2002; Bottenheim et al., 2002; Anastasio et al., 2004) . 此外,很多国家在北极地区也开展了相关国际性合作研究如北极对流层气溶胶、 云辐射强迫ASTAR(Arctic Study of Tropospheric Aerosols, Clouds and Radiation) 系列的研究,对气溶胶浓度、化学组成、痕量金属、单颗粒混合状态、季节变化 特征,湿清除、光学特性及其辐射效应等进行了综合研究,并使用聚类分析法将 其特征进行分类分析 (e.g. Hara et al., 2003; Treffeisen et al., 2004; Engvall et al., 2008; Yamagata et al., 2009)。北极地区众多气溶胶的研究中,为研究气雪关 系解释冰芯记录, 早在 1988 -1989 年间在格陵兰冰盖上开展了Dye3 气体和气溶 胶采样计划DGASP(Dye 3 Gas And Aerosol Sampling Program),对格陵兰冰盖 上空气溶胶的季节特征及其源区、传输路径,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进行了详细的研究(Davidson et al., 1993; Dibb et al., 1992, 1997; Jaffrezo et al., 1993; Mosher et al., 1993; Lowenthal et al., 1997)。

我国在南北极采集气溶胶样品的工作不多,吕位秀等(1989)于 1985 年 1 月在南极 Syowa 站采集了 9 天的气溶胶样品,对其化学元素的浓度进行了分析。朱光华等(1990)对南极长城站地区 1987 年夏季大气气溶胶进行了分析研究。李天杰等(1997)对南极陆缘大气气溶胶的元素组成等物理化学特征及其来源进行了研究。黄自强等(2003,2005)对 1998 年到 1999 年在南极中山站采集的气溶胶进行了元素分析,并探讨了其季节变化特征及来源。汪建君等(2009)对 1998 年到 2001 年连续三年在南极中山站的采集的气溶胶样品中的重金属、痕量金属及其来源进行了研究。1996-1999 年间中国在 Lambert 冰川流域东侧实施了从中山站向 Dome A 方向的路线考察,孙俊英(2002)对期间采集的一系列气溶胶样品进行了可溶性成分分析。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,并对气溶胶样品进行了离子、元素等化学成分分析,基本上了解了考察沿线的大气环境状况(孙俊英等,2002;徐建中等,2005,2007)。

我国冰川区大气气溶胶的研究开展的相对较晚。从 1989 年 Wake et al.(1994) 在我国青藏高原的希夏邦玛峰北坡抗物热冰川、格拉丹东和煤矿冰川等冰川区开展气溶胶样品的短期采集与可溶性化学成分分析以来,我国青藏高原和天山地区相关冰川区的大气气溶胶采集与研究工作陆续展开。在青藏高原地区,孙俊英(2002)对 1998-1999 年在珠峰北坡绒布冰川采集的气溶胶样品进行了离子分析。明镜等(Ming et al., 2007)对 2003 年 9 月在珠峰东绒布冰川采集的气溶胶样品进行了离子分析。进行了化学离子分析,并结合表层雪样品研究了气雪关系。丛志远等(Cong et al., 2010)对 2005 年 5-6 月在珠峰东绒布冰川采集的气溶胶样品进行了元素组成和单颗粒特征及其来源的研究。李朝流等(2007)对于 2006 年 6-10 月在青藏高原南部念青唐古拉峰扎当冰川地区采集的气溶胶样品进行了元素组成及其来源的分析与研究。张宁宁等(Zhang et al., 2010)对 2006 年 5-6 月份在青藏高原东南部玉龙雪山白水1号冰川地区采集的气溶胶样品进行了化学离子分析,并结合

新雪样品研究了气雪关系,探讨了人类活动对其影响。邬光剑等(Wu et al., 2009, 2010)对 2004-2006 在 Mt. Muztagata 西坡冰川区采集的气溶胶样品中的重金属进行了分析,并探讨了其季节变化和来源。

天山冰川区大气气溶胶的研究从 1996 年孙俊英等(Sun et al., 1998; 孙俊英等,2002)在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区进行了短期气溶胶样品采集与可溶性离子分析后,乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶的研究陆续展开。赵中平等(Zhao et al., 2006)对 2002-2004 年间采集的气溶胶样品中的NO₃⁻进行了研究,在探讨其来源的同时并结合雪冰样品重点研究了NO₃⁻在气-雪-冰中的演化过程。张坤等(2008)对 2004-2005 年间采集的气溶胶样品中的Ca²⁺、Mg²⁺离子的季节变化及其气雪关系进行了研究。张宁宁等(2009)对 2003-2004 年间采集的气溶胶样品中的SO₄²⁻的季节变化及其气雪关系进行了研究。周平等(2009,2010)对 2007 年不同季节采集的气溶胶样品进行了可溶性无机离子的分析,并对其昼夜变化、气雪关系等进行了研究。李慧林等(Li et al., 2008; 王鹏等,2010)对 2004-2005 年采集的气溶胶样品中的NH₄⁺的来源及其气-雪-冰演化过程进行了研究。

综上可见,南北极地区大气气溶胶的研究逐渐从使用单一分析手段对气溶胶颗粒物理化学等特征进行研究转变为多手段国际性合作研究,使用多种分析方法不仅对气溶胶浓度、离子及元素组成、痕量金属、季节变化特征,湿清除等进行研究,还逐渐开展了单颗粒混合状态、光学特性及其辐射效应等方向的研究。其中对物理化学特性进行的研究手段大致可以分为两类:一类为整体分析法,如使用离子色谱法获得气溶胶的可溶性阴阳离子组成浓度,使用电感耦合等离子体质谱法等分析气溶胶样品的元素组成、痕量金属等;另一类为单颗粒分析法,如使用质子诱导X射线荧光法、透射/扫描电镜结合能谱仪或电子微探针法获得气溶胶单颗粒元素组成、混合状态等形态学特征。两种分析手段同时使用可以互相补充,整体分析法可以提供气溶胶化学组成的平均特征,而单颗粒分析法则可以提供整体分析方法中所无法提供的大量信息,如单颗粒的形貌,混合状态、表面特征等。与南北极地区逐步发展起来的多种手段联合研究不同,我国冰川区大气气溶胶物理化学特征的研究手段仍相对比较单一,主要为使用整体分析法获得气溶胶的离子及元素组成,其中离子色谱法分析可溶离子的工作开展的最多,单颗粒

分析法对气溶胶单颗粒的形貌,混合状态、表面特征等开展的相对较少。而这些单颗粒的信息不仅能作为自然源或人为源的指纹用来辨别颗粒物来源,还对进一步研究气溶胶的光学性质、辐射效应,估算大气辐射强迫以及对冰川区反照率的影响都具有重要的意义。同时单颗粒分析所需的采样时间相对较短,很小质量的样品就可以进行分析,这对于分析冰川区受各种条件限制而获得的采样时间相对较短的大气气溶胶特征更为有利。因此,我国冰川区大气气溶胶的研究在开展整体分析法研究的基础上,进一步开展气溶胶单颗粒的特征分析尤为必要。

1.2.2 气溶胶单颗粒特征分析研究进展

随着技术的发展,多种测量技术不断应用于大气气溶胶颗粒形态、组成、表面微区特征等单颗粒分析工作中,而单颗粒特征分析法也被广泛的用于国内外大气气溶胶物理化学特征的研究中。大气气溶胶的单颗粒分析从最早的借助光学显微镜对粗颗粒进行分析逐渐发展为应用核物理技术等进行高分辨的分析研究。目前用于研究单颗粒微观形貌的手段有扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜等,用于研究单颗粒微区元素成分分析的仪器有能谱仪、波谱仪、电子微探针、激光显微质谱、质子诱导X射线荧光、核子微探针、飞行时间二次离子质谱仪等。这些方法大都利用高能粒子束(光子、电子、离子、质子等)入射颗粒物表面,收集高能粒子束和颗粒物表面原子相互作用激发的物理信号(特征X射线、二次电子、透射电子等),经过分析得出相关的高分辨率的微区形貌、成分及结构等信号,从而得到单颗粒物的形貌、粒度、结构、化学成分及矿物成分等信息(邵龙义,2005)。

扫描电镜结合X射线能谱仪法(SEM-EDX)是使用电子显微镜和能谱仪联合进行气溶胶单颗粒分析的一种手段之一,也是上述方法中较为简便快捷的单颗粒表征技术。通过这种分析方法可以获得气溶胶单颗粒的尺寸、形貌特征、元素组成、表面覆盖及其聚集状态等(Paoletti et al., 2002),并通过单颗粒的这些形态学参数可以定性地鉴别气溶胶的来源(自然源或人为源),甚至还可以分辨出单个源(Bernabe et al., 2005)。相对于透射电镜,扫描电镜还具有可以给出颗粒物表面形貌等具体特征的优点。近年来,SEM-EDX已成为国际上进行大气气溶胶研究的一种重要手段,被广泛用于研究大气气溶胶单颗粒特征,并通过对颗粒物大量统计分析(几千或几万个)得出颗粒物的源解析。

目前国内外利用SEM-EDX技术开展的大气气溶胶单颗粒特征研究主要集中 在城市地区。欧洲地区如意大利不仅使用SEM-EDX对罗马市区采集的大气气溶 胶样品进行了单颗粒特征分析,研究了其季节效应(Paoletti et al., 2003),还 在SEM-EDX分析的基础上结合XRD(X射线衍射分析)对不同天气状况下采集 的可吸入颗粒物 PM_{10} 样品中二氧化硅的特征进行了详细研究,认为罗马市区中二 氧化硅主要以晶体石英存在,该地区盛行的南风携带的源自于撒哈拉大沙漠的石 英颗粒是这些地中海欧洲国家大气中二氧化硅的主要来源(De Berardis et al., 2007)。为进一步研究非洲沙尘的影响,还使用SEM-EDX对2002年非洲沙尘暴 期间在意大利东南部Salentum半岛采集的气溶胶样品进行了颗粒粒径、形状和元 素组成等特征分析(Blanco et al., 2003)。此外, 还对意大利Istituto Nazionale di Fisica Nucleare控制的地下实验室及其附近的公路隧道中采集的PM₁₀进行了单颗 粒的特征分析以获得交通源的气溶胶颗粒的指纹性信息(Paoletti et al., 1999)。 在西班牙Canary Islands也对2002年非洲沙尘暴期间采集的TSP、PM25进行了 SEM-EDX分析,研究发现沙尘期间石英和其他硅酸盐粘土矿物颗粒较多,且主 要以圆形(风蚀)和不规则状为主。元素组成分析显示这些颗粒主要以Si、Al 颗粒为主,并含有少量Fe、K、Mg(Alastuey et al., 2005)。此外,还对西班牙 西南部的Huelva工业区和马德里市区采集的气溶胶颗粒进行了SEM-EDX分析, 以获得这些地区气溶胶颗粒的矿物学特征,并对其来源进行分析(Bernabe et al., 2005; Coz et al., 2009) .

为研究城市人类活动、工业生产交通等对大气环境的影响,Moreno et al. (2004)对2001年在英国南威尔士城市和工业园区采集的气溶胶颗粒进行了SEM-EDX分析,研究了城市及工业园区内气溶胶颗粒的矿物学特征。Jones et al. (2002)则对南威尔士一个露天煤矿及其附近地区采集的气溶胶样品进行了全面的单颗粒特征分析。Choël et al. (2007)对法国北部滨海地区进行了为期一年的气溶胶样品采集,使用SEM-EDX对气溶胶中约1万多个颗粒进行了形貌和元素的半定量分析,探讨了钢铁厂排放物对周围环境中气溶胶的影响。Kaegi and Holzer(2003)对瑞士苏黎世市区大气颗粒物进行单颗粒分析表明,高铁含量的颗粒物是交通释放物的标志。Salma et al. (2009)在匈牙利首都布达佩斯的地铁站开展了气溶胶样品的采集,并使用SEM-EDX进行了单颗粒形貌、元素组成等分析,

以进一步研究交通源排放物对城市大气环境的影响。Slezakova et al. (2008) 对在葡萄牙波尔图市采集的气溶胶样品进行单颗粒分析并同样研究了交通排放物的影响。在对城市地区、工业园区等气溶胶进行研究的同时,还需要对偏远地区如郊区、农村等本底地区进行研究以对比分析人类活动的影响程度。Vester et al. (2007) 对德国Rhein-Main地区城市背景气溶胶的组成和混合状态进行了研究。Kupiainen and Tervahattu(2004)对芬兰汉科市区道路旁采集的气溶胶样品进行了单颗粒特征分析。Niemi et al. (2004)则在芬兰Hyytiälä等地市区交通中心、偏远地区、农村等同时采集样品进行了单颗粒特征的对比分析研究。

北美洲、南美洲等地区也使用SEM-EDX技术开展了大量相关气溶胶单颗粒特征的研究,如Russell and Ruud(1973)对美国科罗拉多州丹佛市市区的大气气溶胶单颗粒进行了研究,获得了粗颗粒成分的半定量信息。Mamane and Dzubay(1988)对费城大气气溶胶样品中的燃煤飞灰和矿物颗粒进行了单颗粒特征分析。De Bock et al.(2000)对美国加利福尼亚州海岸上空采集的气溶胶用样品进行了单颗粒特征分析。美国马里兰州巴尔的摩市对室内、室外、社区等不同地点采集的气溶胶颗粒均进行了单颗粒特征分析(Conner et al.,2001)。Breed et al.(2002)对加拿大Prince George采集的PM₁₀进行了矿物学特征、化学组成、来源等分析。Morata et al.(2007)对智利圣地亚哥采集的气溶胶样品也进行了SEM-EDX单颗粒特征分析。墨西哥地区开展的相关研究较多,不仅对城市市区如San Luis Potosi市气溶胶中悬浮的重金属颗粒物等进行了SEM-EDX分析,还对较为偏远的地区如距离Colima市较远的郊区采集的气溶胶样品进行了单颗粒特征分析,并进行了源解析(Piña et al.,2000;Ramos et al.,2009)。此外还将SEM-EDX技术应用于气溶胶形成过程的研究,如墨西哥市区内碳质气溶胶的形成、老化过程等(Johnson et al.,2005;Moffet et al.,2010)。

亚洲地区使用SEM-EDX开展的气溶胶单颗粒特征研究也比较多。与欧洲地区研究非洲粉尘对城市环境等的影响较为类似,亚洲地区开展的有关亚洲粉尘影响的研究也比较多,如在日本通过对亚洲沙尘期间在京都、长崎、名古屋等采集的气溶胶颗粒进行SEM-EDX分析,认为亚洲粉尘期间这些地区气溶胶颗粒以棱角分明形状不规则的富含地壳元素Si、Al、Fe、Ca较多的矿物颗粒物为主(Okada et al., 1990; Ma et al., 2001)。除研究沙尘的影响外,还对日本部分城市如东

京、神户、Tokaimura等海滨城市市区及街道采集的TSP和PM_{2.5}等气溶胶样品中的黑碳、重金属如含Ni颗粒等进行了单颗粒特征研究以及源解析(Adachi and Tainosho 2004; Okuda et al., 2007; Fu et al., 2008)。在印度,Srivastava et al. (2009)使用SEM-EDX对德里市区的气溶胶进行了单颗粒形貌、元素组成、颗粒密度等分析,以进一步辨别城市大气中气溶胶颗粒物的具体来源,如人为发动机燃烧、工业活动或自然过程等。

我国在单颗粒分析方面也取得了大量成果,进入20世纪90年代后,使用 SEM-EDX对城市地区单颗粒的矿物学、形态学、化学成分等特征进行分析研究 的文献大量涌现,其中对北京市的研究最多。汪安璞等(1996)最早使用带X射 线的扫描电镜(SEM-EDX)对1993-1994年间在北京市三个代表不同环境状况的 采样点采集的大气气溶胶样品进行了单颗粒形貌、组成、化合物形态等特征分析。 之后Xu et al. (2001) 对1993年在北京附近香河站使用气球对气溶胶垂直剖面进 行研究的过程中采集的对流层、平流层内的5个气溶胶样品进行了单颗粒特征研 究。在北京西北城区,不仅研究了该地区采暖期大气环境中可吸入颗粒物PM10的 物理化学特征,还对春季、夏季采集的颗粒物进行了微观特征及粒度分布研究, 并将其夏季特征与清洁对照点进行了对比分析(Shi et al., 2003; 时宗波等, 2002, 2003; 邵龙义等, 2003; 李卫军等, 2004)。吕森林等(2003, 2005; Lu et al., 2006, 2007)还通过SEM-EDX技术对北京城区不同月份采集的PM10中的矿物组分 及其季节变化特征进行了研究,认为北京春季 PM_{10} 中的矿物组成种类最多,夏季 有所减少, 秋季最少; 其中粘土矿物是北京PM₁₀中含量最高的矿物, 其次为石英、 方解石、石膏、长石、白云石等; 此外还存在一定数量的复合颗粒, 颗粒表面常 有S、Cl 元素的存在。肖锐和刘咸德等(肖锐等, 2004: Liu et al., 2005) 通过 使用SEM-EDX对2000年春夏季在北京采集的5个气溶胶样品中约2500个单颗粒 进行研究分析表明,亚洲粉尘期间矿物颗粒是北京市气溶胶中最主要的颗粒物种 类: 非沙尘期间, 北京市大气气溶胶中则以矿物颗粒和含硫颗粒物为主, 其中夏 季随着污染的加重,含硫颗粒物的数目百分数增加。邵龙义等(2007)通过对2002 年在北京收集的一次特大亚洲沙尘暴样品进行了场发射扫描电镜分析,表明沙尘 暴期间采集的PM10样品中主要为粘土和石英颗粒,进一步验证了沙尘对北京市大 气的影响。此外, Norra et al. (2007)对2005年在北京采集的PM25进行了SEM-EDX 单颗粒特征分析,研究了造成北京大气污染的气溶胶颗粒及其主要来源。赵厚银等(2004)则对北京市冬季室内空气中的PM₁₀微观形貌及粒度分布进行了研究。李卫军等还对北京冬季雾天和和非雾天采集的气溶胶样品进行了单个矿物颗粒物理化学特征分析,认为雾天中颗粒物表面的硫化现象相当严重,而北京市大气中的一些含Ca的碱性矿物则对雾水酸性有一定的缓冲作用(李卫军等,2008;Li and Shao,2010)。

除北京之外,部分学者还使用SEM-EDX技术对上海、郑州、青岛等地区的 气溶胶进行了单颗粒特征分析。在上海不仅对市区冬季可吸入颗粒物的微观形貌 和粒度分布,还对上海市典型代表地区如城市中心、干净的郊区、工业区等采集 的气溶胶进行了单颗粒微观形貌及元素组成的分析(Yue et al., 2006; 李金娟等, 2006;杨书申等,2007)。在郑州对气溶胶样品中的总悬浮颗粒物和可吸入颗粒 物PM₁₀均进行了形貌、粒径等特征分析,研究了郑州市大气中单颗粒污染特征(孙 金陵等, 2001; 李凤菊等, 2008; 杨书申等, 2005)。在青岛, 刘咸德等(1994) 对市区大气气溶胶颗粒进行了扫描电镜分析,并对颗粒物来源及各种污染源进行 了辨别。张代洲等(Zhang et al., 2000, 2003)则通过SEM-EDX技术对亚洲粉尘 期间在青岛市采集的气溶胶颗粒的混合状态进行了分析,并重点对硫酸盐和硝酸 盐颗粒的混合状态也进行了研究。Oi et al. (2006) 对2002年一次特大沙尘暴前 与沙尘暴中在青岛市采集的气溶胶样品进行了单颗粒形貌、元素组成等特征的对 比研究。此外,叶汝求等(1987,1992)应用扫描电镜和聚类分析方法研究识别 了沈阳地区、广州地区大气气溶胶颗粒物的单颗粒特征。董树屏等(2001)对广 州大气气溶胶颗粒的主要类型进行了识别。周巧琴等(2002)对福州校园区和工 业园区内大气悬浮颗粒物进行了对比研究。姚子华等(2004)对河北省保定市采 集的气溶胶样品进行了大气中飘尘的SEM-EDS研究。Okada et al. (2005) 对呼和 浩特市采集的矿物粉尘气溶胶进行了元素组成和混合状态等特征研究。钟宇红等 (2008) 对吉林市采暖期和非采暖期大气气溶胶的单颗粒特征进行了对比研究。 刘田和裴宗平(2009)对山东省枣庄市的大气气溶胶进行了单颗粒分析和来源识 别。李娟等(2005)对乌鲁木齐市天山区不同季节的PM10颗粒物的形貌及来源进 行了初步探讨。肖正辉等(2007)对兰州市冬季大气PM10的微观形貌和粒度分布 进行了研究,认为冬季兰州市大气污染以燃煤污染为主。Xie et al. (2005, 2009) 使用SEM-EDX技术分别对贵阳市和太原市的大气气溶胶样品进行了单颗粒特征研究,并探讨了颗粒物的来源,对进一步研究城市地区大气污染特征及减少污染提供了科学基础。Hu et al. (2009)还对2008年冬季在西安秦始皇兵马俑藏馆内采集的气溶胶总悬浮颗粒物进行了SEM-EDX单颗粒特征分析,在辨别颗粒物来源的基础上,对源于土壤的降尘及风蚀作用对史前文物的影响进行了研究与探讨。高原等(Gao et al., 2001)还通过SEM-EDX对青岛、北京、瓦里关山的气溶胶样品进行了单颗粒特征的对比研究。李卫军等通过SEM-EDX对2007年夏季在珠江三角洲地区澳门市采集的气溶胶进行了粒径、组成、混合状态等单颗粒特征的研究(Li et al., 2010)。

在众多国内外的研究中除了对城市地区进行大量SEM-EDX单颗粒分析研究外,少量研究还对North sea(Hoornaert et al., 1996),大西洋(Anderson et al., 1996)、北太平洋(Gao et al., 2007)、西伯利亚(Van Malderen et al., 1995)、山区(Saitoh et al., 2008)、沙漠地区(Iwasaka et al., 2003; Sobanska et al., 2003; Okada and Kai, 2004)、南极(Artaxo et al., 1992; Hara et al., 2005)、北极(Saucy et al., 1987; Anderson et al., 1992; Parungo et al., 1993; Hara et al., 2003; Leck and Bigg, 2008)、冰川区雪坑及冰芯样品(e.g. Vivarelli et al., 1991; Ghermandi et al., 1999; Laluraj et al., 2009)等进行了单颗粒特征分析。其中我国冰川区的相关研究较为缺乏,仅有丛志远等(Cong et al., 2009,2010)使用SEM-EDX技术对青藏高原珠峰北坡的东绒布冰川采集的大气气溶胶和雪坑样品进行了单颗粒形貌、元素组成及来源等研究。

1.3 本研究的内容及意义

本论文选择在毗邻中亚沙尘源区的天山山脉典型冰川区开展了大气气溶胶的采集与研究。源于中亚地区的亚洲粉尘不但是全球大气中沙尘的重要来源,而且沙尘还可以从中亚地区传输到东亚、北太平洋直至格陵兰等地区,对北半球乃至全球的大气环境及气候都有着重要的影响(Gao et al., 1992; Biscaye et al., 1997; Zhang et al., 1997; Arimoto et al., 2006)。尽管目前对亚洲粉尘开展了广泛的研究,但在中亚源区的研究十分有限,高海拔地区的观测和研究基本处于空白。因此在毗邻中亚沙尘源区的高海拔天山冰川区开展大气气溶胶的研究,不

仅可以研究中亚沙尘源区环境变化和大气本底状况,还可以研究高空远距离输送的粉尘等气溶胶颗粒,对进一步理解并研究中亚地区沙尘的传输机制及其对全球气候的响应和影响具有重要意义。

天山冰川区大气气溶胶的研究还为进一步研究天山地区气-雪-冰演化过程,更好的解释冰芯记录,恢复气候和环境的历史演变等提供了必要的基础。中国科学院天山冰川观测试验站(简称天山冰川站)为研究气-雪-冰演化过程于2002年7月与美国科学家合作,在天山乌鲁木齐河源1号冰川区建立了气-雪-冰物理化学过程观测取样场,开展了气-雪-冰演化过程的长期定位观测与研究,简称为PGPI(the Program for Glacier Processes Investigation)。作为PGPI工作中的一部分,本论文主要对天山乌鲁木齐河源1号冰川采集的大气气溶胶进行了特征分析。其中由上述文献综述可知,乌鲁木齐河源1号冰川已经开展了部分大气气溶胶的研究,但是主要集中在整体分析法获得的可溶无机离子的分析研究上,气溶胶单颗粒微观形貌及元素组成等的研究至今仍较为薄弱。为此本文在已有的可溶离子分析研究的基础上,主要通过使用带X射线的扫描电镜法(SEM-EDX)对乌鲁木齐河源1号冰川采集的大气气溶胶进行了单颗粒特征分析,以获得单颗粒物的微观形貌、化学组成、形状及其尺寸等特征,在研究其季节变化特征、解析不同颗粒物来源的同时,为进一步研究冰川区气溶胶的辐射效应,估算大气辐射强迫以及气溶胶颗粒对冰川区反照率的影响等提供基础数据。

此外,位于乌鲁木齐河源1号冰川东北方直线距离约105 km处的乌鲁木齐市对该冰川区的影响问题也是多年来该地区研究中具有争议性的一个问题。为研究附近乌鲁木齐市对天山冰川区的影响,以及天山山脉不同冰川区的大气环境,在对乌鲁木齐河源1号冰川进行大气气溶胶样品采集与研究的同时,本文还选择了同样位于乌鲁木齐市附近与乌鲁木齐河源1号冰川地理位置不同的另一典型冰川区博格达扇形分流冰川区开展了大气气溶胶的采集。在对两冰川区气溶胶样品进行离子色谱法分析可溶无机离子的基础上,还使用带X射线能谱的发射扫描电镜及场发射扫描电镜分别对两冰川区气溶胶的其单颗粒特征进行了详细研究,以探讨天山地区大气气溶胶的空间变化特征,以及人类污染对天山冰川区大气环境的影响状况。

综上,本论文在对天山不同典型冰川区开展大气气溶胶样品采集的基础上,

不仅对其进行了可溶离子组成的分析,重点还使用单颗粒特征分析手段对其单颗粒形貌、尺寸、元素组成等特征及其来源等进行了研究,旨在了解位于中亚沙尘源区的冰川区高空远距离传输的大气气溶胶特征及大气环境状况,为研究其传输过程以及在气-雪-冰之间的演化过程,合理解释该地区冰芯记录提供依据,并为进一步研究冰川区气溶胶的辐射效应,估算大气辐射强迫以及气溶胶颗粒对冰川区反照率的影响等提供基础数据。

第二章 研究区概况

本文主要在天山山脉的高海拔冰川区开展了大气气溶胶样品的采集与研究, 其中选择的两个典型冰川区分别为位于天山山脉东段乌鲁木齐河流域的乌鲁木 齐河源1号冰川和博格达峰地区的博格达扇形分流冰川,有关研究区的概况具体 如下文所述。

2.1 天山地区概况

天山山脉是亚洲中部最大的山脉,西起乌兹别克斯坦的克孜尔库姆沙漠以东,经哈萨克斯坦和吉尔吉斯斯坦进入我国新疆境内,渐失于哈密市以东的戈壁中。东西长度超过 2500 km,南北宽度一般为 250~350 km。我国境内的天山(通常称为东天山)横亘新疆维吾尔自治区全境,西起中国与吉尔吉斯斯坦边界,东至哈密市以东的星星峡戈壁,东西绵延 1700 km,占天山山系总长度的 2/3 以上(胡汝骥,2004)。

天山山势雄伟壮观,山地的平均海拔高度 4000 m,将新疆分成南北两半,南面为塔里木盆,北面为准葛尔盆地。两盆地内有新疆的两大沙漠塔克拉玛干沙漠和古尔班通古特沙漠。除此之外,天山山脉东望新疆、甘肃西部的沙地,以及蒙古沙漠和戈壁高原,西靠萨雷一伊施科特劳等中亚地区的沙漠,南边亦有库姆塔格沙漠、柴达木盆地。天山山脉四周几乎均被广袤的沙漠、戈壁环绕,整体位于中亚粉尘的源区。因此通常将现代天山看作为荒漠地面上的一个山地自然综合体。此外,位于欧亚大陆腹地的天山山脉南有青藏高原,西有帕米尔高原,北有阿尔泰山,东有准格尔界山,这种复杂的地理环境特征对天山地区的环流、气候起着决定性的作用。

天山山脉地处西风气候带,在天山上空大约 4000 m 以上,盛行西北风。而由于受青藏高原和帕米尔高原的影响,大约在 4000 m 以下,西风气流会被高原分成南北两支,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,其中影响天山地区的主要是北支气流。这种复杂的低层大气环流结合四周大面积的沙漠和戈壁环境为天山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环境的特点之一。强沙尘暴主要发生在每年的

3-5 月份,尤其是 4 月份。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"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。在近地表,山脉与沙漠盆地结合的独特地理格局使地表气流进一步复杂化,由于热力作用的差异使得山坡与盆地之间形成局部的山谷风环流系统(李江风,1991)。

天山地区海拔 2000 m 以上地带气温逐减量与海拔高度呈直线关系,海拔高度每升高 1000 m,气温降低 7 ℃。天山地区最冷月普遍出现在 1 月份,山地的大部分地区平均气温低于-10℃,高山带低于-15℃,内天山的山间盆地和冰川带,月平均气温低于-20℃。此外,在山地与盆地组合而成的地貌单元中,受沙漠盆地下垫面的影响,天山地区还会形成一定厚度的逆温层。以准噶尔盆地和塔里木盆地为例:冬季由于下垫面的冷却作用,或冷空气从高山下滑和冷空气入侵停滞作用,在盆地形成"冷湖",致使山地形成逆温,其厚度、高度和强度随地方和时间变化而有所差异。通常北疆天山北坡在 10 月份可达海拔 2500 m 以上,南疆天山南坡略高。夏季则因山地接受太阳辐射量多,增热快,盆地热量不易扩散,形成"热锅"效应,使盆地温度比山地温度明显增大,再加以沙漠吸热快,形成不稳定的层结,当冷空气入侵时,受热烈作用,多产生对流性天气(李江风,1991)。

天山地区的水汽来源主要有两个:一是大西洋水汽,在高空盛行的西风气流携带下,由西向东输入,输送过程中在哈萨克斯坦等地境内受阻较少,中途又得到地中海、里海、黑海、咸海等海域和湖泊的水汽补充。当有强冷空气入侵时,部分可翻越帕米尔高原进入天山以南地区,造成天山以南地区的降水天气;二是来自北冰洋的水汽,经乌拉尔山南部或西西伯利亚进入天山地区,当冷空气势力较强时可翻越天山,在气流爬山抬升过程中水汽凝结而产生大量降水,同时也伴以大风降温。天山地区降水量的分布随海拔高度的升高而增加。以天山北坡为例,山前半荒漠草原带降水量为 200-300 mm,中山草原带是 300-450 mm,中山森林带 450-600 mm,高山草甸草原 500-700 mm,现代冰川区及附近为 700-800 mm。按温度可将天山地区分成三个液、固态降水区。第一个降水区是山地的山前地带,这里年平均降水量的 85% 以液态形式出现;第二个区是中山带,液态和固态降水分别占 70-75%和 30-25%。第三个降水区是高山带,主要为固态降水(胡汝骥,2004)。

有利的地理位置、巨大的高度、独特的山地走势以及山区丰富的降水量,使天山地区冰川发育众多。整个天山山系有现代冰川 15953 条,冰川面积 15416 km²,冰储量 1048 km³,是世界上山地冰川数量和规模较大的山系之一。其中根据 20 世纪 60 年代末和 70 年代初航测图并以 1959 年和 1964 年航空像片核对,我国境内的天山共发育有冰川 9081 条,冰川面积 9236 km²,冰储量 1012 km³,分别占整个天山冰川总条数、面积和冰储量的 57%、59.9%和 96.5%,是天山山脉冰川的主要发育地区(刘潮海等,1998;施雅风,2000)。本文的研究区分别位于天山山脉东段两个不同流域的典型冰川区:乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川,其地理位置如图 2.1 所示。

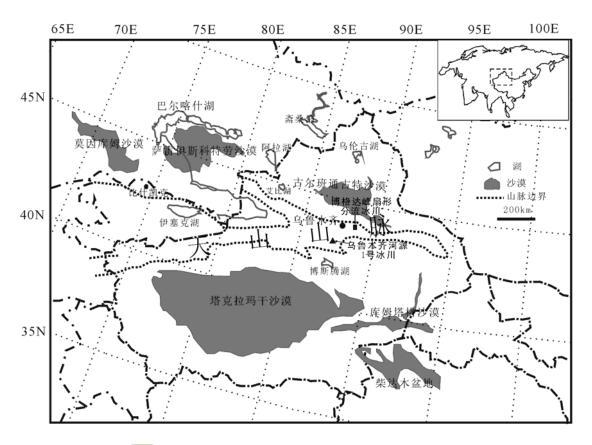


图 2.1 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川的地理位置及其周边环境

Figure 2.1 Locations of the two sampling sites in the eastern Tianshan Mountains: Ürümqi Glacier

No.1 and Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier of Mt. Bogda

2.2 乌鲁木齐河源1号冰川概况

天山乌鲁木齐河源 1 号冰川位于我国境内天山中部喀拉乌成山北坡乌鲁木

齐河(大西沟)河源上游,是乌鲁木齐河的正源头。乌鲁木齐河源于天格尔II峰,由多条冰川融水汇集成其源头,流向北东北,出山口后至乌拉泊折向正北,穿过乌鲁木齐市区,至米泉县西北消失,全长214.3 m。整个乌鲁木齐河流域位于东经86°45′-87°56′,北纬43°00′-44°07′之间,西接头屯河流域,东为板房沟流域,流域总面积4684 km²。在山区(西白杨沟口上)流域面积1070 km²,流域平均海拔3000多米,英雄桥以上流域面积924 km²,平均海拔3083 m,跃进桥以上流域面积310 km²,平均海拔3483 m。流域内山势高、坡度陡、垂直地带性明显,3600 m以上为高山寒冻带,冰川分布广泛,以下依次为亚高山带、中山和低山丘陵带,代表性植物群落为雪岭云杉针叶林和草原植被(李江风等,2006)。

乌鲁木齐河流域属于典型的大陆型气候,而流域山区的地理特点又使其具有独特的气候特征:气温季节变化相似、年变幅小,降水年内分配极不均匀,平均相对湿度呈反向季节变化;在海拔2400m以下,气温递减率随海拔上升而减小,2400m以上则反之;每年11月至来年3月在海拔1000-2400m处有逆温层形成;山区降水量大致在海拔1900m和3500m左右处有两个较大降水带;水汽压随海拔升高而降低,相对湿度除个别高度带外,均随海拔上升而减小(张寅生,1994)。

乌鲁木齐河流域发育有 150 条冰川,面积 46 km²,冰储量 1.54 km³,其中干流大西沟英雄桥以上的冰川面积为 35.7 km²,冰川覆盖率约为 4.2%,以悬冰川和冰斗冰川为其主要类型,个体冰川面积仅 0.31 km² (王文彬,2009)。乌鲁木齐河源 1 号冰川是大西沟源头区最大的冰川。该冰川为一典型山谷-冰斗冰川,朝向东北,由东、西两支组成(图 2.2 所示),面积分别为 1.101 km²和 0.607 km²。乌鲁木齐河源 1 号冰川是我国冰川观测资料连续性最好,历史最长的一条冰川,被世界冰川监测机构(WGMS)选为中亚内陆冰川的代表。以天山冰川站为依托,对乌鲁木齐河源 1 号冰川的观测研究已经有近 50 年的历史。从 1958 年至今,50 多年的观测发现该冰川处于持续退缩状态,1992 年以来冰川处于加速消融状态,1993 年冰川分裂为东、西两支。目前该冰川长 2.41 km,最高点 4467 m,冰舌末端海拔 3734 m,零平衡线近 30 年来平均为 4055 m。

乌鲁木齐河源 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。此外,5-9 月份也是全年降水频次最高的时期(王德辉和张丕远,1985;杨大庆等,

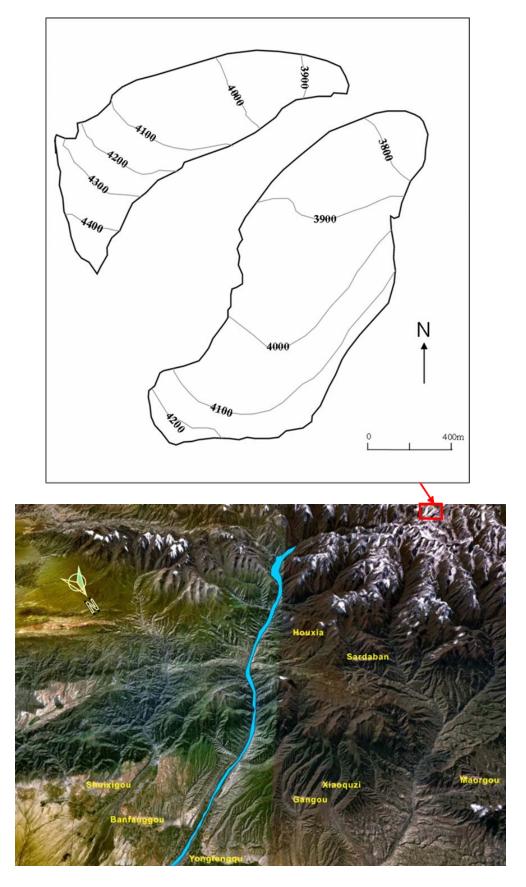


图 2.2 乌鲁木齐河流域及乌鲁木齐河源 1 号冰川示意图

Fig. 2.2 Location maps of the Urumqi River Valley and the Ürümqi Glacier No. 1

1992a; 张寅生,1994)。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,形成乌鲁木齐河源 1 号冰川极具特色的物理及化学演化特征。乌鲁木齐河源 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,随着海拔高度的升高,降水量有明显的增大(杨大庆等,1992a; 康兴成等,2000;)。杨大庆等(1988,1992b)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 mm/100 m,由此计算出的 1 号冰川东支海拔 4050 m 处(粒雪盆)的多年平均降水量约为 645.8 mm 水当量。

20世纪 50 年代起,乌鲁木齐河源 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,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。气温的升高给乌鲁木齐河源 1 号冰川带来深刻的变化,1958-2003 年 45 年间,乌鲁木齐河源 1 号冰川年平均物质平衡量为-222.0mm,累积物质平衡量达到-9991.5 mm,亦即这期间冰川厚度减薄了 11 m多,累计亏损量达 1838×104 m³。乌鲁木齐河源 1 号冰川面积在 1962-2000 年的 38 年间减少了0.22 km²,为 11%,并呈加速减小趋势。1962 年至今,乌鲁木齐河源 1 号冰川东支末端共退缩 175.2 m,西支共退缩 197.6 m,冰川表面运动速度减缓。物质积消零平衡线由 1959 年的 4060 m上升到 2004 年的 4140 m,升高了 80 m。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)。

2.3 博格达扇形分流冰川概况 🣁

博格达扇形分流冰川,曾先后被命名为格鲁姆·格尔日马依洛冰川、峰前雪场冰川、围谷冰川等,是一条发源于博格达山北坡、冰舌呈扇形展开流向南北坡两个流域的形态比较特别的大冰川(任贾文,1983;伍光和等,1983a)。其所在的博格达山脉是中国天山的重要组成部分之一,位于北纬43°10′-44°5′和东经87°40′-91°35′之间,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20000 km²(伍光和等,1983b)。博格达山最高的博格达峰海拔达5445 m,距主峰不到3 km的范围内还有5287 m和5213 m两座山峰,构成所谓的"三个山"。整个博格达山的垂直地貌带,北坡发育相对齐全,从上而下梯级地貌非常明显。海

拔高度5445-3500 m,为极高山冰雪作用带,雪线海拔高度3860 m左右,高出雪线还有1600 m,冷储条件较好,因此冰川与永久积雪的面积较大,在北天山居第二位。这里广泛分布冰川刻蚀地貌,角峰、刀脊到处可见,寒冻风化作用造成的岩屑坡、石河众多。海拔3500 m左右现代冰川的终碛、侧碛保存较好。海拔3500-2800 m为高山、亚高山带,河谷中普遍堆积着第四纪冰积物,冰川侵蚀而成的古冰斗、悬谷、U型谷非常典型,四工河、三工河一带触目可见,冰缘地貌普遍发育。海拔高度2800-1800 m为上古生界构成的中山带,著名的天池风景区即分布在这一高度内。这一高度带是最大降水分布带,流水作用异常强烈,坡面破坏严重,沟壑纵横。在博格达山北坡海拔1800 m左右普遍存在着古冰碛垄,四工河海拔1860 m以上的"驴尾巴梁"(冰碛)即为证明;海拔1800 m以下,即低山丘陵带(胡汝骥,2004)。

博格达山两侧盆地冬季受强大的蒙古冷高压控制,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性气候特征。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。博格达峰南北坡年平均零度等温线所在海拔高度分别为2800 m和2500 m。北坡7月零度等温线所在海拔高度为3870 m,此高度的年平均气温约为-9 ℃。博格达山脉南北坡的降水量明显不同,山脉的屏障作用使西北和偏西气流把主要水分降落在北坡,南坡则成为雨影区,所以南北两麓降水量差别最为悬殊。南麓降水量只及北麓的十分之一至六分之一。在主山脊线附近,尤其是博格达峰地区,由于山脉走向和西风急流方向大体一致,南北两侧均可致雨,差别缩小到最大限度,降水量已非常接近。由天池年平均降水量549.5 mm,3600 m以上全年降水皆呈固态等推算,博格达峰地区高山带降水量较多,以固态为主,加之气温较低,有利于冰川发育(伍光和等,1983b)。

博格达峰地区包括博格达峰北坡白杨河、甘河子、三工河、四工河及南坡古班博格达河、黑沟和阿克苏河流域,即东经88°12′-88°29′, 北纬43°44′-43°53′之间, 东西长23 km, 南北宽18 km, 总面积414 km²。博格达峰地区是东天山最大的冰川作用中心, 也是现代泥石流最活跃的地区之一(王银生和仇家琪, 1983; 邓养鑫, 1983)。博格达峰周围高耸的地势为冰川发育提供了较为优越的空间条件。峰顶与雪线之间高差数百米至千余米的地带,成为冰川积累区。山体孤立有利于携带水汽的气流径直侵入,山势陡峭使雪崩频繁,成为冰川主要补给来源之

一,也是造成冰川泥石流的一个主要原因。1981年的冰川编目显示,博格达峰地区冰川分布比较集中,该区冰川是下游乌鲁木齐市和吐鲁番盆地主要的水资源。其中直接发源于博格达峰的白杨河、四工河、古班博格达河及黑沟流域的冰川69条,面积67.28 km²,占66.3%。博格达峰地区冰川分布虽然比较集中,但相对规模不大。博格达峰地区冰川形态类型主要以悬冰川为主,其次为冰斗冰川和冰斗-悬冰川,冰斗-山谷冰川和山谷冰川居于更次要地位。该区最大的冰川即位于四工河和古班博格达河上游分水岭地区的博格达扇形分流冰川,其中四工河5号冰川和古班博格达河11号冰川是它分属于不同流域的两个部分(王银生和仇家琪,1983)。

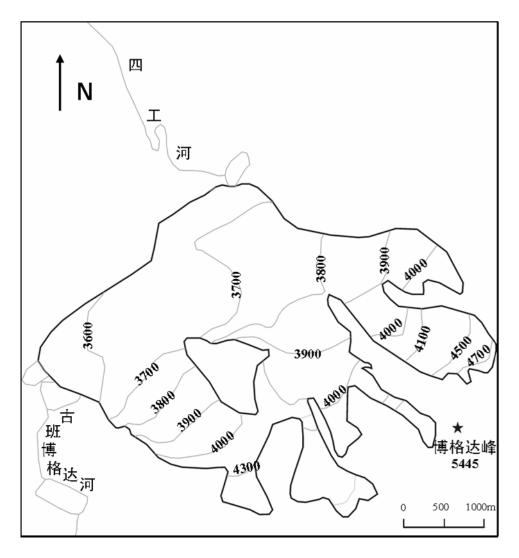


图 2.3 博格达扇形分流冰川示意图

Fig. 2.3 Map of Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier

博格达扇形分流冰川直接发源于博格达峰,冰川长为4.2 km,面积为10.94 km²,其中消融区面积为3.42 km²,约占总面积的31.3%。其上限接近博格达峰顶(海拔5445 m)并占据了峰体北坡,其西北侧是十分发育的雪崩区,也是该冰川的主要积累地带。其中积累区上部以数十条大小不同的雪崩槽直达峰顶或山脊,积累区中部是连续的雪崩雪锥,雪崩锥高度超过100 m,最大年积累厚度估计可达5-10 m。该区夏季平均气温为-1到-2 ℃,粒雪线高度大约在海拔3800-3900 m(王银生和仇家琪,1983;谢自楚等,1983;张文敬和谢自楚,1983)。

博格达扇形分流冰川的下部形成4条冰流汇集在博格达峰主峰体之下,并呈扇状展开,其末端分别流入北坡四工河和南坡古班博格达河(如图2.3所示)。自东向西第一和第二冰流融水注入四工河,第三和第四冰流则转向西南,融水注入古班博格达河,冰川末端高程在四工河为3615 m,在古班博格达河为3535 m,前缘均有终碛湖和冰蚀湖发育。博格达扇形分流冰川的发育,与特殊地形条件下频繁的吹雪和雪崩冰崩有很大关系。除第一冰流为粒雪盆补给外,其余均为雪崩补给;其中第二冰流4000 m处各主要雪崩锥的中上部位,年积累厚度可达十多米。在三条冰流的汇合线中有中碛发育,末端有零星表碛分布,覆盖了总面积的2%。博格达扇形分流冰川的融水径流在冰舌末端首先汇入冰湖中,其中东端的冰湖面积约5-6 m²,冰川末端冰崖受到湖水的融蚀,经常发生崩塌,促进冰川消融(康尔泗,1983)。2009年对博格达峰地区的考察结果表明,该区冰川消融强烈,冰川面积和长度与1962年的资料相比,发生了显著退缩,冰川末端出现大量冰川湖泊。其中扇状分流冰川在1962-2006年间,面积分别缩小了71%,末端平均退缩速率分别为87 m/a(李忠勤等,2010)。

第三章 气溶胶样品的采集

根据第一章引言部分可知,气溶胶样品的研究主要集中在气溶胶粒子,即悬浮在大气中的固体和(或)液体微粒。由于在适当的时间里,重力并不足以将这些可吸入性粒子及其他气溶胶粒子等微粒从空气样品中分离出来,因此通常应用惯性、热力和静电引力加速粒子的沉积,或使用有效的过滤系统等来进行气溶胶的采集与测量,从而进行粒子数量或浓度等的估算(Spurny, 1993, 1998, 2006)。由此而衍生出的气溶胶样品的采集技术有很多种,如惯性分离、重力沉降、离心分离、热沉降及过滤技术等。其中过滤采样技术由于其灵活、简易和经济,而成为应用最广泛的气溶胶采样技术,尤其是针对冰川区的气溶胶采集。本文在天山山脉东段两个不同流域的典型冰川区开展的大气气溶胶样品的采集即使用的过滤采样技术,其核心为收集,将气溶胶粒子从气相中收集到多孔介质或滤膜上。这样在空气中处于分散状态的气溶胶在过滤后就处于集中状态,使其便于储藏、运输并为样品的重量分析、微观分析、微量化学分析及其他分析等提供了前提条件(Lee and Mukund, 2006)。本章主要对天山典型冰川区大气气溶胶样品的采集过程及中间遇到的各种问题进行了详细的阐述,其中包括采样点选择、采样时间、采样仪器及滤膜选择、采样过程以及污染防治等。

3.1 采样点及采样时间

在进行气溶胶样品的采集时,选择采样点的最重要原则就是使样品能代表研究地区大气的一般平均状态。因此需要了解研究地点的气象条件、大气状态及其周边污染源的空间分布与排放等信息。一般来说,采样点应处于开阔地带,附近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污染物排放之中。本文中气溶胶样品的采样点位于天山山脉的高海拔冰川区,很大程度上反映了研究区域对流层中上部大气的整体平均状态。此外,由第二章图 2.1 可以看出新疆维吾尔自治区首府乌鲁木齐市距离两冰川区距离较近,其中乌鲁木齐河源 1 号冰川位于乌鲁木齐市西南方向直线距离约 105 km 处,博格达扇形分流冰川则位于其东边直线距离约 60 km 处,为研究乌鲁木齐市人为污染对附近冰川区的影响这一比较有争议的问题提供了便利条件。



图 3.1 乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶样品的采样点

Figure 3.1 Photo of the aerosol sampling site over Ürümqi Glacier No. 1

乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶样品的采样点(86°49′ E,43°06′ N)位于冰川东支积累区海拔 4130 m 的湿雪带内(如图 3.1 所示)。该位置为粒雪盆后壁,坡向朝北,属于冰川上日照时间最短的区域,尤其在冬季,完全无直接的日照,而且风大寒冷,与许多高纬度极地的气候条件相似。根据大西沟气象资料并进行降水量和温度的修订,得到该处多年平均气温为-10.4℃,多年平均降水量为 663.4 mm(张坤,2008)。此外该处雪层剖面较为稳定且结构完整,为研究气-雪-冰演化过程更好的解释冰芯记录提供了良好的地理位置。为此,天山冰川站将此处作为天山乌鲁木齐河源 1 号冰川气-雪-冰过程研究(PGPI)野外观测取样的定位场,不仅开展了长期的大气气溶胶样品的定期采集与观测外,还开展了对应的表层雪、雪坑等雪冰样品的采集与观测,为进一步研究气雪-冰的演化过程提供了良好的基础与大量的实测资料。其中乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶样品的采集从 2002 年 7 月至今,已连续取得 300 多个气溶胶样品,采样频率为每周一次。作为该过程研究的一部分,本文的研究重点集中在该区大气气溶胶样品的特征分析上,主要选取了 2007 年 1-12 月一年内采集的

38个气溶胶样品和2009年7-8月份采集的8个气溶胶样品进行了特征分析与研究。



图 3.2 博格达扇形分流冰川气溶胶样品的采样点

Figure 3.2 Photo of the aerosol sampling site over Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier

博格达扇形分流冰川大气气溶胶样品的采样点(43°48′N,88°16′E)位于其在古班博格达河处冰川末端的终碛垅上,海拔3546 m。由第二章研究区概况可知,博格达扇形分流冰川面积较大,地形较为复杂,其中积累区为十分发育的雪崩地区有频繁的雪崩发生。因此,考虑到野外安全及当时的考察条件,本研究在博格达扇形分流冰川进行大气气溶胶的采集时,选择了位于古班博格达河处冰川末端的终碛垅上,以便于采样仪器等装置的运输安装等。由于道路险阻,有关博格达峰地区的考察研究较为缺乏,文献报道记录的研究仅有两次:第一次为早在1981年中日联合考察队组织的对该区冰川的考察,其中Watanabe et al.(1983)对该地区新雪、雪盖、冰川冰、污化层及表面融水等样品进行了可溶离子的简单分析;第二次为1989年Wake et al.(1992)在此处采集的雪坑样品,其中也仅进行了可溶离子的分析,将结果和其他中亚冰川区进行了对比。至2009年7-8月份之前该区从未开展过大气气溶胶样品的采集与分析,有关此处大气状况及大气环境的直

接研究一直为空白。为此,在2009年7-8月份考察期间,我们在该处开展了大气气溶胶样品的密集采样工作,从2009年7月23日开始至8月4日结束,虽然采集的样品仅有10个,但是为近几十年来首次获得的该地区的大气气溶胶样品,为填补该区大气环境研究的空白提供了条件。

3.2 采样仪器

由本章开始部分可知,气溶胶的采集技术有很多种,根据采集原理的不同,分别对应有不同的采样器,但是无论哪种气溶胶采样器其基本部件都是抽气泵、气流入口、收集器(一个或多个)和气流出口,其中收集器的原理决定了采样器的类型。常用的气溶胶采样器有两类,一类是利用惯性分离收集技术的冲击式采样器,一类是利用过滤收集原理的滤器采样器。此外,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。本文气溶胶样品的采集使用的为过滤采样技术,对应的采样仪器为滤器采样器。

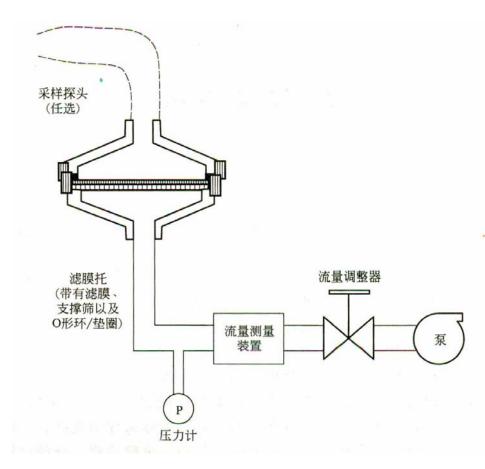


图 3.3 气溶胶过滤采样系统示意图 (摘自 Lee and Mukund, 2006)

Figure 3.3 Sketch map of the aerosol filtration sampling system (Lee and Mukund, 2006)

滤器采样器一般是用一个过滤装置把进入采样器的各种尺度的气溶胶粒子全部收集起来,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。图 3.3 为 Lee and Mukund(2006)给出的气溶胶过滤采样系统的示意图,可以看出,过滤采样系统必备的部件分别有:采样探头、滤膜托、流量测量装置、流量控制装置、泵等。一般情况下,携带气溶胶的气体通过采样探头进入带有特定介质的滤膜托中,通过滤膜,然后进入可以改变流量的流量测量装置(如转子流量计或质量流量计等),然后进入与空气移动装置或泵连接的流量控制装置(如孔或阀门),其中根据滤膜托的特性、通过滤膜的空气速度及其他因素可以确定气溶胶与气流的分离程度(Lee and Mukund,2006)。本文进行大气气溶胶样品采集时使用的滤器采样器为美国 New Hampshire 大学设计生产的小流量滤器采样器。该采样器由采样头、12V的直流抽气泵、体积流量计等组成,进行采样时通常使用太阳能电池板或蓄电池作为驱动装置,具体采样时各部件的连接如图 3.4 所示。

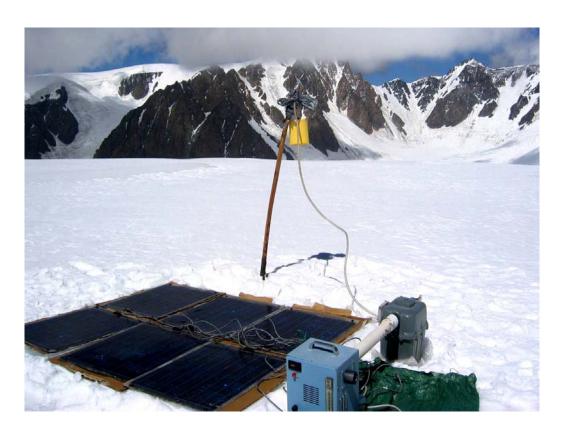


图 3.4 天山冰川区大气气溶胶样品采集时各采样装置的连接图

图 3.4 Photo of the aerosol sampling equipments over the glacier sites of Tianshan Mountians

其中采样头中的滤膜托为带有聚四氟乙烯垫圈的 47 mm 的盒式滤膜托(GEL)。 采样体积用在线体积流量计测量,并根据采样点地区收集的相关气象数据(主要为大气压和气温),计算流经滤膜的空气的标准体积(标准状态,1 大气压,0 \mathbb{C}),计算公式如下:

$$V_{ar{k}} = rac{P_{lpha}V_{lpha}}{T_{lpha}} * rac{T_{ar{k}}}{P_{ar{k}}}$$

其中使用的实际气压和温度值为采样期间的平均气压及平均气温值。

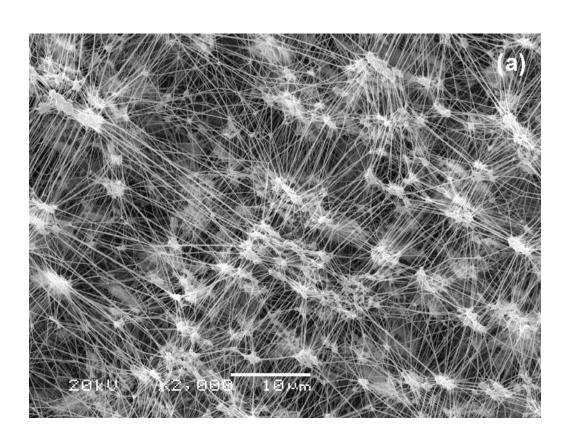
3.3 采样滤膜的选择

过滤采集技术中滤器收集器最为关键的部分为滤膜,在选择滤膜介质时,需要考虑多种因素,如粒子收集效率、特定气流下通过滤膜的压力降、与所用分析方法的兼容性和花费限制等。此外,还需要考虑不同滤膜其空白背景效应所引起的干扰,以及采样过程中及采样后,滤膜上化学转化产生的误差影响。其中研究技术如分析方法的特征和要求等极大地影响着滤膜的选择(Lee and Mukund, 2006)。

用于气溶胶采样的滤膜有很多种,根据其特征结构可以分为纤维滤膜、多孔滤膜、直通孔滤膜、粒子床滤膜等。进行微量化学分析时,通常使用纤维滤膜、玻璃、聚四氟乙烯包裹的玻璃纤维及石英纤维等采集气溶胶样品,因为它们的压力降低,可以实现高流量采样。其中玻璃纤维、聚四氟乙烯包裹的玻璃纤维滤膜虽然对离子的收集效率高,但采样后必须使用酸沥滤以还原或萃取气溶胶,且玻璃纤维膜的微碱性可导致硫酸盐、硝酸盐的转化,从而产生误差质量。石英纤维滤膜具有低蒸气吸附性和低背景/空白元素浓度,在高温下灼烧,石英纤维滤膜的有机浓度空白值可降至很低,因此除可用于离子色谱分析外,还通常用于有机碳和元素碳的分析。聚四氟乙烯滤膜具有化学物质背景浓度低及化学惰性等优点,因此采样时的矫作硫酸盐影响较小。但是,聚四氟乙烯滤膜和石英滤膜的惰性会导致铵氮化合物和硝酸在滤膜上挥发以及与酸性物质发生反应而造成损失。聚碳酸酯膜以其表面均匀平整光滑、不吸湿、低背景/空白浓度、接近于完全表面收集、半透明表面等优点通常用于表面分析技术,如可以获得气溶胶粒度、形态和成分等信息的光学显微镜或电子显微镜分析等微观

分析。直通孔滤膜是一种聚碳酸酯膜,膜上面是孔隙大小一致的直通孔,由于其第一个生产商为 Nuclepore 公司,也被称为核孔膜,因其生产过程是用中子轰击聚碳酸酯膜,然后通过蚀刻形成同样大小的孔,也称为径迹蚀刻膜。由于进行滤膜选择时既要满足过滤分析技术的要求,又要将干扰和矫作影响降到最低,因此通常采用避重就轻的方法选择一种合适的滤膜介质以满足大多数技术的要求(Lee and Mukund,2006)。目前应用最广泛的采样介质/滤膜是聚四氟乙烯(即特氟隆,Teflon)、石英纤维、特氟隆包裹的石英纤维或玻璃纤维以及聚碳酸酯膜等(Solomon et al., 2006)。

综合多种考虑因素后,本文在进行天山冰川区大气气溶胶的采集与研究中使用了两种常用的滤膜介质,分别为特氟隆(聚四氟乙烯)滤膜和聚碳酸酯膜。图 3.5 列出了这两种空白膜的扫描电镜图片。其中在两个冰川区进行气溶胶样品的采集时均使用的为背景浓度较低的 Zefluor™ Teflon 滤膜(孔径 2.0 μm,直径 47 mm,Gelman Sciences)。2007 年在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区采集的气溶胶样品不仅通过此 Teflon 滤膜进行了可溶离子的分析,还进行了单颗粒形貌、元素组成等分析。2009 年在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区和博格达扇形分流冰川区进行气溶胶样品采集时仍使用的为此 Teflon 滤膜,并通过此滤膜进行



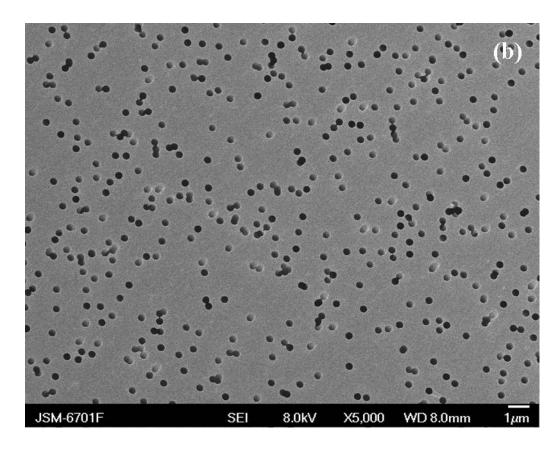


图 3.5 空白滤膜的扫描电镜图片: (a) 特氟隆滤膜; (b) 聚碳酸酯膜

Figure 3.5 Scanning Electron Microscope (SEM) images of the blank filters: (a) Teflon filter; (b) Nuclepore membrane filter

了可溶离子的分析。之后为便于快速的进行单颗粒特征分析,使用聚碳酸酯 Nuclepore 径迹蚀刻膜(孔径 0.4 μm, 直径 47 mm, Whatman, U.K.), 对 2009 年分析过可溶离子后的两冰川气溶胶样品进行了过滤转移。由图 3.5 可以看出,相比于特氟隆滤膜聚碳酸酯膜平整光滑的表面更利于进行单颗粒微观形貌、元素组成等特征的分析。

3.4 采样过程

在采样位置、采样仪器及采样滤膜选择合适的基础上,开展了大气气溶胶样品的采集工作,具体采集过程可简述为:首先将采样装置运输至采样位置,然后将采样设备中的各部件如太阳能板或蓄电池,抽气泵、流量计等进行连接调试,然后将事先装好采样滤膜的采样头接入,打开抽气泵,设置合适的流量进行气溶胶样品的采集。本文在天山乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流

冰川两地开展的大气气溶胶样品的采集工作均在没有降水和浓雾的情况下完 成。其中在乌鲁木齐河源1号冰川进行气溶胶样品采集时,采样滤膜先在天山 冰川站净化实验室的超净工作台上用不锈钢镊子装入采样头,之后将采样头装 入干净的一次性样品袋内带至野外。在博格达扇形分流冰川野外考察期间在进 行采样时, 选择野外静风区或风小的地方用不锈钢镊子将滤膜迅速装入采样头, 之后带至采样点进行安装。采样时采样滤膜离雪面或地面 1.5 m面朝下。气溶胶 采样过程中的流速控制是最重要的一环。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。本文 在两地采样时的平均流速控制在与孙俊英等(1998)早期在乌鲁木齐河源1号 冰川进行采样时相同的状态,即均控制在 1.27 m³/h (标准状态, 1 大气压, 0 ℃),线流速为 20.4 cm/s。这个流速使得Teflon滤膜对粒径大于 0.035 μm的粒子 的收集效率大于 97 % (Liu et al., 1984)。气溶胶样品采集时长为 3-12 h不等, 主要取决于天气状况,在降雨/雪和浓雾天气下不采集样品。采样结束后,将采 样头装入干净的样品袋内。其中在乌鲁木齐河源1号冰川进行的气溶胶样品采 集中,将采样头运回天山冰川站后,在超净工作台上将滤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 样品瓶装入干净的样品袋中,分析前低温避光保存。在野外考察中,则同采样 前装膜一样,选择合适的地点,将滤膜取出,之后按上述规定放置保存。

为保证样品不受污染,在装卸滤膜、取样过程中,采样操作人员均穿戴有一次性塑料手套及一次性口罩,且所有的样品瓶、取样工具以及可能接触到样品的 东西在采样前后均用色谱纯乙醇及去离子水清洗干净,在超净工作台上或野外自 然晾干后装入清洁的塑料袋中以备下次使用。

3.5 采样期间气象数据的收集

采样期间除使用美国 Davis 公司出产的 Vantage Pro2 Plus 自动气象站获得气象数据外,还收集了乌鲁木齐河源 1 号冰川区附近大西沟气象站,博格达扇形分流冰川附近的阜康气象站以及美国国家环境预报中心/美国大气研究中心NCEP/NCAR 气象数据库的再分析数据。

第四章 气溶胶样品的实验室分析

气溶胶样品的实验室分析主要为质量分析和物理化学特征分析。由于不同来源的气溶胶颗粒的物理化学性质有着明显的差异,且不同的物理化学特性对气候及环境的影响有着不同的作用,因此,在采集到气溶胶样品的基础上,通常通过各种分析方法来获得气溶胶样品的物理化学特征,为进一步研究其来源及其对气候环境的影响提供必要的信息。常见的分析方法大致可以分为两类:一类为整体分析法,如离子色谱法分析气溶胶样品的可溶性阴阳离子,气相色谱-质谱联用法及液相色谱法等分析气溶胶样品的有机成分,仪器中子活化分析法及电感耦合等离子体质谱法等分析气溶胶样品的元素组成等;另一类为单颗粒分析法,如使用光学显微镜、电子显微电镜等结合能谱仪、电子探针等分析气溶胶颗粒的单粒子形态学特征及其化学组成特征等。本论文主要使用扫描电子显微镜结合能谱仪的单颗粒分析法对天山乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川大气气溶胶样品的单颗粒形态及元素组成等特征进行了分析。此外,还使用离子色谱法对2009 年 7-8 月份分别在两地采集的气溶胶样品进行了可溶无机离子的分析。为此,本章主要对离子色谱分析可溶无机离子法及扫描电子显微镜结合能谱仪的单颗粒分析法的原理及其分析过程等进行了详细描述。

4.1 可溶无机离子的分析

离子组分是大气气溶胶颗粒中的重要组分,根据气溶胶的离子成分可以确定源对受体的贡献率等信息(e.g. Chow et al., 1992; Watson et al., 1994; Tolocka et al., 2001; EPA, 2001)。离子色谱是一种广泛使用的离子组分分析技术,可以快速测定水溶液中阴阳离子的浓度,其中不仅可以测定简单离子如氯离子、钾离子和钠离子等的浓度,其他如硫酸根、硝酸根和有机酸根等多原子离子的浓度也都可以通过离子色谱获得。由于离子色谱具有选择性强、测定范围广、灵敏度高等优点,不仅被广泛用于降水、雪冰、冰芯等样品中阴、阳离子的测定(e.g. Steffensen, 1988; Buck et al., 1992; Legrand et al., 1993; Doscher et al., 1995; 皇翠兰等, 1998),还被广泛应用于大气气溶胶化学组分的监测(e.g. Chow and Watson, 1999; EPA, 1999; Solomon et al., 2006; 赵中平和李忠勤, 2004)。

本论文中在对 2009 年 7-8 月份在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形 分流冰川采集的大气气溶胶样品进行单颗粒特征分析前首先使用离子色谱对两 地气溶胶样品中的可溶无机离子浓度进行了分析,具体过程如下。

4.1.1 样品的前处理

本文中前处理及可溶离子的整个分析过程均在天山冰川站的超净实验室内 进行。由第三章可知, 2009 年 7-8 月份在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达 扇形分流冰川进行大气气溶胶样品采集时均使用的为特氟隆(Teflon)滤膜过滤 收集法,因此需要首先将采集到气溶胶颗粒的特氟降滤膜进行液相萃取,再使用 离子色谱对其进行可溶无机离子的分析。研究表明使用去离子水对滤膜进行萃取 过程中, 对于亲水性滤膜, 如纸、玻璃纤维或者石英滤膜等, 水溶性离子的萃取 效率几乎接近 100% (Chow and Watson, 1999; Solomon et al., 2006;)。而本研 究中所使用的采样滤膜为疏水性的特氟隆滤膜,如直接使用溶剂水来进行萃取, 效率要比亲水性滤膜低的多,因此在用溶剂水萃取可溶性离子组成之前有必要进 行一些特殊处理。针对该问题,文献中已有多种处理方法: 如根据Derrick and Moyers(1981)的研究,通常在分析滤膜上气溶胶样品中的可溶性离子时,首先 使用 50 μL的乙醇润湿特氟隆滤膜,然后才进行萃取、分析。美国环境保护总署 则建议在用 10⁻⁴ mol/L的高氯酸萃取气溶胶样品之前先用 100 μL的乙醇润湿特氟 降滤膜。在滤膜被润湿之后,通过数小时或整夜的振荡或使用超声波浴进行萃取 (EPA, 1989; Chow and Watson, 1999)。结合本实验室对该处理方法的探索与 多次测试(赵中平和李忠勤, 2004; 张坤, 2008; 周平, 2009), 本论文中在对 采集的大气气溶胶样品进行可溶离子分析之前,首先使用 200 uL色谱纯甲醇完 全润湿特氟隆采样滤膜,然后使用 25 ml去离子水进行提取,超声波振荡 30 min 后获得的溶液用于分析其可溶性无机离子。

4.1.2 仪器及分析条件

离子色谱是高效液相色谱的一种,本论文中使用的离子色谱为离子交换色谱,其分离机理是离子交换,即基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之间进行的可逆交换,依据这些离子对交换剂有不同的亲和力而被交换,从而进行分离。由抑制柱扣除淋洗液背景电导,然后利用电导检测器进行测定。根据混合标准溶液中各离子出峰的保留时间以及峰高对各种离子

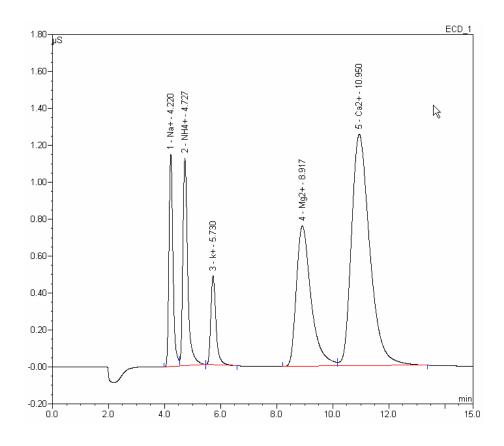
进行定性和定量测定。

本实验室使用了美国戴安(Dionex)公司生产的两种不同型号的离子色谱仪来进行可溶无机离子的分析,其中用于阳离子分析的离子色谱为 DX-320 型离子色谱仪,其配有电导检测器和 Chromeleon CM6.50 SP1 色谱工作站;用于阴离子分析的离子色谱为 ICS1500 型离子色谱仪,这台色谱仪也配有电导检测器,其色谱工作站为 Chromeleon 6.80。阴阳离子分析过程中的具体色谱条件分别如下:

阳离子: Dionex IonPac CS12A(4×250 mm)分离柱,CG12A(4×50 mm)保护柱; CAES 阳离子抑制器,抑制电流 59 mA;20 mmol/L MSA(甲烷磺酸)淋洗液,流速为 1.0 ml/min;淋洗瓶内压力用氮气维持在 3 psi;进样量为 200 μ L;电导检测;以峰面积定量;室温条件下操作。

阴离子: AS11-HC (4×250 mm) 分离柱, AG11-HC (4×50 mm) 保护柱; ASRS-4 mm 抑制器, 抑制电流 28 mA; 11 mmol/L NaOH 淋洗液, 流速为 1.00 ml/min; 进样量为 200 μL; 电导检测; 以峰面积定量; 柱温为 30 ℃时操作。

4.1.3 分析过程



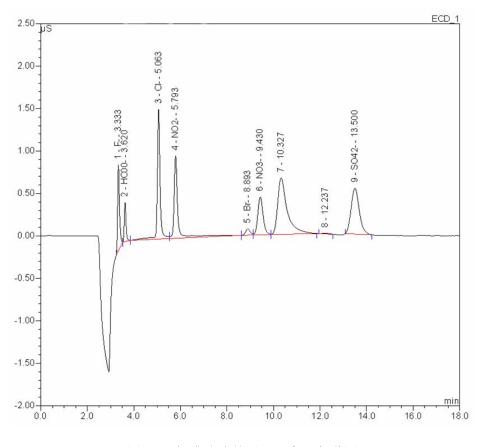


图 4.1 标准溶液的阴、阳离子色谱图

Figure 4.1 Chromatogram of the major cations and anions in the standard stock solution

首先打开N₂钢瓶的减压阀,调节分压表,接通离子色谱的仪器电源,打开色谱工作站,设置各种参数,然后打开离子色谱仪,设置抑制电流等,使仪器运转,待系统平衡后,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。待基线稳定后,注入已配置好的标准系列样品。每次进样前,要打入2 ml去离子水对管路进行冲洗,以确保前一次注入的样品不会滞留在管路中。标准溶液中Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺5种阳离子可以在 15 min内得到很好的分离,阴离子如F,HCOO⁻,Cl⁻,NO₂⁻,Br⁻,NO₃和SO₄²⁻等也可在 15 min内通过一次进样得到很好的分离,如图 4.1 所示。在标准系列样品注完并建立定量的分析方法后,将已萃取过气溶胶采样滤膜所获得的溶液注入离子色谱的进样口以进行分析,整个分析过程同标准液一样。分析过程中还对该方法的精度及回收率等进行了测定,结果显示,各离子的测定精度均低于 6%,其平均回收率也在90-106%之间。此外,为获得较为准确的分析结果,实验过程中还对空白滤膜进行了分析,并在浓度计算时进行了扣除。本论文中共对 18 个空白膜进行了分析,其中在对乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶进行分析时测定了 8 个的空白膜的浓度,

对博格达扇形分流冰川大气气溶胶样品进行分析时测定了 10 个空白膜的浓度。两冰川区空白样品中阴、阳离子的平均浓度如表 4.1 所示。本论文主要对大气气溶胶中的Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻ 8 种离子进行了具体的讨论分析,因此阴离子中F⁻,HCOO⁻,NO₂⁻,Br⁻等在本论文中并未展开具体的分析讨论。分析过程中可以看出空白膜中的离子浓度明显低于气溶胶样品中各离子的浓度值。为获得更为精确的离子浓度,在进行浓度计算时,首先将空白膜中各离子的平均浓度予以扣除,然后将所得的每个气溶胶样品的浓度值再除以其标准状况下的采样体积,即获得其实际浓度值,单位为 μ g/m³。

表4.1 两冰川区空白膜中各离子的平均浓度

Table 4.1 Average ion concentrations of the blank filters over the two glacier sites

 采样地区	离子浓度/ ng·g ⁻¹							
木 件地区	Cl	NO_3	SO_4^{2-}	Na^+	$\mathrm{NH_4}^+$	K^{+}	Mg^{2+}	Ca ²⁺
乌鲁木齐河源1号冰川	4.44	9.61	13.73	2.14	-	0.04	0.22	2.84
博格达扇形分流冰川	3.66	17.31	2.60	2.61	3.25	0.04	2.44	6.41

注: "-"代表低于检出限。

4.2 单颗粒特征分析

研究表明根据气溶胶样品中单颗粒物的形态学特征及其化学组成,可以得到关于气溶胶形成过程及其来源等的重要信息,其中单颗粒特征分析所得到的信息包括:颗粒的化学组成、形态(大小、形状)、物理和光学特性等。此外,单颗粒分析必须满足下面两个条件:分析技术的空间分辨率必须足够强以从背景基底和邻近颗粒中区分出单颗粒,必须具有足够高的灵敏度以识别颗粒,至少能识别出颗粒的主要成分(Fletcher et al., 2006)。随着显微镜和微探针技术的发展,上述分析要求已逐渐满足。常用的显微镜和微探针分析仪器有:光学显微镜、电子显微镜(扫描和透射)、电子微探针、激光、光学扫描探针和离子微探针等。本论文中主要使用了目前较为广泛使用的带有 X 射线能谱仪(EDX/EDS)的扫描电镜及场发射扫描电镜(SEM/FESEM)对在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川采集的大气气溶胶样品进行了单颗粒元素组成、形态学特征等的分析。

4.2.1 仪器工作原理及构造特征

电子显微镜分析法通常利用高能入射电子束轰击被检测样品的表面,在入射

电子束与样品间的相互作用下,使得入射电子的能量从样品中激发出各种有用的 信息,包括二次电子、透射电子、俄歇电子、X射线等,根据不同信息产生的机 理,采用不同的信息检测器,以实现其图像等的选择检测。扫描电镜分析是一种 常用的电子显微镜分析法,主要用于观察样品的表面形貌等,可以提供微米或亚 微米的形貌信息。扫描电镜通常由电子枪、聚光镜、物镜、扫描系统、电子信号 收集与处理系统、电子信号显示与记录系统、真空系统及电源系统构成。其工作 原理为: 从电子枪发射出的电子束, 在加速电压的作用下, 射向镜筒, 经过聚光 镜及物镜的会聚作用汇集成细小的电子束。 在物镜上部的扫描线圈的作用下, 电 子束在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号。这些电子信号被相应的 检测器检测,经过放大、转换,变成电压信号,最后被送到显像管的栅极上并且 调制显像管的亮度,就可以得到一个反映样品表面状况的扫描图像。扫描电镜分 析除具有试样制备简单,分辨率高(可达 3.5 nm),电子束对样品的损伤与污染 程度小等优点外,其图像的放大范围也比较广,可以在十几倍到几十万倍之间连 续可调,且景深大,视野大,成像富有立体感,可直接观察各种试样凹凸不平表 面的细微结构(赵家政等,1996;于丽芳等,2008)。为了对被测样品进行多种。 信息的分析,扫描电镜通常还配有其他附件,如能谱仪、电子背散射衍射仪、波 谱仪等附件。其中 X 射线能谱仪即 X 射线能量色散谱仪(EDX 或 EDS), 在不 影响图像分辨率的前提下,可以同时接收和检测所有不同能量的 X 射线光子信 号, 因此可以在很短的时间内分析和确定样品中元素组成(赵家政等, 1996)。

本论文中在对大气气溶胶样品进行单颗粒分析时使用了两种类型的扫描电镜,分别为:日本电子光学公司的配有 X 射线能量色散谱仪(美国 Kevex 公司)的 JEOL JSM5600-LV 型低真空扫描电镜(SEM-EDX)和同样配有 X 射线能量色散谱仪(美国 Thermo 公司)的高分辨 JEOL JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜(FESEM-EDX)。其中低真空扫描电镜对未经导电处理的非导体试样其充电效应较小,电子对试样的辐射损伤小,且二次电子的信息产额高,成像信息对表面状态敏感,边缘效应更加显著,能够适应半导体和非导体分析工作的需要,但是随着加速电压的降低,其物镜的球像差效应增加,图像的分辨率也会降低。鉴于此局限性,本研究同时结合场发射扫描电镜进行了联合分析。由于场发射电子枪需要很高的真空度,在高真空度下电子束的散射更小,因此其分辨率进一步得到提高,场发射扫描电镜二次电子像分辨率更高,可达 1.0 nm。

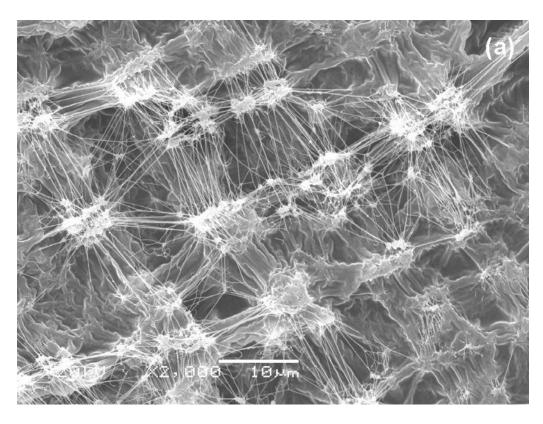
4.2.2 样品的前处理

由第三章可知,本文在进行天山冰川区大气气溶胶的采集与研究中使用了两 种采样滤膜,分别为 Zefluor™ Teflon 滤膜和聚碳酸酯 Nuclepore 径迹蚀刻膜,其 中在两冰川区进行气溶胶样品采集时,均使用的为 Teflon 滤膜,而进行单颗粒特 征分析时则稍有区别使用了两种滤膜。其中对 2007 年在乌鲁木齐河源 1 号冰川 采集的大气气溶胶样品进行单颗粒特征分析时,采用的方法是直接对获得的 Teflon 采样滤膜进行前处理以用于单颗粒特征分析。这种方法虽然可以直接获得 大气气溶胶样品的特征信息, 但是由图 3.5 可以看出, 相对于表面比较平整的聚 碳酸酯膜,Teflon滤膜的网状结构加大了单颗粒分析过程中工作量。为更为快速 的进行单颗粒特征分析, 在对 2009 年 7-8 月份采集的大气气溶胶样品进行单颗 粒分析时使用聚碳酸酯膜对分析过可溶离子的样品进行了抽滤转移,这种抽滤转 移法在进行雪冰样品的单颗粒特征分析时应用较为广泛(e.g. Cong et al., 2009; Laluraj et al., 2009)。本文中的具体操作如下: 在按照本章 4.1 部分的操作过程 对 2009 年 7-8 月份在乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川采集的气溶 胶样品进行可溶无机离子分析后,使用聚碳酸酯 Nuclepore 径迹蚀刻膜(孔径 0.4 um, 直径 47 mm, Whatman, U.K.) 对部分萃取溶液(约 15 ml)进行抽滤,抽滤 后所得的聚碳酸酯膜放在超净实验台上自然晾干,晾干后的滤膜再进行前处理用 于单颗粒特征的扫描电镜分析。

单颗粒特征分析的前处理,即对用于扫描电镜分析的样品在分析前所进行的处理方法,包括取材、固定、导电处理等。由于这一过程直接影响到扫描电镜图片的清晰度等,因此尤为重要。本文中为分析气溶胶样品中单颗粒形貌及元素组成特征,对2007年在乌鲁木齐河源1号冰川获得的Teflon采样滤膜首先使用内径为10.6 mm 外径为11.9 mm 的打孔器在超净台上对滤膜进行切割,打孔器中获得的圆形小滤膜用于样品的扫描电镜分析,其余的部分则用于可溶离子等其他分析。由于扫描电镜分析中的专用样品座的尺寸较小,直径一般为3-5 mm,因此仅取约1/5的圆形小滤膜固定在样品座上用于单颗粒分析。对聚碳酸酯Nuclepore径迹蚀刻膜,由于已进行过可溶无机离子的分析,则直接切取与前面大小类似的部分固定在样品座上以进行下一步的处理。

通常在固定要分析样品的过程中,不同的样品有不同的方法:对于导电样品,

不需要镀膜即可进行直接观察,因此经常使用导电胶来粘固;对于非导电或导电 性差的样品,为避免分析过程中电荷积累,影响图象质量需要进行镀膜处理,在 材料表面形成一层导电膜, 因此这种要镀膜的样品可以先用胶水或万能胶、双面 胶纸来代替导电胶进行固定。本文中使用的滤膜均为非导电物质,需要进行镀膜 导电处理,因此在前期进行实验方法探索中首先考虑的是使用胶水将滤膜固定在 样品座上。但是结果发现虽然仅使用极少量的胶水将滤膜的边缘固定,滤膜的形 状也会发生改变。与文献中报道的明显呈现出网状结构不同(Lee and Mukund, 2006; Saitoh et al., 2008), 整个 Teflon 滤膜的网状结构不明显, 且部分呈现出 胶状粘结状态如图 4.2a 所示。分析认为尽管只有极少量的液状胶体涂在滤膜边 缘,这部分液状胶体也容易渗入到滤膜表面而影响分析结果。为此改用双面导电 胶对滤膜固定进行分析,结果如图 4.2b 所示,可以清晰的看出滤膜的网状结构。 因此在进一步进行所有样品的单颗粒特征分析过程中,本文均直接使用双面导电 胶将滤膜固定在样品座上, 然后再进行导电处理。其中使用的使样品表面导电的 处理方法为金属镀膜法,即通过将电阻率小的金属,如金、铂、钯等覆盖在样品 表面以防止充电、放电效应,并减少电子束对样品的损伤作用,这样可以增加二 次电子的产生率,获得良好的图像。本论文中将固定在样品座上的滤膜在真空下



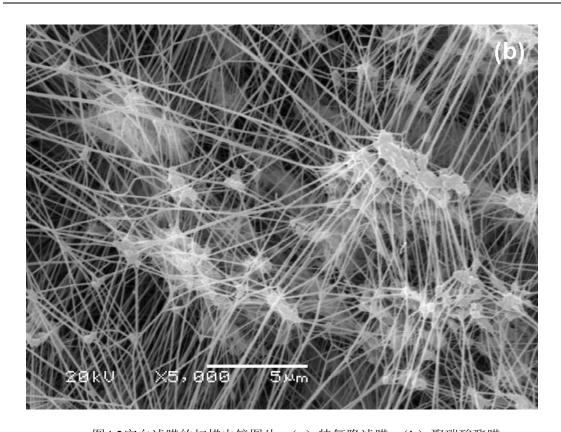


图4.2空白滤膜的扫描电镜图片: (a) 特氟隆滤膜; (b) 聚碳酸酯膜 Figure 4.2 Scanning Electron Microscope (SEM) images of the blank filters: (a) Teflon filter; (b) Nuclepore membrane filter

离子溅射镀上一层极薄的金膜(16nm)后直接上镜用于单颗粒特征的观测与分析。其中固定样品等前处理操作在天山冰川站的超净实验室内进行,固定好滤膜的样品座装入干净的样品瓶带至中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室进行导电处理及扫描电镜分析。

4.2.3 仪器分析条件

本研究中进行单颗粒特征分析的两台仪器其工作条件略有不同,具体如下: 其中配有 X 射线能量色散谱仪的 JEOL JSM5600-LV 型低真空扫描电镜 (SEM-EDX)的仪器加速电压为 20 KV,电子束电流为 60 μA,工作距离 20 mm,电子束斑直径 22 μm,信号采集时间 30 s,放大倍数为 500-10000 倍。配有 X 射线能谱仪的高分辨 JEOL JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜(FESEM-EDX)的仪器加速电压则为 5-10 KV,电子束电流为 1.0 nA,工作距离 8.0 mm,信号采集时间 60 s,放大倍数为 500-100000 倍。在获得颗粒形貌二次电子图片的同时,两台仪器配有的 X 射线能量色散谱仪均可以对选定的颗粒物进行 X 射线能谱分析,并使用能谱仪自带的软件对颗粒物的元素成分含量进行自动校正获得颗粒物的

元素组成信息。由于能谱仪中使用 Si (Li) 检测器的铍窗口限制了超轻元素的测量,因此本文中只分析了原子序数大于 11 的元素。

4.2.4 数据的再分析

为获得颗粒物形状、尺寸等特征参数,按文献(Yue et al., 2006; Slezakova et al., 2008)中所列方法对所得颗粒物的扫描电镜图像使用 Image-Pro Plus 软件(Media Cybernetics, Inc. U.S.A)进行了再分析,具体操作为: 首先将颗粒物的电镜图像导入软件中,选择测试菜单重新定标确定比例尺,之后选择手动或自动测量,在确定要分析的颗粒物后颗粒物的面积及周长即可自动测出,然后将其导入到 Microsoft Excel 以进行下一步计算,有关颗粒物尺寸及形状参数的具体计算方法详见第5章。

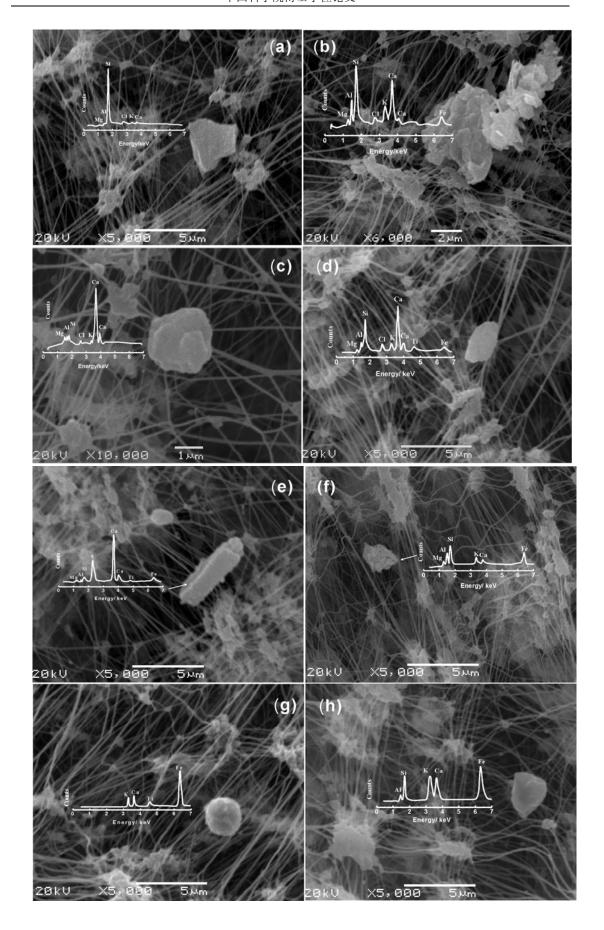
第五章 天山乌鲁木齐源1号冰川大气气溶胶的单颗粒 特征分析

由第一章研究进展可知,自1996年以来,天山乌鲁木齐河源1号冰川区已 经开展了系列的大气气溶胶采集与研究工作(Sun et al., 1998; Zhao et al., 2006; 张坤等, 2008; 张宁宁等, 2009; 周平等, 2009; 张明军等, 2010), 但是研究 主要集中在气溶胶样品的可溶无机离子分析上,对气溶胶元素组成及单颗粒微观 形貌等研究开展的不多。 气溶胶单颗粒分析是近年来表征大气颗粒物化学行为的 一种重要手段(e.g. Anderson et al., 1996; Gao et al., 2001, 2007; Okada et al., 2001, 2004; Srivastava et al., 2009), 它能够提供整体分析方法(如离子色谱法分析离 子组成,电感耦合等离子体色谱法分析元素组成等)中无法提供的大量信息,如 单个颗粒物的微观形貌、化学组成、表面状况、聚集状态、尺寸等特征。这些信 息对辨别气溶胶的来源,进一步分析气溶胶辐射效应,估算大气辐射强迫以及对 冰川区反照率的影响具有重要的意义。为此,本文首次在天山乌鲁木齐河源1号 冰川开展了气溶胶单颗粒特征分析,通过带 X 射线能谱仪(EDX/EDS)的扫描 电镜(SEM)对 2007 年在乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的 38 个气溶胶样品中将近 3 万多个气溶胶单颗粒进行了颗粒形貌、元素组成、尺寸及形状参数(环度)等 特征分析,并初步探讨了该地区气溶胶颗粒的来源,结合气象数据探讨了气溶胶 特征的季节变化规律及其影响因素。

5.1 颗粒物的形貌和元素组成特征

5.1.1 颗粒物的形貌特征

扫描电镜(SEM)获得的二次电子图像可以显示气溶胶单颗粒物的微观形貌,X 射线能谱仪(EDX)可以对颗粒物的元素组成进行分析,给出颗粒物的元素组成能谱图。图 5.1 给出了 2007 年在乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的气溶胶样品中几种典型颗粒物形貌的二次电子图及其元素组成能谱图,其中为了更清晰的显示颗粒物的元素组成信息,图 5.1 中列出的颗粒物元素组成能谱图为扣除分析过程中镀在颗粒物表面的金膜产生的 Au 元素信号后的能谱图。图 5.1a 和 5.1i 中的颗



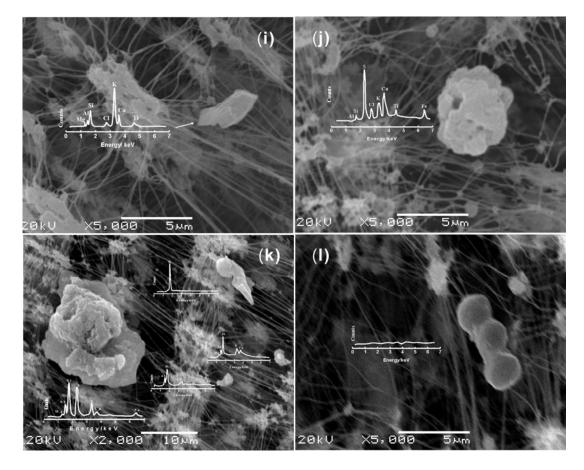


图 5.1 乌鲁木齐河源 1 号冰川区典型气溶胶颗粒的扫描电镜图像

Figure 5.1 Scanning Electron Microscope (SEM) images of typical aerosol particles over Ürümqi Glacier No. 1

粒物表面粗糙,棱角尖锐分明,形状不规则; 5.1b 中颗粒物表面更为粗糙,形状更为复杂,类似片状颗粒物聚集在一起,形状也极不规则; 5.1c、5.1d、5.1e 和5.1h 中颗粒物边缘相对光滑但形状不规则; 图 5.1f 中颗粒物表面极为粗糙形状不规则; 5.1g 中颗粒物表面光滑呈圆球形; 5.1j 中颗粒表面粗糙,类似中空絮状聚集物; 5.1k 中有形状不规则的颗粒物数个,其中一个位较大的片状颗粒物表面携带有絮状聚集物及其他颗粒物; 5.11 中颗粒则呈现出三个小球连在一起链状结构。由图 5.1 可见,乌鲁木齐河源 1 号冰川区的大气气溶胶颗粒形貌具有多样复杂性,整体形状呈现出不规则状态,少量颗粒还以聚合态的形式存在。由 5.1 中元素能谱图可以看出颗粒物主要富含 Si、Ca、Al、K、Fe 及少量 S 元素等。

5.1.2 颗粒物的元素组成特征

为了获得该地区大气气溶胶颗粒的具体信息,在使用 EDX 获得单个气溶胶

颗粒元素组成的基础上,使用单颗粒分析中常用的聚类分析法(Reid et al., 2003; Gao et al., 2007; Slezakova et al., 2008)将所有分析颗粒物的元素组成信息进行统计分类,如表 5.1 所示; 其次结合形状和组成等具体分析其可能性来源。表 5.1 中每簇颗粒的组成由元素的相对质量百分比来划分,其中每簇的编号(如 C1、C2 等)为处理过程中自动生成,仅为编号不代表任何具体意义。定义每簇中颗粒总数目最少须占总颗粒数目的 0.3%。元素组成的聚类统计分析结果显示,乌鲁木齐河源 1 号冰川地区的大气气溶胶颗粒主要分为 5 类: 富 Si 颗粒物、富 Ca 颗粒物、富 Fe 颗粒物、富 K 颗粒物和富 S 颗粒物,各类的具体组成见表 5.1,有关各类的具体讨论如下文所述。

表5.1 乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶颗粒的元素组成及分类
Table 5.1 Individual-particle types and their element compositions of aerosol particles over the Ürümgi Glacier No. 1

类型 簇编号	簇编号	各簇相对数量百 编号	各组成元素的相对质量百分比/%									
	分比/%	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	S	
C1 C5 富 Si 颗粒 C8 C9 C17	C1	12.6	0.1	1	12	51	7.1	9.2	12	5.4	1.6	-
	C5	16.3	0.1	3.5	14	37	4.2	11	9.5	4.8	16	-
	C8	3.1	-	3.9	12.2	22	4.7	15	21	21	-	-
	C9	8.1	-	1	6.1	72	4.3	6.8	5.8	2.9	1.1	-
	C17	14.9	0.1	1.5	16	39	5.3	21	8.6	5.3	4	-
C2 C4 富 Ca 颗粒 C12 C15 C18		7.3	-	1.9	4.7	7.9	2.5	2.5	76	4	0.3	-
		0.6	-	-	-	-	-	1.8	64	8.4	26	-
	C12	1.4	-	1.7	2.7	5.4	3.7	3.1	46	3.6	2.2	31
	C15	8.7	0.1	1.9	10.6	30	4.6	8.9	33	4.7	7.1	-
	C18	12.1	0.1	3.9	7.8	16	4.6	6.2	53	6.3	2.5	-
	C3	0.3	_	_	_	13	_	21	23	_	44	_
富 Fe C11 颗粒 C13 C14	4.2	_	4.5	15	30	3.6	7.3	4.1	3.2	33	_	
	C13	0.6	_	_	_	_	_	2.7	9.6	5.1	83	_
	1.4	-	-	-	-	-	7	27	10.1	56	-	
富 K	C6	7.0	1.1	1.7	10.2	18	16	20	17	10.2	1	-
颗粒	C16	0.3	-	1.5	7.8	9	6.9	56	11	7.5	-	-
富S颗	C7	0.8	1.6	0.8	3.2	27	8.1	10.4	8.8	0.9	2.9	37
粒	C10	0.3	-	-	_	-	-	8.2	19	11	14	48

注: 1) 表格中除元素S以外各元素的顺序按照EDX能谱中的出峰顺序进行排列; 2) 表中C1、C2到C18为聚类分析时的随机编号; 3) 含量最多的元素其相对质量数在表中以黑体标注; 4) -代表元素的相对质量含量低于0.001或并未检测到。

"富Si"颗粒物 (Silica-rich particles)

"富Si"颗粒,它的数量占整个分析颗粒物数量的55%。由表5.1可见,5簇颗粒的元素组成中Si含量较高,分别为 C1、 C5、 C8、C9和C17。C9代表的气溶胶颗粒类型中Si含量高达72%,结合其不规则的颗粒形貌(如图5.1a)认为该类颗粒可能以矿物颗粒石英(SiO₂)的形式存在。C1、C5和C17代表的气溶胶颗粒主要由Si-Al-Ca、Si-Al-Fe-K和Si-Al-K组成,可能以铝硅酸盐的形式存在如长石、高岭石、云母、蒙脱土等。这些颗粒大多具有棱角分明、不规则的形状特征,如图5.1b所示。由此认为,这些颗粒主要来自于陆源地壳土壤中矿物颗粒。C8代表的气溶胶颗粒中主要以Si、Ca、Ti、K 和 Al 为主要组成元素,其中Ca和Ti的质量比约为1:1,因此这类颗粒可能是长石或其他硅铝酸盐与钙钛矿的聚合物。

乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶颗粒中明显以富含硅铝酸盐和二氧化硅 的富Si颗粒为主。这与天山山脉地区的哈萨克斯坦本底站采集的气溶胶样品 (Hoornaert et al., 2004) 以及在珠穆朗玛峰东绒布冰川区采集的气溶胶样品 (Cong et al., 2010) 中颗粒元素组成分析的结果类似。Hoornaert et al. (2004) 通过电子微探针技术法对1996-1997年间在天山山脉Zailiysky Alatau山北坡海拔 2760 m处采集的反映该区大气本底的气溶胶样品进行单颗粒元素分析发现,天山 山脉本底大气气溶胶中主要为自然源的富Si气溶胶颗粒, 其相对含量约占63%: 且春季3-5月份期间明显增多。丛志远等(Cong et al., 2010)通过带X射线能谱 的扫描电镜对2005年5-6月份在珠峰东绒布冰川海拔6520 m处采集的气溶胶样品 进行单颗粒元素组成分析发现,珠峰东绒布冰川区气溶胶中含量最多的颗粒物也 为硅铝酸盐/石英颗粒。由此认为乌鲁木齐河源1号冰川区的大气与这些偏远地区 的洁净大气环境较为类似,该冰川区的气溶胶样品也反映了该区的本底特征。此 外,根据Okada et al. (2004)通过带X射线能谱的透射电镜对策勒地区采集的气 溶胶样品进行单颗粒元素组成研究结果显示, 塔克拉玛干沙漠附近气溶胶颗粒中 76%的矿物颗粒均为硅酸盐颗粒。因此,乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶中 的富Si颗粒可能来自于周围的沙尘源区或风蚀土壤而形成的颗粒。

"富Ca"颗粒物(Calcium-rich particles)

"富Ca"颗粒,它的数量占整个分析颗粒物数量的30.1%。由表5.1可见,C2、C4、C12、C15和C18这5簇气溶胶颗粒的元素组成中Ca含量相对较高。这类颗粒的典型形状如图5.1 c和d所示,仍以不规则形状为主。C2代表的气溶胶颗粒主要组成为CaCO₃,可能以方解石形式存在。之前乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶及雪坑样品中可溶离子组成的研究分析也发现,无论气溶胶还是雪样中Ca²⁺、HCO₃和CO₃²⁻均为主要可溶无机离子,在离子贡献比率中占有很大的比例,通常也认为其主要以CaCO₃的形式存在(e.g. Sun et al., 1998; Li et al., 2006)。单颗粒的元素组成分析的结果也进一步验证了这些推测。C15和C18代表的气溶胶颗粒中除了Ca含量较高外,还伴有较高含量的Si元素,因此认为这些颗粒可能以云母、粘土形式存在,或者是碳酸盐与其他硅酸盐的聚合体。Hoornaert et al. (2004)对天山山脉大气本底站的气溶胶研究结果表明,天山山脉本底大气气溶胶中富含Ca和Si的颗粒物其相对含量约为16.3%,而这些颗粒物可能来自于周边的土壤。

冰川区雪冰化学的研究中通常认为Ca²⁺来源于粉尘,并以其作为粉尘的替代 指标(Mayewski et al., 1993; Wolff et al., 1996)。乌鲁木齐河源1号冰川区雪冰 化学研究中, Ca²⁺浓度与雪冰样品中不溶粉尘的浓度以及雪坑污化层都有很好的 相关性及对应性,因此也通常以 Ca^{2+} 作为亚洲粉尘的指示物,并认为其来自于中 亚内陆的沙尘源区 (e.g. Li et al., 2006; Dong et al., 2009, 2010; 董志文等, 2008, 2009, 2010)。乌鲁木齐河源1号冰川气溶胶可溶离子的研究中显示 Ca^{2+} 的 浓度峰值主要出现在春季、夏末秋初等沙尘暴频发期,并认为其主要源区为周围 的沙尘源区如塔克拉玛干沙漠、古尔班通古特沙漠等(Sun et al., 1998; 张坤等, 2008: 张明军等, 2010)。而Okada et al. (2004) 对策勒地区气溶胶单颗粒元素 组成研究结果则显示, 塔克拉玛干沙漠附近矿物气溶胶中富含Ca的颗粒物约占总 分析颗粒物的7%,明显低于乌鲁木齐河源1号冰川。这表明周边沙漠或土壤颗粒 可能仅为乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶颗粒的源区之一。根据Aizen et al.(2004) 等对中天山Inilchek冰川冰芯的研究表明,夏季Ca²⁺浓度的增高与热低压的形成和 发展有关,经过里海南部,伊拉克、土库曼斯坦南部、阿富汗西部的南部气旋发 展期间沙尘暴增强。南部气旋和热低压共同使源自于里海低地、土库曼斯坦的沙 漠及碱性土壤的CaCO3等沉降在天山地区的冰川上。Kreutz and Sholkovitz (2000)

通过对Inilchek冰川冰芯中元素及同位素分析认为沉降在天山冰川区的中亚大气粉尘主要有三种组成,分别为黄土、方解石和石膏。此外,根据Claquin et al.(1999)利用已知的矿物学知识进行的相关土壤分布模型研究表明,在位于天山山脉以西的里海和咸海之间的中间地带土壤中富含有大量的方解石,其质量百分比约为25-30%,这个比例可能是这一区域乃至全球中最高含量值。因此,乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶中的富Ca颗粒物除了来自于周边的沙漠或土壤外,还可能来自于这些较远的天山西部地区并经过长距离传输输入到此地区。

C12代表的气溶胶颗粒中除了含有较高的Ca元素外,S的含量同时也比较高,这类颗粒物可能以CaSO4的形式存在并结合少量其他物质。CaSO4的来源主要为两种:一是来自于自然源的石膏;或者为碳酸盐与硫酸的反应产物。结合这类颗粒物的形貌特征可知,这类颗粒物主要仍以不规则的形状特征为主,如图5.1e所示。因此认为本研究中的这类富含CaSO4的颗粒物仍然主要来自于自然来源,以石膏形式存在。通常蒸发盐沉积物以富含硫酸盐如石膏等而著称,研究表明在天山西部咸海与莫因库姆沙漠之间的存在有大量的蒸发盐沉积地带,富含石膏的蒸发盐沉积物如盐土等分布较为广泛(Kreutz and Sholkovitz,2000)。因此这些地区可能是乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶中CaSO4颗粒物的源区。尽管这类颗粒物所占的比例在整体分析颗粒中仅有~1.4%,但是这种自然来源的CaSO4的存在表明不能将此地区雪坑、冰芯中检测到的硫酸根都归因于人为污染的影响,也不能将硫酸根简单的认为是人为污染的替代指标,需要注意避免错误的解析。

"富Fe"颗粒物(Fe-rich particles)

"富Fe"颗粒,它的数量占整个分析颗粒物数量的6.5%。由表5.1可见,4簇颗粒的元素组成中Fe的含量相对较高,分别为C3、C11、C13和C14。C11代表的气溶胶颗粒中不仅含有较多的Fe、Si、Al,还有其他元素如Mg、Cl、K、Ca和Ti。这些颗粒可能以绿泥石的形式存在并结合有其他粘土矿物。由图5.1f可见,这类颗粒物的形状也呈现出不规则状,因此认为这类颗粒也主要来自于自然源。骆鸿珍(1983)通过对乌鲁木齐河源1号冰川终碛、老侧碛、剪切面冰内岩屑(0.25-0.10毫米粒级)及各类冰碛物的粘土矿物成分(<0.002毫米粒级)进行镜相和X射线衍射分析研究表明,该地区冰碛矿物中除了以富含Si、Al、Ca、Mg、Na、K及少量Fe的角闪石、石英、长石、碱性长石、斜长石、水云母、蒙脱石等硅酸盐或

铝硅酸盐为主外,还含有富含Fe的绿帘石、绿泥石等矿物。这些矿物颗粒也可能 是该区气溶胶中的一种来源。

C13代表的气溶胶颗粒中Fe含量高达83%,表明这类颗粒物主要为Fe氧化物。图5.1g中即为这类高Fe颗粒物,可以看出这类颗粒物表面较为光滑,且主要呈现出圆球状。Conner et al. (2001)通过对美国马里兰州巴尔的摩市室内、室外、社区等地区气溶胶单颗粒特征研究认为,颗粒物的圆球形状代表其源于燃烧或其他高温过程。这类颗粒物通常与燃煤锅炉、金属冶炼工厂、电厂等工业排放等有关。Moreno et al. (2004)通过对2001年在英国南威尔士城市和工业园区采集的气溶胶颗粒进行SEM-EDX单颗粒特征研究分析表明,受附近钢铁厂的影响,Port Talbot地区气溶胶中30%以上的颗粒为富含Fe的圆球状颗粒物。Choël et al. (2007)在英吉利海峡Gris-Nez海角处法国北部滨海地区进行了为期一年的气溶胶样品采集与观测,通过SEM-EDX技术研究了其附近钢铁厂的工业排放对周围环境中气溶胶颗粒特征的影响,结果表明源于工业生产的区域污染性气团对气溶胶颗粒影响较大,受临近钢铁厂的影响该地区中也存在有圆形富Fe颗粒物。因此认为这部分颗粒可能源自于高温煅烧过程,来自于人为活动中的燃煤或工厂排放。但乌鲁木齐河源1号冰川区这类颗粒仅占总分析颗粒物的0.6%,明显的低于城市地区,由此认为该地区受人类活动影响程度很小。

C3和C14代表的颗粒物中同样富含有较多的元素Fe,但是其组成和形状却与C13不同。C3和C14代表的气溶胶颗粒中除含有较高含量的Fe元素外,Si和Ca的含量明显高于C13中的颗粒;此外,其形貌明显呈现为非圆形的不规则状(图5.1h),不同于C13的圆球形状。因此认为这部分富含Fe的颗粒物可能为Fe氧化物和碳酸盐与硅酸盐的聚合物,并认为C3和C14中颗粒主要来自于自然源。丛志远等(Cong et al., 2010)对珠峰东绒布冰川区气溶胶单颗粒研究中也认为不规则的非圆球形富Fe颗粒物来自于自然源。

"富K"颗粒物(K-rich particles)

"富K"颗粒,它的数量占整个分析颗粒物数量的7.3%。C6和C16这两簇颗粒中K含量相对较高。图5.1i显示了C16中的一个典型颗粒形貌。Li et al. (2003)对南非生物质燃烧的烟羽中采集的气溶胶进行单颗粒研究认为钾盐是生物质燃烧产生的烟羽中含量最多的气溶胶颗粒物,但是颗粒尺寸较为细小且其形状通常为

无定形絮状物并混合有大量有机质或内部包含有有机颗粒物。Andreae et al.也认为超细含K颗粒物是生物质燃烧产生的气溶胶中一种很好的示踪物(Andreae,1983; Andreae et al., 1998)。由C6和C16这两簇气溶胶颗粒物较大的颗粒尺寸、不规则的形状,及其表面并无明显的絮状无定形颗粒覆盖等推测认为乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶中的富K颗粒物并非来自于生物质燃烧。结合骆鸿珍(1983)对冰碛物的矿物学研究及周围沙漠土壤环境,认为C6和C16代表的气溶胶颗粒主要来自于地壳源,其存在形式为富含K的硅铝酸盐如长石等,周围的土壤及矿物颗粒可能为其主要来源。

"富S"颗粒物(Sulfur-rich particles)

"富S"颗粒,它的数量占整个分析颗粒物数量的1.1%。C7和C10这两簇颗粒 中均含有较多的S元素。图5.1j中的气溶胶颗粒即为这类颗粒中的典型代表。由图 5.1i可以看出, 该颗粒物表面粗糙, 颗粒中间明显存在有中空的孔状结构, 整体 呈现蜂窝状。化石燃料的燃烧通常是空气中SOx的一个重要来源,由此产生的SOx 气体可以吸附在气溶胶颗粒或沙尘颗粒的表面并进行一系列的反应(Buseck et al., 1999; 吕森林等, 2003)。结合形状及元素成分分析认为这类颗粒可能为SOx 和矿物粉尘颗粒反应后的产物。高原等(Gao et al., 2007)对ACE-Aisa期间在北 太平洋上采集的气溶胶进行单颗粒特征研究也发现,矿物粉尘颗粒经常作为污染 物的一种载体,如痕量气体和氧化物等都比较容易在其表面吸附,并进一步发生 反应从而改变粉尘颗粒原有的颗粒形状及元素组成。图5.1k中明显显示出一个较 大的片状粘土矿物颗粒携带有富含S的蜂窝蓬松絮状颗粒物。结合颗粒形貌及元 素组成分析认为粘土矿物颗粒表面的蜂窝状颗粒物与5.1j中的颗粒物来自于人为 活动而产生的污染物。Quinn and Bates (2005) 对边界层大气气溶胶特征的对比 研究表明,烟尘等小颗粒在气溶胶输送过程中极易吸附在尺寸较大的粘土矿物颗 粒表面,而被携带输送至其他地区。通常认为这种复杂的聚集体由于其颗粒尺寸 较大而比其他尺寸较小的单一均相颗粒物更容易被清除掉。而在北太平洋区域上 的研究(Quinn et al., 2004; Gao et al., 2007)及NCAR C-130在高空采集的样品 (Clarke et al., 2004) 也同样观察到了这种聚集体,表明这种聚合体可以被输送 至高空而进行远距离传输。尽管所占比例很小,乌鲁木齐河源1号冰川区还是发 现了少量这样的聚集体,相比于均一的颗粒物,这种复杂的聚集体可能有着不同 的光学效应。这些形状复杂的颗粒物不仅直接影响到冰川区的气溶胶辐射强迫, 也会影响到冰川表面的反照率,因此有待于更为深入的研究。

除了上述 5 种主要颗粒以外,还检测到其他少量未检测到元素组成的颗粒物如图 5.11。图 5.11中颗粒呈现为三个小球连在一起,虽然由于能谱检测不出N以下的元素,颗粒能谱图没有显示明显的元素特征峰,但是结合其他地区进行的研究(Hu et al., 2009)认为,这类链状颗粒可能为有机颗粒物或生物质颗粒。由于这类颗粒物所占的比例很少,并未将其单独分为一类进行仔细的分析。位于乌鲁木齐河源 1 号冰川东北方向直线距离约 105 km处的乌鲁木齐市受人为污染影响较严重。李娟等(2005)对乌鲁木齐城区采集的PM₁₀进行单颗粒微观特征研究表明,乌鲁木齐市大气气溶胶中由燃煤、工业生产及机动车尾气排放等产生的蓬松的链状烟尘及圆形的燃煤飞灰等颗粒较多。而我们 2007 年间在乌鲁木齐河源 1 号冰川区采集的气溶胶样品中烟尘颗粒所占比例很少且未发现圆形飞灰颗粒。虽然我们的气溶胶样品Telfon采样滤膜可能会造成一定的误差,但是我们认为这主要与该地区的风场效应及特殊的大气层结有关,这些因素导致了乌鲁木齐市的人为污染对乌鲁木齐河源 1 号冰川区影响程度不大,使得冰川区大气仍比较洁净。

吴彦等(2008)通过利用乌鲁木齐市区及附近郊区气象站的数据对乌鲁木齐 大气污染物的空间分布与地面和1000 m 高度探空的风场效应进行了研究,结果 表明,夏季乌鲁木齐市及其周围整个地区风场呈明显的辐散型流场,气流从西南、 东南及偏南方向输入后向东北、东南、偏北及偏东方向输出;冬季城中偏南和偏 北有辐合性流场,污染物聚集在乌鲁木齐市城区之内,污染物长时间停滞在此, 很难向周围扩散;且乌鲁木齐市及其周围地区的地面和高空常年存在的偏南风, 使得乌鲁木齐市西南方向、偏南方向、东南方向的天山水泥厂、发电厂和采石场 等的污染物常年影响市内空气质量。由此进一步认为常年存在的偏南风使得气流 主要由位于西南方向的乌鲁木齐河源1号冰川地区吹向乌鲁木齐市,而并非由乌 市吹向乌鲁木齐河源1号冰川地区,因此,乌鲁木齐市的人为污染对乌鲁木齐河 源1号冰川地区的影响程度比较有限。此外,乌鲁木齐及附近天山地区具有特殊 的大气层结。研究表明在气候背景、地理条件、天气条件,如天山山脉对冷空气 的屏障作用、乌鲁木齐盆地的冷空气聚集作用及冷高压控制等共同作用影响下,

乌鲁木齐市低空大气温度层结全年以弱稳定为主, 一年四季都存在逆温层, 其中 冬季逆温特征最为显著,以贴地和近地辐射逆温为主,逆温厚度基本在 500-1500 m, 平均厚度在 1000 m 以下: 强度最强,发生频率最高,可以达到 80%以上, 并且12、1、2月逆温频率可达到90%以上,且持续时间长。因此虽然乌鲁木齐 市冬季供暖期(10月15日到次年4月15日)燃煤等造成的污染较为严重,燃 煤排放的烟尘颗粒较为富集,但由于逆温持续稳定,逆温层底部混合层风速小, 使近地层的大气污染物难以扩散,导致污染物在市内不断积累,采暖期空气污染 指数 API 与逆温有很好的相关性,但是污染物向周边地区扩散影响不明显。此外, 由于逆温层垂直结构稳定,导致污染物极难突破逆温层在垂直方向向更高海拔进 行扩散,因此,乌鲁木齐河源1号冰川区冬季受乌鲁木齐市影响较小,大气仍较 为洁净。夏季虽然逆温强度发生频率较低,逆温层平均顶高约为 1764 m,大气 污染物的排放以汽车尾气和沙尘为主,总排放量小于冬季采暖期,但是逆温层的 存在仍使乌鲁木齐市污染较为明显而周边地区影响不大(胡晏玲等,2004:李景 林等,2007; 刘增强等,2007)。张寅生等(1994)对天山乌鲁木齐河流域山区 气候特征分析认为在海拔 1000 到 2400m 处也出现有强烈的逆温层。强逆温层的 存在阳碍了污染物向更高海拔地区的扩散(Bi et al., 2007), 因此尽管乌鲁木 齐市的污染情况比较严重(尤其是冬季供暖期),但污染物很难扩散到高海拔冰 川区,乌鲁木齐河源 1号冰川区的大气仍较为洁净。赵中平等(Zhao et al., 2008) 对乌鲁木齐河流域内天山冰川站基本站(海拔 2119 m)和高山站(海拔 3551 m) 降水中可溶离子组成的研究结果也显示,由于受逆温层的影响高山站的离子荷载 量明显低于基本站。因此,尽管乌鲁木齐市距离乌鲁木齐河源1号冰川不远,但 对乌鲁木齐河源1号冰川地区的大气环境影响程度并不大, 所以虽然乌鲁木齐市 气溶胶颗粒中存在有大量的烟尘和飞灰颗粒,但乌鲁木齐河源1号冰川地区却极 为少见。这也表明高海拔冰川区大气溶胶反映的是大尺度的大气状况,而非局地 潜在污染源的大气状况。

综上所述,也可以看到,大约98.3%的气溶胶颗粒物为自然来源的矿物颗粒。 仅有1.7%(0.6%的富Fe颗粒物和1.1%富S颗粒物)颗粒物可能来自于人类活动而 产生的污染物。由此表明,2007年间在乌鲁木齐河源1号冰川采集的气溶胶样品 整体并未呈现出明显的受到人为污染影响,该地区目前仍主要以自然来源的矿物 颗粒为主。尽管近几年大量的研究集中在人为污染对气候变化以及冰川消融的影响上,但是Takeuchi and Li(2008)研究发现冰川表面存在的大量粉尘颗粒同样能减少冰川表面的反照率,并加速其消融退缩。因此,结合我们的研究结果,我们认为在强调人为污染对冰川消融及冰川变化等的影响时,有关矿物粉尘颗粒对冰川物质平衡、冰川反照率、冰川消融等的影响也不容忽视,尤其是位于沙尘源区的冰川区。

5.1.3 颗粒组成特征与其他地区的对比

表5.2 乌鲁木齐河源1号冰川气溶胶颗粒成分组成特征与其他地区的对比
Table 5.2 Element composition comparisons of aerosol particles collected at Ürümqi glacier

No. 1 and other locations

类型 -	各地区主要颗粒类型的相对含量								
	本研究	策勒 ^{a)}	呼和浩特 ^{b)}	北京 ^{c)}	青岛 ^{d)}	北太平洋 ^{e)}			
富 Si 颗粒	55%	76.2%	69.6%	12.8%	15.0% ^{Q1} 13.9% ^{Q3}	16.4%			
富 Ca 颗粒	30.1%	7.3%	17.7%		$21.0\%^{\mathrm{Q3}}$	3.2%			
富 Fe 颗粒	6.5%	4.1%	5.2%	17.6%		0.6%			
富 K 颗粒	7.3%				$23.2\%^{\mathrm{Q3}}$				
富S颗粒	1.1%	0.8%	2.3%	4.3%	$16.0\%^{Q3}$	7.8%			

注: a) 1991年2月21日在塔克拉玛干沙漠南缘策勒地区(37°01'N, 80°44'E; 海拔1380m)采集的气溶胶(Okada et al., 2004); b) 1991年4月23到28日期间在呼和浩特市东部的白塔机场(40°51'N, 111°49'E; 海拔1084m)采集的气溶胶(Okada et al., 2005); c) 1999年4月12-13日在北京(40°N, 116°E)采集的气溶胶(Gao et al., 2001); d) 1999年4月13日和5月11日分别在青岛(36°N, 120°E)郊区(Q1)和沿海郊区(Q3)采集的气溶胶(Gao et al., 2001); e) 2001年3-4月在北太平洋上沿~32°N, 140°E到170°W航行的NOAA R/V Ronald H. Brown船上采集的气溶胶颗粒(Gao et al., 2007)。

将乌鲁木齐河源 1 号冰川区大气气溶胶颗粒的元素组成特征与使用同种方法进行分析的其他各地区采集的气溶胶样品进行对比,如表 5.2 所示。乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶颗粒的元素组成与策勒(Okada et al., 2004)及呼和浩特市

(Okada et al., 2005) 较为类似,气溶胶中富含 Si 的颗粒所占比例最大,这可 能与乌鲁木齐河源 1 号冰川、策勒和呼和浩特市都位于沙漠边缘或沙尘源区,气 溶胶颗粒直接受沙尘影响较大有关。在主要组成类似的同时,乌鲁木齐河源1号 冰川大气气溶胶又略不同于策勒和呼和浩特市,如富含 Si 的颗粒明显少于策略 和呼和浩特市,而富含 Ca 的颗粒却高于两地,这可能与三地气溶胶的源区不同 有关。策勒和呼和浩特市采样点海拔仅有 1000 多米,大气环境主要受附近周围 沙漠的影响,如策勒主要受塔克拉玛干沙漠的影响,呼和浩特则主要受蒙古沙漠 和戈壁高原的影响,大气中主要为沙尘气溶胶的输入,因此富含 Si 的硅酸盐等 沙尘颗粒较为富集,其中由于受黄土高原的影响,呼和浩特市的气溶胶中富含 Ca 的气溶胶颗粒略多于策勒地区。乌鲁木齐河源 1 号冰川虽然同样地处沙尘源 区,但冰川区海拔较高采样点位于海拔 4130 m 处,直接反映了大气对流层中上 部大尺度的大气状况。且天山地处欧亚大陆腹地,高空主要受北半球西风带控制。 根据 1 月、4 月、7 月和 11 月 1500 m 的平均大气流场, 天山上空大致 4000 m 以 上,盛行西北风,因此西面中亚地区对乌鲁木齐河源1号冰川地区大气环境影响 较大。Aizen et al. (2004)的研究同样证实,在影响整个天山地区的天气过程中 以来自于西面的气团为主,在该气团的影响下,中亚地区如哈萨克斯坦、乌兹别 克斯坦、土库曼斯坦等地的气溶胶可以传输至天山地区。除萨雷-伊施科特劳、 莫因库姆等沙漠地区会输入大量富含 Si 的沙尘气溶胶外, 里海低地、土库曼斯 坦的沙漠及碱性土壤是天山地区含 Ca 气溶胶的重要源区 (Claquin et al., 1999; Kreutz et al., 2001), 因此该源区气溶胶的输入可能是乌鲁木齐河源 1 号冰川大 气气溶胶中富含 Ca 的气溶胶颗粒较多的原因。此外,乌鲁木齐河源 1 号冰川附 近冰碛物矿物也可能是造成富含 Ca 的气溶胶颗粒较多的另一原因(骆鸿珍, 1983)。富含 S 的气溶胶颗粒在乌鲁木齐河源 1 号冰川区的含量同策勒地区相近 而明显低于呼和浩特、北京及沿海地区。富含S的气溶胶颗粒除来自于海洋的原 生气溶胶以及海洋生物释放的含硫化合物及其氧化外,主要还来源于人类活动, 因此城市人口密集的地区如北京(Gao et al., 2001)的含 S 气溶胶颗粒数目高于 呼和浩特、策勒(Okada et al., 2004, 2005)和乌鲁木齐河源1号冰川地区,而 呼和浩特则高于策勒和乌鲁木齐河源1号冰川地区。沿海的青岛以及北太平洋地 区的高含量则可能与海洋气溶胶的影响有关。此外受海洋气溶胶及海盐离子的影

响,青岛气溶胶中 Ca、K、Na、Cl 含量较高(Gao et al., 2001),北太平洋上的气溶胶则主要以富含 Na 和 Cl 的气溶胶颗粒为主(Gao et al., 2007),明显不同于乌鲁木齐河源 1 号冰川等受陆源影响的地区。

以上对比进一步表明,乌鲁木齐河源 1 号冰川区的大气气溶胶反映了中亚高海拔沙尘源区的大气状况,且冰川区受人类活动影响程度较小,大气较为清洁,大气中主要以富含 Si、Ca 等自然来源的气溶胶颗粒为主。

5.2 颗粒物的粒度特征

尽管对流层中气溶胶的物理化学性质随时空变化较大,气溶胶颗粒的粒径分布仍然能反映出其源区,以及在大气中传输、沉降等机制的一些基本特征,且不同尺寸的气溶胶颗粒的光学特性也不同(Shaw,1977; Patterson and Gillett,1977; Hayasaka et al., 1990; Laden et al., 2000)。因此通过研究颗粒物的粒径分布不仅可以分析气溶胶颗粒的来源,也可以为进一步研究其光学特性奠定基础。利用电子显微镜法(扫描电镜或透射电镜)在获得单颗粒形貌图片的同时,也可以通过电镜图片直接获得气溶胶单颗粒的当量粒径。利用扫描电镜图像对颗粒物尺寸进行衡量时通常有三种方法:(1)颗粒物的最长尺寸和与其正交的宽度值的平均值(Zhang et al., 2003; Okada et al., 2004; Hu et al., 2009);(2)颗粒物面积的平方根(Gao and Anderson, 2001; Gao et al., 2007);(3)颗粒物的等效球/圆直径(ESD/ECD)(e.g. Paoletti et al., 1999; Reid et al., 2003; Shi et al., 2003; Xie et al., 2005; Yue et al., 2006; 邵龙义等, 2003; 李卫军等, 2004)。本文采用了使用较为广泛的第三种方法,即以颗粒物的等效圆直径来衡量颗粒物的粒径尺寸。在获得颗粒物面积的基础上,颗粒物的等效圆直径的计算如下所示:

ECD=
$$2 \times \sqrt{area/\pi}$$

由于超细(等效圆直径小于100 nm)颗粒物可能会穿过采样滤膜从而导致采集的不完全,且超细颗粒物的图片过小以至于计算其面积时会产生较大的误差,所以我们在统计计算时将等效圆直径小于100 nm的颗粒予以排除,即只分析等效圆直径大于100 nm的颗粒。使用该方法获得的乌鲁木齐河源1号冰川区粒径大于100 nm的大气气溶胶颗粒的整体粒径特征如图5.2所示。

颗粒的粒径主要分布在0.1到 $10 \mu m$ 之间,其中粒径小于 $2.5 \mu m$ 的颗粒($PM_{2.5}$)

约占总颗粒数目的75%, 粒径分布在0.8 μm之下的颗粒约占总颗粒数目的19%, 0.8-1.2 μm之间的颗粒约占18%, 1.2-2.5 μm之间的颗粒约占38%, 2.5-5 μm之间的颗粒约占17%, 5-10 μm的颗粒约占6%, 大于10 μm的颗粒所占的比例很小。这可能与粒径较大的颗粒受重力沉降作用很快沉降到地面或冰川表面在大气中的停留时间短, 而粒径较小的颗粒在大气中的寿命较长有关。研究表明直径在0.1到10 μm之间的气溶胶颗粒主要靠降水冲刷和重力沉降作用清除, 在对流层下部其寿命约为1周, 其中直径在1 μm的气溶胶颗粒寿命最长; 直径大于10 μm的气溶胶颗粒的主要清除机制是重力沉降, 其寿命随颗粒粒径增大而迅速下降, 在对流层下部,其寿命小于1天(王明星等, 2005)。因此, 由颗粒的清除机制及寿命特征可知, 颗粒物的粒径还与其传输距离的远近有关: 粒径较小的颗粒物可以进行远距离的传输, 粒径较大的颗粒则可能只进行了近距离的传输, 因此粒径较小的气溶胶颗粒可能来自于远距离源区的输入, 而粒径较大的颗粒则来自于近距离源区

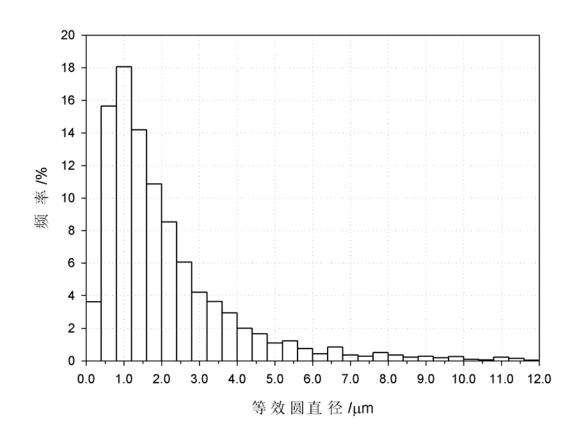


图 5.2 2007 年在乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的大气气溶胶颗粒的粒径分布图

Figure 5.2 Number-size distribution of the aerosol particles collected at Ürümqi Glacier No.1 during 2007

的输入。以沙尘颗粒为列,研究表明沙尘颗粒到底是近程还是远程传输主要取决于粒径的大小:风作用下的土壤颗粒由于其粒径不同,运动方式有悬浮、跃移和蠕移3种;粒度较大的粉尘蠕移或跃移沉降在就近的下游地区,而较细的粒子则靠悬浮方式随大气运动的方向行进,在重力或雨水的作用下沉降到较远的地区,其中粒度小于7μm的粒子,可被西风急流带到日本、北太平洋地区;在输送过程中,由于重力沉降作用,剩余在大气中的粒子由大粒子为主逐渐转变为小粒子为主,所以,距离源区越远,沉降的沙尘颗粒粒径也越细(钱云等,1999;韩永翔等,2006)。由乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶颗粒主要集中在2.5μm以下认为,该地区气溶胶颗粒可能主要源于远距离源区的输入。

此外,学者们也开展了很多相关颗粒粒径与排放源之间关系的研究。 Patterson and Gillett(1977)研究认为来源于土壤、海盐等自然源的气溶胶颗粒 粒径通常倾向于微米级(粗颗粒形态),而二次气溶胶即通常由气相成分转化而 成的颗粒则主要为亚微米尺寸。Bérubé et al. (1999) 研究了柴油机动车尾气排放 的颗粒物粒径分布特征,结果表明这些源于柴油燃烧的颗粒粒径几乎都小于2 um, 其中分布在0.05-0.4 um之间的颗粒数目最多。Wang et al. (2005) 研究认为 源于工厂燃煤排放的颗粒物粒径均小于1 um。时宗波等(Shi et al., 2003)对北 京市气溶胶颗粒的数量-粒度分布研究发现,北京市气溶胶颗粒中燃煤飞灰颗粒 粒径主要分布在0.1-0.3 μm之间,烟尘颗粒主要分布0.1-0.4 μm之间,矿物颗粒在 非沙尘期和沙尘暴期间分别分布在0.4-0.5µm之间和1.0-2.5µm之间。因此,由乌 鲁木齐河源1号冰川气溶胶粒径分布中以较大的粒径为主与北京沙尘暴期间的矿 物颗粒分布较为类似,初步推测认为乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶颗粒主要 为来自于自然源的矿物颗粒。此外,结合本章5.1部分可知,乌鲁木齐河源1号冰 川区气溶胶颗粒中人类活动而产生的污染物颗粒较少,且未见烟尘飞灰颗粒等颗 粒物,因此尽管颗粒粒径分布中较小粒径的颗粒占有一定比例,但不能以此认为 细颗粒主要来源于人为源。由此进一步表明在判断颗粒物来源的时候不仅要考虑 颗粒粒径分布特征,也要结合颗粒的元素组成等信息。综上认为,乌鲁木齐河源 1号冰川大气气溶胶颗粒主要为粒径小于2.5 μm的自然源矿物颗粒,这些颗粒物 可能主要来自于远距离源区的输入。

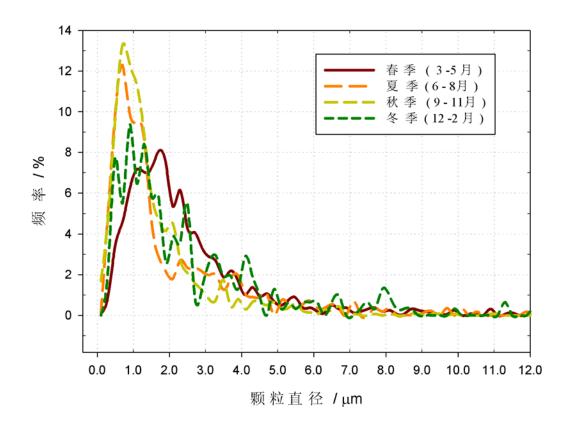


图 5.3 2007 年在乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的大气气溶胶颗粒粒径分布的季节变化图 Figure 5.3 Seasonal variations of the number-size distribution of the aerosol particles collected over Ürümgi Glacier No.1 during 2007

在对乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶颗粒粒度特征进行整体分析的基础上,还对颗粒粒径的季节变化规律进行了分析,如图 5.3 所示。可以看出,乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶颗粒夏季(6-8 月)和秋季(9-11 月)的粒径分布较为相似,均在 0.6-0.8 μm 处出现有峰值,其中秋季峰值比夏季峰值更高;春季(3-5 月)和冬季(12-2 月)的粒径分布状况与夏季和秋季明显不同,其中春季的气溶胶颗粒粒径明显较大,粒径的最高峰值位于 1.0-2.5 μm 之间,冬季颗粒粒径变化波动较大,最高峰值出现在 0.8-1.0 μm 之间。夏、秋季气溶胶颗粒的粒径明显低于冬、春季节。

为进一步解释乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶颗粒粒径分布的季节变化规律,将颗粒数浓度的季节分布特征、降水的季节分布与粒径的季节分布列表进行对比分析,如表 5.3 所示。可以看出,颗粒粒径的季节分布与颗粒数浓度的季节分布特征略为类似,不仅颗粒粒径在春季较大,颗粒的数浓度也是春季明显高

于其他季节,夏季颗粒粒径较小,颗粒的数浓度也相对比较低,但是秋季和冬季则略微不同,虽然秋季粒径较小,但颗粒数浓度仅次于春季,冬季颗粒粒径虽略大但颗粒数浓度明显最低。

表5.3 气溶胶颗粒数浓度、粒径分布的季节变化以及降水的季节变化特征

Table 5.3 Seasonal variations of particle numbers, size distribution and precipitation

季节	颗粒数目	颗粒粒径分布/%						
4 字	百分比/%	<1.0µm	1.0~2.5μm	2.5~5.0μm	5.0~10.0μm	>10.0µm	/mm	
春季 (3-5月)	41.0	15.3	52.7	23.8	7.1	1.1	114.5	
夏季 (6-8月)	14.2	37.3	34.9	17.5	6.9	3.4	405.0	
秋季 (9-11月)	35.4	41.8	44.5	10.2	3.3	0.2	75.1	
冬季 (12-2月)	9.4	24.9	42.1	20.1	9.7	3.2	9.2	

全年中气溶胶颗粒数量百分比的最大值出现在春季可能与春季频发的沙尘 暴有着密切的关系。天山山脉地处中亚沙尘源区,春季为亚洲粉尘的多发季节, 频发的沙尘暴可以造成大量沙尘的输入, 使得气溶胶颗粒数目明显剧增。以塔里 木盆地的沙尘暴为例: 塔里木盆地上空由于不同气压系统的辐合, 经常产生强劲 的上升气流, 在沙尘暴发生时, 强烈的上升气流可以将大量来自塔里木盆地的粉 尘飙升到 5000 m 以上的高空,最终进入西风带并被西风急流输送到太平洋地区 (Sun Jimin, 2002; 孙继敏, 2004)。图 5.4 摘自于孙继敏文章(Sun Jimin, 2002), 可以看出,天山乌鲁木齐河源1号冰川区正位于沙尘传输的路线中,进一步验证 了沙尘源区对乌鲁木齐河源1号冰川区沙尘的输入。研究也指出能够被飙升到高 空的粉尘,通常为较细的颗粒,这些颗粒易与上升气流达到平衡而进行远距离的 传输,能够在大气中停留数月以上(Sun Jimin, 2002: 孙继敏, 2004)。因此, 也可以看出乌鲁木齐河源 1 号冰川春季气溶胶颗粒的粒径大多分布在 1.0-2.5 μm,与亚洲沙尘暴事件中在北京采集的矿物气溶胶颗粒的粒径分布比较类似 (Shi et al., 2003)。此外, 由表 5.3 可以看出, 春季降水量为 114.5 mm 明显高 于秋、冬季节,但与夏季降水量仍相差较大。虽然降水会对气溶胶颗粒造成一定 的清除作用,但是由春季颗粒浓度及以上分析认为,在有大量沙尘输入的春季, 降水的清除对春季气溶胶颗粒的影响程度不大,春季仍以沙尘的影响较为显著。

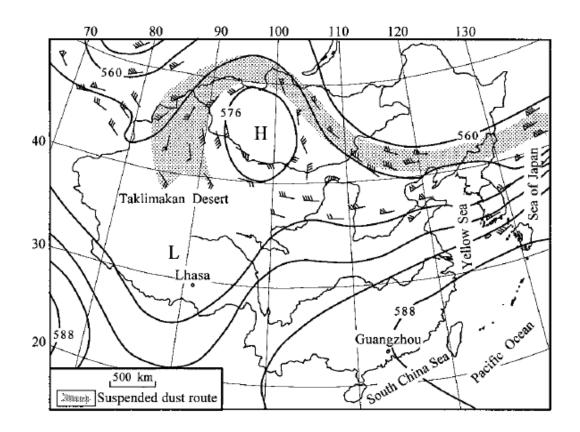
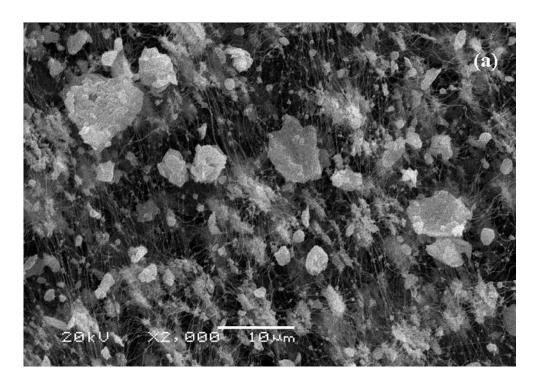


图 5.4 源于塔克拉玛干沙漠的沙尘传输路径(摘自 Sun Jimin, 2002)

Figure 5.4 Map showing the transport routes of dust entrained from the Taklimakan Desert

(Sun Jimin, 2002)



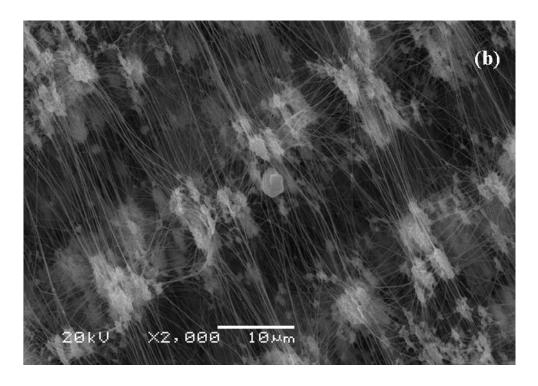


图 5.5 乌鲁木齐河源 1 号冰川区春季 (a) 和冬季 (b) 气溶胶采样滤膜的扫描电镜图像 Figure 5.5 Scanning Electron Microscope (SEM) images of Teflon filters used in spring (a) and winter (b) over Ürümqi Glacier No. 1

全年中气溶胶颗粒数量百分比的最小值出现在冬季。在扫描电镜分析过程中可以明显的观察到冬、春季节的这一不同特征,春季采样滤膜上颗粒物很多,冬季颗粒物则明显很少。图 5.5 给出了春季、冬季采样滤膜的扫描电镜图。冬季较少的气溶胶颗粒数目表明冬季该地区大气较为清洁。位于乌鲁木齐河源 1 号冰川附近的乌鲁木齐市对该地区的影响问题一直是该地区研究中争议较大的一个问题(Wake et al., 1992; Williams et al., 1992; Sun et al, 1998; Hou et al., 1999; Lee et al., 2003; Zhao et al., 2008)。虽然乌鲁木齐市冬季供暖期污染较为严重空气质量较差,市区PM₁₀颗粒浓度达到全年的最大值(Li et al., 2008),但是我们在乌鲁木齐河源 1 号冰川区大气气溶胶的观测结果显示,冬季乌鲁木齐河源 1 号冰川区的气溶胶颗粒数量并未出现明显的增多,相反还出现了全年中的最小值。结合 5.1 部分的讨论可见,这与该地区的风场效应及逆温层等有关,其中逆温层在冬季的影响更为明显。由于乌鲁木齐市下区及周围天山乌鲁木齐河流域都存在有强烈的逆温层(张寅生等,1994; 胡晏玲等,2004; 李景林等,2007; 刘增强等,2007),强逆温层的存在阻碍了乌鲁木齐市区污染物像更高海拔地区的

扩散(Bi et al., 2007),因此即使冬季乌鲁木齐市的污染情况特别严重,大气气溶胶中颗粒数浓度很高,乌鲁木齐河源1号冰川区的大气仍较为清洁,气溶胶中颗粒数浓度最低。

由表 5.3 可知, 夏季较低的气溶胶颗粒数量可能与该地区降水的湿清除有关。 乌鲁木齐河源 1 号冰川地区全年的降水主要集中在夏季,2007 年夏季的降水量 高达 405 mm 约占全年降水总量的 67%, 大量的降水对空气中的气溶胶颗粒存在 明显的清除作用,因此空气中气溶胶颗粒数量剧减,大气较为清洁。赵中平等 (Zhao et al., 2008) 对乌鲁木齐河流域内天山冰川站基本站(海拔 2119 m) 和 高山站(海拔 3551 m)降水中可溶离子的研究结果也显示,海拔 3551 m 的高山 站上降水对气溶胶颗粒的湿清除作用明显高于干清除。此外,研究表明只有直径 大于某一定值的气溶胶颗粒才能被降水的雨滴捕获,较小的颗粒将随气流绕过, 其中粒径大于 10 μm 的颗粒通常为百分之百的清除,随着粒径的减小,清除效率 也迅速减小(王明星等,2005)。由此表明粒径较大的粗颗粒较易被降水清除, 因此乌鲁木齐河源 1 号冰川地区夏季大气气溶胶样品中粒径分布在小于 1.0 μm 颗粒约占总颗粒数目的 37.3%, 分布在 1.0-2.5 um 之间的约占 34.9%与大量的降 水清除有关。秋季采集的气溶胶样品中颗粒数量仅次于春季, 且粒径小于 1.0 um 的约占41.8%,这可能与秋季降水明显骤减,对气溶胶的冲刷减少有关。此外, 研究认为中亚地区如哈萨克斯坦、土库曼斯坦、吉尔吉斯斯坦等地沙尘暴频发的 时期主要为 5-9 月份 (Orlovsky et al., 2005; Semenov et al., 2005; Wu et al., 2008), 因此我们推测认为乌鲁木齐河源 1 号冰川区秋季大量细粒子颗粒的存在 可能也与这些地区沙尘气溶胶的远距离高空输入有关。

5.3 颗粒物的环度特征

为了对气溶胶颗粒形状使用参数进行统计分析,并便于进一步加入辐射强迫计算的公式中,颗粒物的形状通常使用圆指数(Roundness Factor)(Blanco et al., 2003; Reid et al., 2003)或者环度(Circularity)(Gao and Anderson, 2001; Gao et al., 2007)来描述。本文使用高原等(Gao and Anderson, 2001; Gao et al., 2007)文中定义的环度值来描述颗粒物的形状特征,定义其计算公式具体如下:

$$C = L^2 (4\pi A)^{-1}$$

其中C是环度(无量纲), L是颗粒物的周长(单位为μm), A是颗粒物在扫描电镜图像上的二维面积(单位为μm²)。形状为圆的颗粒物其环度值为 1.0, 形状为正方形的颗粒物其环度值为 1.27, 即颗粒物的形状越复杂越不规则其环度值越大, 因此颗粒物的环度值通常应大于等于 1.0。但是由于颗粒物的周长和面积是由颗粒物的扫描电镜图像上而得到, 对于较小的颗粒物就会存在很大的误差, 因此导致了一些非常小的颗粒物的环度值小于 1.0。对于很小的颗粒物需要有放大更多倍的图像来计算其环度, 而这种系统误差的存在将直接导致对颗粒物形状复杂度的理解。由于颗粒物的环度不能小于 1.0,因此在进行统计计算时, 我们将环度小于 1.0 的颗粒物予以忽略。

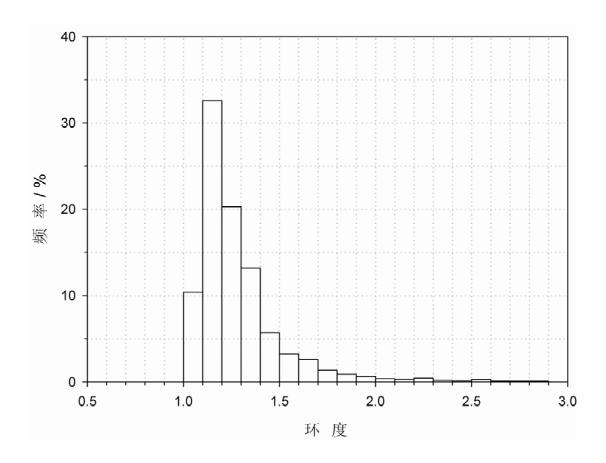


图 5.6 2007 年在乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的大气气溶胶颗粒的环度分布

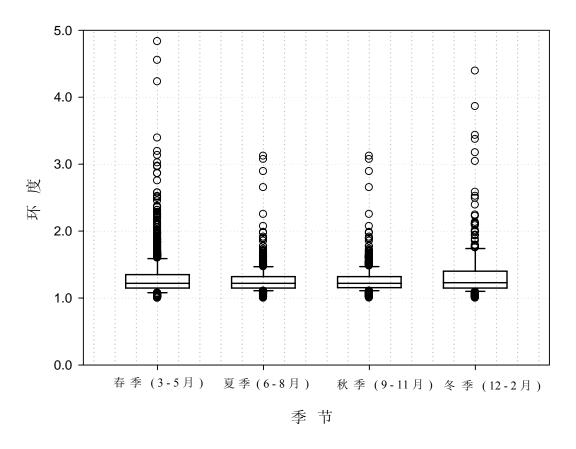
Figure 5.6 Circularity distributions of the aerosol particles collected over Ürümqi Glacier

No.1 during 2007

使用该方法所得的乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶颗粒环度分布情况 如图5.6所示。可以看出,乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶颗粒的环度值变化范围 主要在1.0到2.6之间,在1.1-1.4之间出现有明显的峰值,该区间的颗粒数目约占总颗粒数目的66%,表明乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶颗粒主要以形状不规则的非圆形颗粒为主。环度值的统计结果与扫描电镜图的观察结果一致。将乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶颗粒的环度分布情况与使用同种方法进行统计计算的瓦里关山、北京、青岛等地区气溶胶颗粒的环度分布情况(Gao and Anderson, 2001)对比可见:北京、青岛等地由于受人为污染等影响存在的二次气溶胶较多,颗粒环度值集中在1.0附近的较多,即颗粒形状近似圆形的较多,其中青岛地处沿海地区湿度较大,一些可溶颗粒由于表面溶蚀更易趋于圆形;而瓦里关山作为全球26个大气本底监测地区之一,受人类活动影响极小,气溶胶颗粒主要为自然来源的形状不规则的矿物颗粒,因此环度值略高,主要集中在1.1-1.6之间。乌鲁木齐河源1号冰川气溶胶颗粒环度值的分布趋势与瓦里关山地区相似,结合5.1部分的讨论表明,乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶同样是以自然来源的形状不规则的矿物颗粒为主,且受人类活动影响程度较小,基本反映了该区大气的本底状况。

在对乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶颗粒环度特征进行整体分析的基础上,还对颗粒环度分布的季节变化规律进行了分析,如图5.7所示。图中使用统计箱图来反映颗粒不同环度的分布百分比,其中统计箱图中接近于环度值1.0的边界线代表25%所处的位置,箱子中间的横线代表中值即50%,离环度值1.0最远的边界线代表75%,箱子外面的误差棒中上面和下面的横线分别代表90%和10%,误差棒上下两边的圆圈则代表整体特征之外的奇异值。除了由于前面提及的计算方法而造成的少量环度值偏低,低于1.0以外(此部分数值已扣除),乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶颗粒的环度值均大于等于1.0。在对整体颗粒物进行统计分析的过程中发现颗粒物的环度值均布在1.0到6.1(尽管最大值并未在图5.6和5.7中显示)之间,且大多数颗粒的环度值均高于1.0,表明该地区气溶胶颗粒普遍呈现出一种复杂的非圆形状特征。由图5.7可见,春、夏、秋、冬四季中乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶颗粒的环度中值分别为1.22、1.21、1.21和1.23,差别很小,表明四季中颗粒物的形状特征几乎一致并未有明显的季节变化。但是统计箱图中第25%、75%和90%所处的位置并不相同,表明尽管四季中没有较大的差异但是环度值还是存在有少量不同之处。由图中可以看出,夏季和秋季的分布趋

势几乎相同,而春季和冬季的分布趋势较为相近。冬、春季节中较大范围的环度值,表明冬、春季节中采集的气溶胶样品中其颗粒形状要比夏、秋季采集的气溶胶颗粒更为复杂。



5.7 2007年在乌鲁木齐河源1号冰川采集的大气气溶胶颗粒环度分布的季节变化

Figure 5.7 Seasonal variations of particle shapes indicated by the degree of circularity of the aerosol particles collected at Ürümqi Glacier No.1 during 2007

环度值的这种季节变化特征与前面5.2部分讨论的颗粒粒径的季节变化特征略微相似,均呈现出夏、秋季变化类似,冬、春季变化相近的特点。为了进一步探讨颗粒尺寸和环度之间的关系,将环度值作为颗粒直径的函数计算了其累积概率,结果如图5.8所示。其中计算了颗粒物粒径小于1.0 μm,位于1.0-2.5 μm、2.5-5.0 μm、5.0-10 μm之间,以及大于10 μm时其环度的累积概率。可以看出,乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶颗粒的环度值明显随着粒径的变化而变化:颗粒粒径越小其环度值越趋近于1.0,颗粒粒径越大其环度值也趋于更大值,其中粒径大于10 μm的颗粒其环度的中值约在1.5左右,明显大于粒径小于10 μm的颗粒物。Okada et al. (2001) 在研究中国西北干旱区三个不同地方(策勒、张掖和呼和浩

特)采集的矿物粉尘颗粒时也同样发现了该规律,即颗粒物的复杂度随着颗粒尺寸的增加而增大。随着颗粒尺寸的增大,颗粒越容易以聚合态的形式存在,因此相对于面积来说颗粒物周长的大幅度增加造成了其环度值的增大。此外,基片底层能使聚集状态的颗粒物趋于扁平化可能也是造成这个结果的原因之一(Reid et al., 2003)。结合5.2部分及综上所述认为,2007年在乌鲁木齐河源1号冰川区采集的大气气溶胶颗粒的粒径在夏、秋季主要分布在小于1.0 μm 和1.0~2.5 μm 之间,明显小于冬、春季气溶胶颗粒的粒径,因此,夏、秋季气溶胶颗粒的环度值也小于冬、春季的环度值。

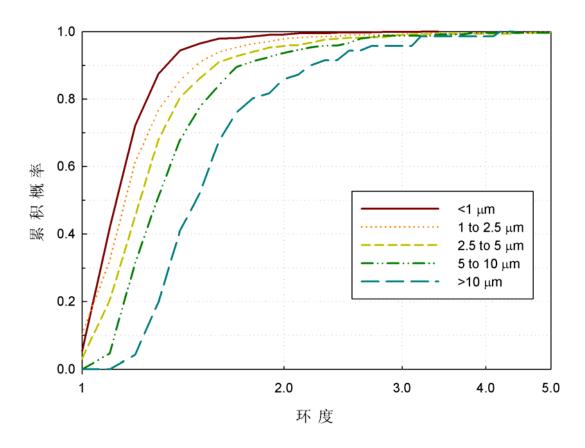


图5.8 不同粒径尺寸的气溶胶颗粒的环度或形状累积概率曲线图

Figure 5.8 Cumulative probability plots of shape or circularity for variously sized particles

5.4 气溶胶的来源分析—气团后向轨迹分析

为进一步验证并探讨乌鲁木齐河源 1 号冰川区大气气溶胶的来源,利用美国国家海洋和大气管理局大气资源实验室(NOAA Air Resources Laboratory)提供的 HYSPLIT(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory)气团轨迹模

型(Draxler and Rolph, 2003),结合美国国家环境预报中心 NCEP/NCAR I (CDC-I)气象数据库提供的全球再分析格点(2.5°×2.5°)数据对到达乌鲁木齐河源 1 号冰川区的气团轨迹进行了模拟计算。该轨迹模型目前已被广泛用于计算大气气溶胶的来源分析(e.g. Marenco et al., 2006; Ming et al., 2008)。

本文使用了明镜等(Ming et al., 2008; 张广兴等, 2008; 占明锦等, 2009)文中描述的聚类平均法模拟计算了到达乌鲁木齐河源1号冰川采样点的平均气团轨迹。所谓聚类平均法即按照轨迹路径最接近的原则把许多条轨迹分组考虑的方法。假设有N条轨迹,每条轨迹在起始时刻分别定义为空间方差为零,且各自独立的一个簇(定义每个簇的空间方差为簇内每条轨迹与簇平均轨迹对应点的距离平方和), 算出所有可能组合的两个簇的空间方差,选择两个簇合并为一个新簇,以使得合并后所有簇的空间方差之和(TSV)比合并前增加最小。研究表明,最初几步TSV迅速增加,然后TSV增加缓慢,但到分成一定数量的簇后,再进一步合并,则TSV又迅速增大,说明此时将要合并的两个簇已经很不相似。把TSV再次迅速增大的点作为分簇过程的结束点。在TSV迅速增大之前分出的各个簇即为所得到的最终的簇。算出这几个簇的平均轨迹,这些平均轨迹则代表了该采样点在这一时期中的几种主要气流类型(Draxler and Rolph, 2003; Ming et al., 2008; 占明锦等, 2009)。

实际模拟计算过程中以乌鲁木齐河源1号冰川4130 m处气溶胶样品的采集点作为气团运行的终点,使用HYSPLIT 4.8 model对2007年到达该采样点的气团轨迹(5天回溯)进行了模拟计算,并使用上述聚类平均法模拟计算了到达该采样点的平均气团轨迹。其中分别以每天4个时间,即:00:00、06:00、12:00 和18:00(UTC)作为气团运行的终点,以高于模型地面2700 m(AGL)的高度作为轨迹运行终点的高度。NCEP/NCAR I(CDC-I)气象数据库提供的全球再分析格点(2.5°×2.5°)数据资料来源于NOAA网站(http://www.arl.noaa.gov/)。模型中整套聚类工具用于计算聚类轨迹空间方差之和的百分比变化并计算所有轨迹的平均气团轨迹。

整理之后全年有1460条气团轨迹,使用HYSPLIT进行聚类平均后的结果如图 5.9所示。可以看出,2007年间到达乌鲁木齐河源1号冰川气溶胶采样点的气团轨迹主要分为3类。第一类气团轨迹(T_1)占全年总条数的33.6%,该气团源自于

哈萨克斯坦的干旱地区,经近地面由伊犁河谷进入并影响乌鲁木齐河源1号冰川上空;第二类气团轨迹(T2)占全年总条数的25.6%,该气团主要源自于俄罗

Cluster means - 2007 Backward trajectories CDC1 Meteorological Data

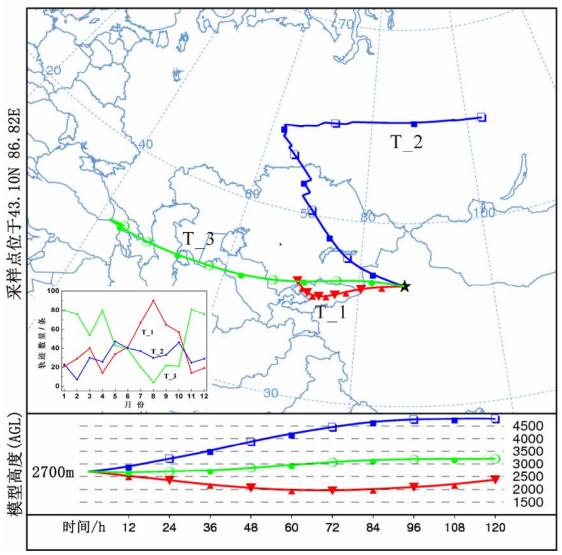


图5.9 2007年到达1号冰川采样点的气团轨迹聚类平均图

Figure 5.9 Cluster means trajectories ending at the sampling site of the Ürümqi glacier No. 1 in 2007

斯的西伯利亚,经过乌拉尔山南部以及哈萨克斯坦,通过阿拉山口或伊犁河谷等山口进入并影响乌鲁木齐河源1号冰川上空,这支气流主要在高空平流层内传输,代表的为高空远距离传输的气团;第三类气团轨迹(T3)占全年总条数的40.8%,

其主要受西风带纬向环流的影响,为一些起源于地中海,黑海,里海和中亚地区的远距离传输的气团。由此可以看出,尽管到达乌鲁木齐河源1号冰川地区的气团轨迹有着不同的起源点,但是它们主要都来自于西面以及西北方向,与此地盛行的西风环流比较吻合,且所有气团轨迹都经过中亚干旱半干旱地区。因此,乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶中大量的矿物颗粒可能主要归因于经过这些沙尘源区的气团。由5.1部分的讨论可知,Aizen et al. (2004)对天山地区气象过程的研究也曾发现,到达天山山脉的气团主要来自于西面,并认为西面吉尔吉斯斯坦、哈萨克斯坦、土库曼斯坦和乌兹别克斯坦等地区的气溶胶颗粒极易在西风环流的影响下传输至天山地区。

图 5.9 中还给出了这三类气团轨迹(T_1、T_2 和 T_3)在全年 12 个月中的数量分布情况。第三类气团轨迹(T_3)较其他两类气团在冬、春季都占有明显的优势,这与天山地区冬、春季盛行西风环流有着密切的关系。而第一类气团轨迹(T_1)则在 6-10 月份之间较为盛行,表明在这之间有大量的沙尘颗粒从哈萨克斯坦的干旱地区输入至乌鲁木齐河源 1 号冰川,这些沙尘的输入可能造成了乌鲁木齐河源 1 号冰川地区气溶胶颗粒数浓度在秋季出现比较高值。此外,由图 5.9 可见,到达乌鲁木齐河源 1 号冰川区的气团大多并不经过其东北方的乌鲁木齐市,这个结果与前面文中的推论一致,进一步表明了乌鲁木齐市的人为污染对该地区影响程度不大。因此,2007 年在乌鲁木齐河源 1 号冰川区采集的大气气溶胶仍能反映该区较为清洁的大气本底状况,此外,也反映了对流层中上部长距离传输的中亚粉尘的情况。

5.5 小结

本章通过使用带 X 射线能谱的扫描电镜(SEM-EDX)对位于中亚沙尘源区的天山乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶样品进行了单颗粒形貌及元素组成等特征分析。综合气溶胶颗粒形貌和元素组成的分析结果可知,乌鲁木齐河源 1 号冰川地区大气气溶胶主要以 5 种颗粒为主:富 Si 颗粒、富 Ca 颗粒、富 Fe 颗粒、富 K 颗粒和富 S 颗粒;其中约有 98.3%的颗粒为硅铝酸盐、石英、方解石等粘土矿物颗粒,仅有 1.7%的气溶胶颗粒(0.6 %的富 Fe 颗粒物和 1.1%富 S 颗粒物)可能来自于人类活动而产生的污染物,由此表明附近乌鲁木齐市的人为污染对乌

鲁木齐河源1号冰川地区影响程度不大。此外,颗粒粒径及形状参数(环度)的 分析表明,该地区主要以形状不规则的非圆形矿物颗粒为主,整体样品中约有 75%的气溶胶颗粒粒径小于 2.5 μm, 其中主要分布在 0.8-2.5 μm 之间。通过对气 溶胶颗粒数量浓度、粒径以及环度的季节分布特征分析可知, 不同的气象参数对 气溶胶的特征有着明显的影响。其中春、秋季天山周边及西部中亚地区频发的沙 尘暴事件是造成这两季气溶胶颗粒数量剧增,尺寸及形状变化的主要原因:而夏 季的强降水则是造成该地区夏季空气清洁,气溶胶颗粒粒径与环度较小的主要原 因, 冬季的强逆温层则进一步阻止了附近乌鲁木齐市的污染物向该地区扩散, 因 此冬季该地区空气仍较为清洁,大气中气溶胶颗粒数量较少。全年气团后向轨迹 的聚类平均分析进一步表明乌鲁木齐河源 1 号冰川地区的大气气溶胶与来自于 中亚地区的沙尘颗粒有关。该地区主要受来自于西面中亚地区高空气流的影响, 且不论起源相同与否均经过中亚的干旱、半干旱地区,因此认为天山西部中亚地 区的干旱和半干旱地带为该区矿物粉尘等的重要来源,乌鲁木齐河源1号冰川地 区的大气气溶胶可以反映对流层中上部长距离传输的中亚粉尘的情况。由于分析 过程中并未发现大量烟尘及燃煤飞灰等乌鲁木齐市地区较多的人为污染物,目由 人类活动产生的富含 S 的颗粒物等含量也远低于北京等城市人口密集地区,因此 认为乌鲁木齐河源 1 号冰川受人类活动影响程度较小, 大气较为清洁, 乌鲁木齐 河源1号冰川大气气溶胶代表了中亚沙尘源区对流层中上部大气的本底值,为进 一步研究中亚沙尘源区的气溶胶特征、计算冰川区气溶胶辐射强迫等提供了基础 数据。

第六章 天山博格达峰地区夏季大气气溶胶的化学特征及 来源分析

可溶无机离子是气溶胶颗粒中的重要组成部分在大气中起着重要作用。有关气溶胶可溶无机离子的研究可以为研究局地污染等对区域生态系统的影响提供重要信息(Wang et al., 2005)。同时辅以单颗粒的相关研究,可以给出更多有关气溶胶颗粒形貌、元素组成、聚集状态等信息(e.g. Paoletti et al., 2002; Shi et al., 2003; Reid et al., 2003; Gao et al., 2007; Srivastava et al., 2009)。单颗粒分析和离子组成的整体分析两种研究方法的结合可以相互补充,给出更为清晰的相关气溶胶的特征信息。这种相结合的研究方法目前已被广泛应用于研究城市及其他地区的气溶胶颗粒(e.g. Yue et al., 2006; Sharma and Srinivas, 2009; Cong et al., 2010),但是中亚高山地区,如天山地区的相关研究却开展的较少。

由第一章文献综述和第二章研究区概况可知,天山山脉地处中亚沙尘源区, 而中亚地区不但是全球大气中沙尘的重要来源, 目其沙尘可以从中亚地区传输到 东亚、北太平洋直至格陵兰等地区,对全球气候有着重要的影响(Gao et al., 1992: Biscaye et al., 1997; Zhang et al., 1997; Arimoto et al., 2006)。在毗邻中亚沙 尘源区的冰川上开展大气气溶胶的研究,可以直接反映沙尘源区对流层中、上部 的大气环境,对理解中亚地区沙尘的传输机制及其对全球气候的响应和影响都具 有十分重要的意义。但同时由于天山山脉东西绵延长约 2500 km, 受局地环流的 影响不同冰川区会有相对不同的大气环境,从而导致不同的雪冰记录。为详细的 了解并掌握整个天山山脉冰川区的大气环境及其与雪冰记录的关系,天山冰川站 在乌鲁木齐河源1号冰川建立大气气溶胶样品长期定位观测与采集的同时,在天 山其他冰川区也逐步开展了短期的气溶胶样品的采集与研究。其中为研究夏季低 粉尘期天山东西地区的差异,分别于2005、2006年、2007年和2008年在哈密 庙儿沟平顶冰川、奎屯哈希勒根 51 号冰川、托木尔峰冰川区的木扎尔特及克其 克库孜巴依冰川、青冰滩72号冰川等地开展了夏季气溶胶样品采集与观测。2009 年我们选取了位于乌鲁木齐市下风口附近 60 km 处天池博格达峰地区的博格达 扇形分流冰川区开展了大气气溶胶的密集采样工作,以期获得人类污染对冰川区

大气环境的影响状况。本章主要对博格达峰地区博格达扇形分流冰川区夏季大气 气溶胶的化学特征及来源进行了初步分析与探讨。

博格达峰以其最高峰 5445 m 的海拔为研究对流层中长距离的中亚沙尘气溶 胶及其对局部乃至全球气候变化都提供得天独厚的条件。此外, 博格达峰位于乌 鲁木齐市东边下风口方向约 60 km 处。乌鲁木齐市作为新疆维吾尔自治区的首 府,其人口多达 200 多万,在过去的二十年中为全球污染最严重的 10 大城市之 一(Mamtimin and Meixner, 2007)。因此,博格达峰地区大气气溶胶的研究也为 研究人类活动对较为偏远的冰川区的影响提供了条件。由第五章可知,有关乌鲁 木齐市对天山地区的影响一直是长期以来比较有争议的问题(e.g. Wake et al., 1992; Williams et al., 1992; Sun et al., 1998; Hou et al., 1999; Lee et al., 2003; Zhao et al., 2008)。而由于路途较远,且工作环境较为恶劣,有关天山博格达峰 地区的大气化学特征至今仍较为欠缺。到目前为止,除 1981 年 Watanabe et al. (1983) 对该地区雪冰样品等进行了可溶离子的简单分析外, 仅有 1989 年在该 区采集的两个雪坑样品(Wake et al., 1992)。为进一步获取更为直接的反映该区 大气状况的样品,2009年7月26日到8月4日期间在天山博格达扇形分流冰川 区开展了为期 10 天的气溶胶密集采样工作。尽管采样时间较短,但是填补了该 地区的空白,为研究该区夏季大气气溶胶特征及其来源提供了条件。我们主要对 采集的10个气溶胶样品进行了离子化学特征和单颗粒特征分析。

6.1 博格达峰地区大气气溶胶的离子化学特征

6.1.1 气溶胶中可溶无机离子的浓度变化特征

由上文可知,博格达峰考察期间共采集了10个气溶胶样品。为给出该地区气溶胶化学组成等的整体信息,表6.1中列出了每日采集的气溶胶样品中主要无机离子如Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻的浓度及其他相关信息。由表6.1可见,所有阴离子中,硫酸根的浓度最高,其次是硝酸根,Cl⁻离子含量最低。SO₄²⁻的平均浓度为0.86±0.56 μg·m⁻³,浓度变化范围为0.18~1.82 μg·m⁻³;NO₃⁻的平均浓度为0.56±0.51μg·m⁻³,浓度变化范围为0.11~1.32 μg·m⁻³;Cl⁻的的平均浓度为0.05±0.05 μg·m⁻³,浓度变化范围从检测不到含量到0.15μg·m⁻³。对于阳离子,可以看出,Ca²⁺在所有分析的阳离子中含量最高,其平均浓度约为0.28±0.17

μg·m⁻³,浓度变化范围为0.04~0.54 μg·m⁻³。而其他阳离子如K⁺、Na⁺、NH₄⁺和Mg²⁺等浓度含量相对比较低,其平均离子浓度仅有0.006~0.13 μg·m⁻³。

表6.1 博格达峰地区气溶胶样品中可溶无机离子的浓度及离子平衡

Table 6.1 Concentrations and ion balances of the water-soluble inorganic ions over Mt. Bogda

采样				离子浓度	莧/μg·m ⁻	3			$\Sigma^+/$	$\Sigma^{-}/$	Σ^+/Σ^-
日期	Cl	NO ₃	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg^{2+}	Ca ²⁺	μeq·m ⁻³	μeq·m ⁻³	Z /Z
7-26	0.029	0.283	0.346	0.051	0.032	0.053	0.008	0.181	0.015	0.013	1.15
7-27	-	0.171	0.960	0.141	0.034	0.193	-	0.262	0.026	0.023	1.13
7-28	0.008	0.114	0.252	0.040	0.019	0.036	0.004	0.138	0.011	0.007	1.57
7-29	0.112	1.315	1.820	0.165	0.264	0.267	0.008	0.541	0.056	0.062	0.90
7-30	0.063	1.114	0.504	0.119	0.023	0.194	0.005	0.129	0.018	0.030	0.60
7-31	0.001	-	0.180	0.015	0.014	0.020	-	0.043	0.004	0.004	1.00
8-1	0.044	0.248	0.751	0.104	0.066	0.121	-	0.217	0.022	0.021	1.05
8-2	0.035	0.322	0.983	0.100	0.135	0.060	0.020	0.376	0.034	0.027	1.26
8-3	0.035	0.745	1.234	0.045	0.232	0.074	0.018	0.362	0.036	0.039	0.92
8-4	0.149	1.318	1.543	0.290	0.065	0.321	-	0.539	0.051	0.058	0.88
平均 值	0.048	0.563	0.857	0.107	0.088	0.134	0.006	0.279	0.027	0.028	1.05
标准 方差	0.049	0.514	0.557	0.080	0.092	0.104	0.007	0.171	0.017	0.020	0.26
最小 值	0.001	0.114	0.180	0.015	0.014	0.020	0.004	0.043	0.004	0.004	0.60
最大 值	0.149	1.318	1.820	0.290	0.264	0.321	0.020	0.541	0.056	0.062	1.57
最大 /最 小	149	12	10	19	19	16	5	13	14	16	3

为了评估该地区气溶胶颗粒的离子平衡,首先需要将离子的质量浓度 (μg·m⁻³) 转换为其当量浓度 (μeq·m⁻³) 来进行分析。转换的计算方法如下:

$$\Sigma^{+} = Na^{+}/23 + NH_{4}^{+}/18 + K^{+}/39 + Mg^{2+}/12 + Ca^{2+}/20$$
 (1)

$$\Sigma^{-} = Cl^{-}/35.5 + NO_{3}^{-}/62 + SO_{4}^{2-}/48$$
 (2)

其次在阴、阳离子浓度均转换为当量浓度后,将阴阳离子总当量浓度的比值进行

计算分析,如表6.1中 Σ^+/Σ^- ,然后即可对离子平衡进行分析评估。目前大量针对气溶胶可溶离子的研究及环境酸碱性的研究均使用阴、阳离子总当量浓度比值法来分析评估其离子平衡(e.g. Wang et al.,2005; Wu et al.,2006; Khoder and Hassan,2008; Shen et al.,2009; Verma et al.,2010)。

由表6.1可见,在博格达扇形分流冰川区采集的这10个大气气溶胶样品中阳 离子与阴离子总当量浓度的比值变化范围为0.60至1.57。造成其比值差异性的原 因可能与到达该采样点的气团不同有关,不同起源地的气团如来自于自然源和人 为源的气团会导致不同的大气环境如碱性或酸性。7月79、30日和8月3、4日采 集的大气气溶胶样品其阳离子和阴离子总当量浓度的比值 Σ^+/Σ^- 均小于1.0,表明 这几天中该处大气环境呈现出酸性。这与 NO_3 和 SO_4 2在这几日中比阳离子明显 增多的多有关。7月31日采集的气溶胶样品中 Σ^+/Σ^- 比值约为1.0,表明这天该处大 气环境基本为中性。剩余其他几天中样品的 Σ^+/Σ^- 比值均大于1.0,表明其对应的 大气环境呈现出碱性。所有采集的这10个样品中,阳离子和阴离子总当量浓度比 值 Σ^+/Σ 的平均值为1.05,几乎接近1.0,表明此离子平衡计算法将几乎所有离子都 量化考虑了。将所有阴离子的当量浓度与所有阳离子的当量浓度作图,如图6.1 所示。可以看出,图中所得趋势线的斜率低于整数1.0,为0.83,相关系数R为0.96。 这个结果意味着阳离子的缺失。造成这一结果的原因可能因为分析计算中并没有 考虑 H^+ , 也可能与 NH_4^+ 的蒸发转变为气体挥发掉有关(Wang et al., 2005, 2006; Shen et al., 2009)。研究表明,造成NH₄⁺汽化或挥发的主要原因是较高的温度 (Khoder and Hassan, 2008)。但是由第二章研究区概况介绍可知,博格达峰地 区及博格达扇形分流冰川区气温较低,因此认为我们的样品中NH4⁺汽化或挥发 的比例不大。此外,有机离子是气溶胶颗粒中的另一重要组成部分,由于我们的 样品中并未分析有机离子,因此这也可能是造成离子平衡的计算中存在部分误差 的一个重要因素。由于可能存在于气溶胶样品中的甲酸根(HCOO)、乙酸根 $(CH_{1}COO^{-})$ 等其他有机酸离子并未进行检测分析,所以阴离子总当量浓度值 Σ 可能比实际值要小,而实际的当量浓度比值 Σ^+/Σ^- 则可能更小。因此,表6.1中7月 26、27等几日中较高的 Σ^+/Σ^- 比值也可能与样品中有机离子(如HCOO $^-$ 、CH₃COO $^-$ 等)、碳酸根 (CO₃²⁻)、碳酸氢根 (HCO₃-)、F-、NO₂-、PO₄³⁻ 和 Br-等未检测分 析有关(Wang et al., 2005: Khoder and Hassan, 2008)。

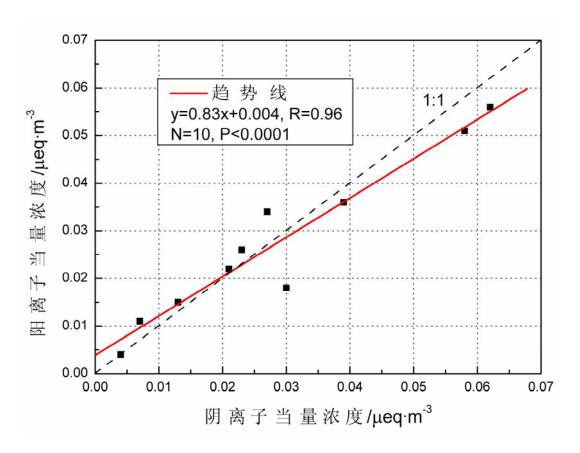


图6.1 博格达峰地区采集的气溶胶样品中主要可溶无机离子的离子平衡图

Figure 6.1 Ion balances of the major water-soluble inorganic ions in the aerosols over Mt. Bogda

6.1.2 可溶离子的相关性分析

表6.2 可溶离子间的相关系数

Table 6.2 Inter-species correlation coefficients

	Cl ⁻	NO ₃	SO_4^{2-}	Na ⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	K^{+}	Mg^{2+}	Ca ²⁺
Cl	1.000	0.902*	0.738**	0.843*	0.384	0.832*	-0.064	0.773*
NO_3		1.000	0.728**	0.709**	0.495	0.813*	0.082	0.697
SO_4^{2-}			1.000	0.714**	0.772*	0.742**	0.235	0.964*
Na^+				1.000	0.130	0.934*	-0.268	0.736**
$\mathrm{NH_4}^+$					1.000	0.229	0.630	0.718**
K^{+}						1.000	-0.324	0.687**
$\mathrm{Mg}^{2^{+}}$							1.000	0.304
Ca^{2+}								1.000

注: * 置信区间为0.05, ** 置信区间为0.01。

为了辨别和区分不同离子的来源信息,对离子间的相关系数进行了计算,如 表 $6.2~\mathrm{fh}$ 示。 Ca^{2+} 和 $\mathrm{SO_4}^{2-}$ 表现出较为显著的相关性,在置信区间为 $0.05~\mathrm{fh}$,其相

关系数为 0.964。此外, Ca^{2+} 和其他离子如 Na^{+} 、 K^{+} 、 Cl^{-} 和 NH_{4}^{+} 等也呈现出较好 的相关性。由于Ca²⁺通常富集在沙漠及黄土土壤中,甚至在沙漠及干旱地区采集 的气溶胶样品中也有大量的Ca²⁺富集,因此,在研究雪冰离子化学过程中Ca²⁺通 常作为沙尘的替代指标(e.g. Mayewski et al., 1993; Wolff 1996)。早先有关天 山地区气溶胶、雪坑及冰芯化学的研究认为天山周围的沙漠及干旱地区是该区 Ca²⁺的主要来源 (e.g., Williams et al., 1992; Sun et al., 1998; Aizen et al., 2004; 张坤等,2008)。由第五章的分析探讨可知,除周边的沙漠或土壤外,位于天山 山脉以西的里海和咸海中间地带的土壤可能也是该地区Ca²⁺的主要来源之一 (Claquin et al., 1999)。Okada and Kai (2004) 在研究塔克拉玛干沙漠附近策勒 地区气溶胶时认为沙漠中富集的富含Ca的矿物颗粒通常以 CaCO₃、CaSO₄、 $CaCO_3$ 和 $CaSO_4$ 或硅酸盐等内部混合物的形式存在。因此, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 之间的较 为显著的相关性表明两者之间有着相似的来源,均来自于沙漠的沙尘颗粒并可能 以CaSO₄的形式存在。除此之外,研究表明在天山西部咸海与莫因库姆沙漠之间 的存在有大量的蒸发盐沉积地带,其中硫酸盐(包括石膏等)含量较为丰富 (Kreutz and Sholkovitz, 2000),因此这也可能是博格达峰地区气溶胶中SO₄²的 一个主要来源。当然,由家庭供暖或工业等使用煤燃烧排放的SO₂及其氧化物也 是SO₄2-的另一可能来源。位于博格达峰西边约 60 km处的乌鲁木齐市,由于供暖 等使用的燃煤排放使其成为严重的空气污染城市(Mamtimin and Meixner 2007; Li et al., 2008)。尽管夏季乌鲁木齐市不存在集中供暖等而产生燃煤的污染,但 是工业生产以及其他化石燃料的燃烧仍然可能是博格达峰地SO₄2-的潜在来源。 为了区分自然来源和人为来源的 SO_4^2 , 我们使用了明镜等(Ming et al., 2007) 在研究珠穆朗玛峰东绒布冰川大气气溶胶时使用的方法,即通过 SO_4^2 -/ Ca^{2+} 当量 浓度的比值来确定SO42-的潜在来源:如珠峰地区气溶胶样品中SO42-和Ca2+较高 当量浓度比值 $(SO_4^{2-}/Ca^{2+}=43.2, 138.8)$ 表明 SO_4^{2-} 和自然来源的 Ca^{2+} 不同,主要 来自于人为源; 较低的比值($SO_4^{2-}/Ca^{2+}=3.8$)表明 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的来源相似,主 要来自于自然源,如沙尘等。我们在博格达峰地区采集的气溶胶样品中SO₄2-/Ca²⁺ 当量浓度的比值约在 0.8 到 1.8 之间,因此,推断认为博格达峰地区的气溶胶样 品中SO₄²·主要来自于自然源。

除此之外, SO_4^2 -和 NH_4 ⁺同样具有较为显著的相关性,在置信区间为 0.05 时,

其相关系数为 0.772,表明被 Ca^{2+} 中和剩余的部分 SO_4^{2-} 可能还被 NH_4^+ 部分中和。同Khoder and Hassan(2008)在研究开罗市大气气溶胶样品的可溶离子组成时结果较为类似, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 两两之间均存在较显著的相关性,由此推测其在大气气溶胶样品中可能以 $(NH_4)_2SO_4$ · $CaSO_4$ · $2H_2O$ 的形式存。研究表明,二次气溶胶 $(NH_4)_2SO_4$ 通常由 SO_2 氧化而形成的 H_2SO_4 与 NH_3 反应而形成,且由于夏季较高气相中间体的高转化率,因此夏季时 $(NH_4)_2SO_4$ 的产率也比较高(Wang et al.,2005)。其中氨气(NH_3)是大气中含量最多的碱性气体成分。天山地区的氨气可能来自于该地区人类农牧活动,如畜牧场、农田施肥、有机质等的分解等(Sun et al.,1998;Kreutz et al.,2001;Wu et al.,2006;Verma et al.,2010)。除 SO_4^{2-} 之外, NH_4^+ 和其他离子间没有明显的相关性,表明 NH_4^+ 和其他离子的来源都不相同。

除NH₄⁺和Mg²⁺之外,Na⁺、K⁺、Cl⁻与其他离子都有较为显著的相关性: 其与 Ca²⁺之间显著的相关性表明其可能与Ca²⁺有着相似的来源,可能来自于相同的沙 尘源区。通过对塔克拉玛干沙漠中采集的气溶胶样品的分析发现岩盐(NaCl)颗 粒在沙尘中较为普遍(Okada and Kai,2004),因此,博格达峰地区的Na⁺和Cl⁻也可能来自于塔克拉玛干沙漠中的岩盐。天山地区的其它研究(Wake et al., 1990; Sun et al., 1998)也曾认为该地区中的Na⁺和Cl⁻代表了大量富含Na和Cl的矿物颗粒的输入,而这些颗粒主要来自于天山山脉周围广袤干旱区的蒸发盐沉积物。由于K⁺与Na⁺之间存在较高的相关性,因此认为K⁺也可能来自于周围的蒸发盐。

NO₃ 通常认为是排放的NO_x的反应产物,NO_x的排放主要源自于化石燃料的燃烧以及生物质燃料的燃烧(Wang et al., 2006; Wu et al., 2006)。在碱性大气环境中,由NO_x氧化而形成的气态HNO₃可以被吸附在矿物颗粒的表面并与之发生反应生成硝酸盐(Mamane and Gottlieb,1992)。因此,这可能造成是NO₃ 与Na⁺、K⁺和Cl⁻相关性较为显著的主要原因。已报道的大量研究认为,机动车尾气排放是造成大气中NO₃ 浓度增加的重要因素(e.g. Arimoto et al., 1996; Wang et al., 2005, 2006; Khoder and Hassan 2008; Bhaskar et al., 2009)。有关阿尔泰山地区Belukha冰川冰芯化学的研究也认为,附近城市中机动车等交通工具的增多而排放的大量NO_x是冰芯中硝酸盐浓度增加的主要原因(Olivier et al., 2003)。因此,博格达峰地区较高浓度的NO₃ 可能与人类活动产生的污染有关,其中乌鲁

木齐市的交通排放可能是NO。的一种来源。

6.1.3 与雪坑及其他地区的对比

由表6.1可知,博格达峰地区采集的气溶胶样品中,各离子的平均浓度排序 如下: $SO_4^{2-}(0.857 \text{ µg·m}^{-3}) > NO_3^{-}(0.563 \text{ µg·m}^{-3}) > Ca^{2+}(0.279 \text{ µg·m}^{-3}) > K^+(0.134 \text{ µg·m}^{-3})$ $\mu g \cdot m^{-3}$) > Na^{+} (0.107 $\mu g \cdot m^{-3}$) > NH_{4}^{+} (0.088 $\mu g \cdot m^{-3}$) > Cl^{-} (0.048 $\mu g \cdot m^{-3}$) > Mg^{2+} (0.006 ug·m⁻³), 这1989年在该地区采集的雪坑样品中离子化学组成明显不同。 雪坑样品中各离子的平均浓度排序如下: SO_4^{2-} (3355.2 $\mu g \cdot m^{-3}$) > Ca^{2+} (1726 $\mu g \cdot m^{-3}$) $> \text{Na}^+ (1568.6 \ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) > \text{Cl}^- (443.8 \ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) > \text{NO}_3^- (328.6 \ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) > \text{Mg}^{2+} (120 \ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ > K⁺ (113.1 μg·m⁻³) (Wake et al., 1992)。由于1989年4月份采集的雪坑样品代表 了从1988年冬季到1989年春季将近6个月的积累,因此,雪坑样品中离子的浓度 明显高于我们采集的气溶胶样品。但是根据离子浓度的排序仍可以得出部分结 论:气溶胶样品中NO3对整体离子浓度的贡献明显大于雪坑样品,但是由于离子 在气-雪-冰中的迁移过程比较复杂,因此,不能简单的推断为该地区受到人类污 染的影响从1989年到2009年间明显增加。根据赵中平等人(Zhao et al., 2006) 的研究表明,雪坑中硝酸根存在较高的移动性,NO。更易在淋溶等过程中从雪坑 中迁移到冰芯中,从而使雪坑中NO3的浓度降低。因此,鉴于NO3在雪坑中存在 有复杂的迁移过程,单独使用雪坑中的NO;是不能准确反映1989年该地区的人为 污染究竟如何的。而气溶胶样品中Ca²⁺在整体离子浓度中较低的贡献率,则可能 与夏季为低粉尘期有关,夏季沙尘等的输入明显少于沙尘暴频发的春季,因此夏 季在该地区采集的气溶胶样品中 Ca^{2+} 的浓度明显较低。由于大气中 SO_4^{2-} 的来源较 为复杂,既有自然来源也有人为源的输入(Ming et al., 2007),因此不能简单 的认为雪坑中的SO42-仅来自于人类活动,而使用SO42-作为人为污染的替代指标 也是不够精确的。

除了1989年博格达峰地区采集的雪坑样品外,我们还将我们的分析结果与新疆其他本底地区与城市地区的样品进行了对比,以辨认该地区究竟是人为源还是自然源占主要地位。乌鲁木齐市作为新疆维吾尔族自治区的首府,其大气污染较为严重(Li et al.,2008),其总悬浮颗粒物(TSP)样品中主要无机离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻)的浓度大约为博格达峰采集的气溶胶样品中各离子浓度的18到333倍。尽管博格达峰地区气溶胶样品中较高浓度的

 NO_3 和 NH_4 ⁺,以及部分 SO_4 ²可能与乌鲁木齐市的人类活动有关,但是如此低的 离子浓度表明乌鲁木齐市的人为污染目前并不是控制该地区空气质量的主要因 素,即人为污染对该区影响程度不大。Akdala(47°06′N,87°58′E,562 m a.s.l.) 站是中国大气监测网络中的一个本底站,该大气本底站是国家大气成分本底观测 研究台站体系为监测以北疆背景区域的大气成分本底浓度而设置的站点,其位于 我国最西北端典型的大陆性温带干旱、半干旱气候地带, 地处新疆阿勒泰地区, 地理位置偏僻,附近常住居民很少,受局地人为污染的影响很小,代表了中国西 北高纬度干旱、半干旱地区大气的本底状况(Qu et al., 2009, 2010; 王力福等, 2009)。如果我们接受这种观点,即在Akdala采集的大气气溶胶样品代表了新疆 北部地区大本底状况,那么将我们在博格达峰地区采集的大气气溶胶样品与之相 比,尤其是那些认为可能来自于人类活动的离子,可以对博格达峰地区大气气溶 胶是否反映了该区本底状况及其主要来源进行判断。根据赵中平等(Zhao et al., 2008)将天山冰川站高山站降水样品中可溶离子与瓦里关山本底站对比(使用高 山站降水中某种离子浓度减去瓦里关山本底站降水中该离子浓度,之后除以高山 站样品中该离子浓度)来判断人为源及沙尘源贡献等方法,我们将博格达峰地区 采集的气溶胶样品与Akdala站采集的气溶胶样品进行了对比。其中Akdala站2004 年8月份采集的TSP样品中Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻离子的平均浓 度分别为: 0.49 μg·m⁻³、0.099 μg·m⁻³、0.51 μg·m⁻³、0.97 μg·m⁻³、0.22 μg·m⁻³、1.9 цg·m⁻³和0.86 цg·m⁻³ (Qu et al., 2010)。结合表6.1可以看出,除了7月27、29、30 日以及8月1、4日 K^+ 浓度较高,以及7月29、30日以及8月4日, NO_3^- 的浓度较高外, 其他离子浓度均低于Akdala大气本底站。此外,我们的气溶胶样品中 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 、 NH4⁺这些可能来自于人类活动的离子其浓度明显低于Akdala站2004年夏季到 2005春季采集的PM₁₀中这三种离子的整体平均浓度(分别为3.3、0.58和0.60 ug·m⁻³)(Qu et al., 2009)。因此,通过以上对比认为,尽管博格达峰地区受到了 一定程度的人为污染,但是影响程度不大,该地区大气气溶胶的离子浓度仍基本 反映了该区的本底值,且自然来源仍是该区大气气溶胶的主要来源。

6.2 单颗粒特征分析

通过带X射线能谱(EDX/EDS)的扫描电镜(SEM)及场发射扫描电镜

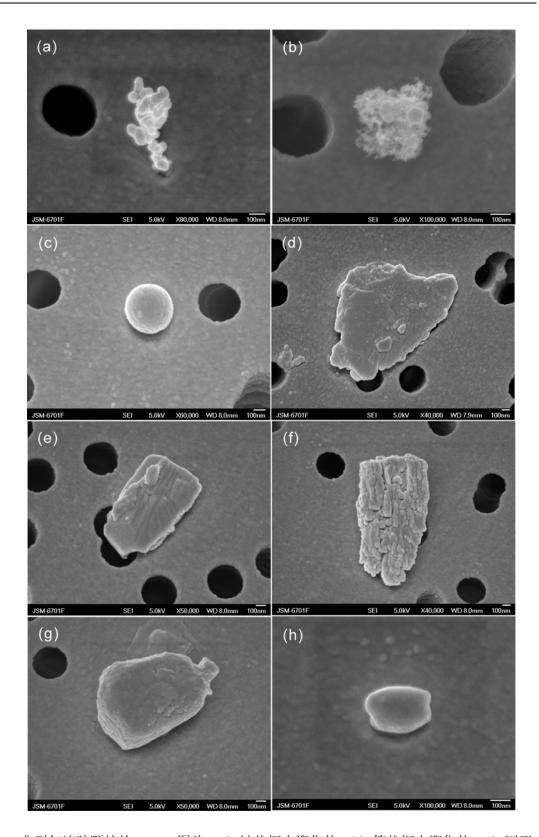


图6.2 典型气溶胶颗粒的FESEM图片: a) 链状烟尘聚集体; b) 簇状烟尘聚集体; c) 圆形飞灰颗粒; d) 硅铝酸盐; e) SiO₂; f) 硫酸钙; g) 碳酸钙; h) 富Fe颗粒物 Figure 6.2 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) images of typical aerosol particles: a) Chain like soot aggregates; b) Soot aggregates (cluster); c) Spherical fly ash; d) alumosilicate; e) SiO₂; f) calcium sulfate; g) CaCO₃; h) Fe-rich particles

(FESEM)对博格达峰地区采集的10个气溶胶样品中将近1500个单颗粒进行了颗粒形貌及元素组成等特征分析。结果显示,根据颗粒物的形貌及其元素组成等特征可将该地区气溶胶颗粒分为4种主要类型。图 6.2给出了不同放大倍数的典型气溶胶颗粒的形貌图,每类气溶胶颗粒的特征及其可能来源的具体分析如下文所述。

烟尘 (Soot)

烟尘聚集体约占分析总颗粒数目的15.1%,在样品中比较常见。烟尘颗粒的形貌较为独特,比较容易辨识,其通常以直径为20~50 nm的圆形小球聚集在一起。我们在博格达峰地区采集的气溶胶样品中,烟尘颗粒主要有两种形貌:一种是以各种小球串联在一起形成的链状结构,如图6.2a;一种为类似絮状物的簇状烟尘,如图6.2b所示。Hu et al. (2009)使用SEM-EDX对西安秦始皇兵马俑馆内采集的气溶胶总悬浮颗粒物进行单颗粒特征研究中认为类似絮状物的簇状烟尘通常为比较新鲜的烟尘颗粒,老化后的烟尘颗粒逐渐失去其簇状结构,但是仍以尺寸略大圆球状颗粒连接在一起,形成一种短链状结构。其他研究也认为烟尘颗粒的不同形貌特征(短链状结构与复杂簇状结构)与其不同来源有关,如化石燃料的类型,燃烧的条件以及大气的传输过程等(Chakrabarty et al., 2006; Yue et al., 2006; Cong et al., 2010)。

烟尘颗粒,也称黑碳,主要来自于化石燃料(如煤、汽油、柴油等)以及生物质(木材,秸秆等)等的不完全燃烧(Ming et al.,2009)。通常认为大量的烟尘颗粒主要来自于机动车尾气排放,即汽油或柴油的不完全燃烧(Shi et al.,2003; Yue et al.,2006)。有关乌鲁木齐市城市中心大气气溶胶单颗粒特征的研究也表明,乌鲁木齐市大气中存在有大量蓬松链状的烟尘颗粒,其主要来自于机动车的尾气排放(李娟等,2005)。因此,博格达峰地区气溶胶样品中的烟尘颗粒可能来自于乌鲁木齐市,这与离子的分析也较为一致,即采样这段时间内存在有一定程度的人为污染。

由于烟尘/黑碳对气候变化(全球变暖)、减少能见度以及危害人类健康都有着重要的作用(Venkataraman et al., 2005),近年来,越来越多的科学家开始重视有关黑碳的研究。研究表明,烟尘/黑碳颗粒沉积在冰川表面后,可以明显的降低冰川表面的反照率,从而影响冰川的加速消融(Ming et al., 2009; Xu et al.,

2009)。因此,博格达峰地区发现的较多烟尘颗粒也可能是影响该地区冰川加速消融的一个重要因素。研究表明博格达峰北坡研究区在1962年包含有99条冰川,1962-2006年期间,面积减小16.9%,平均每条冰川缩小0.107 km²,末端退缩速,3.6 m/a。博格达北坡扇形分流冰川和四工河4号冰川,在1962-2006年间,面积分别缩小了7.1%和10.6%,末端平均退缩速率分别为8.7 m/a和7.5 m/a。2009年考察发现,冰川末端与1981年考察时相比,出现大量冰川湖泊,冰面消融量有增大的趋势(李忠勤等,2010)。但是博格达峰地区冰川表面雪冰中烟尘颗粒的浓度,及其对冰川消融的贡献率等具体的定量分析等还有待于进一步的仔细研究。

飞灰 (Fly ash)

飞灰颗粒通常为光滑的圆球状,且其直径大于100 nm,如图6.2c所示。研究表明飞灰颗粒的化学元素组成与土壤矿物颗粒类似,主要为富含Si、Al的硅铝酸盐,此外还含有少量Na、Mg、Ca、Fe等元素(Hu et al.,2006; Xie et al.,2005,2009)。但是土壤矿物颗粒等通常以不规则形状存在,而飞灰颗粒很大程度上几乎接近于圆球状。Xie et al. (2005)研究认为这种接近于圆球状的颗粒源自于高温燃烧中的流体融化,煤炭燃烧以及冶炼厂等是这种颗粒的主要来源。乌鲁木齐市冬季气溶胶中飞灰颗粒较为富集,与冬季集中供暖期大量燃煤的排放有关(李娟等,2005),供暖于4月份停止,之后气溶胶中飞灰颗粒明显减少,但是一些大型冶炼厂仍然会释放出这种颗粒物,因此,夏季仍会有一定数量的飞灰颗粒排放至大气中。博格达峰地区采集的气溶胶中圆形飞灰颗粒约占分析颗粒物总数的4.7%,这些颗粒可能与夏季乌鲁木齐市的工厂排放等有关。

矿物颗粒(Mineral Particles)

矿物颗粒包括硅铝酸盐、石英、长石、石膏、方解石等,是博格达峰地区气溶胶样品中最为富集的颗粒物。矿物颗粒的粒径分布在0.5~11 μm之间,尽管变化范围较大,但主要分布在0.5~2.5 μm之间。硅铝酸盐的EDX能谱中显示出含有大量的Si和Al,此外,还有部分其他元素,如Na、Mg、K、Ca、Ti和Fe等。与第五章略微不同,本章中还将主要组成为Si-Al-Ca、Si-Al-K、Si-Al-Fe以及Si-Ca的富Ca、富K及富Fe颗粒物也划分到硅铝酸盐这类颗粒物中。这些颗粒物通常都具有不规则的形状,如图6.2d所示,表明其主要来自于自然源。将能谱中主要为元

素Si的颗粒认为是石英(SiO₂)颗粒,其不规则形状如图6.2e所示。作为沙尘以及许多岩石中的一种主要成分,石英在陆源地区较为普遍。我们所采集的气溶胶样品中,硅铝酸盐和石英约占所有分析颗粒物的59.6%,为该地区气溶胶颗粒中的主要组成成分。结合第五章的分析探讨可知,这个比例与乌鲁木齐河源1号冰川区2007年采集的大气气溶胶样品中富Si颗粒物含量类似,此外,也与天山山脉Zailiysky Alatau山北坡一个哈萨克斯坦大气本底站采集的气溶胶样品(Hoornaert et al., 2004)、珠穆朗玛峰东绒布冰川区气溶胶样品(Cong et al., 2010)及塔克拉玛干沙漠附近的气溶胶(Okada et al., 2004)研究结果类似。因此认为,这些硅铝酸盐和石英颗粒主要来自于周围的沙尘源区以及风蚀土壤颗粒。

除富含Si、Al的硅铝酸盐及石英外,博格达峰地区大气气溶胶中约有19.3%的 颗粒物中Ca含量较高。基于EDX分析所得的能谱图可见,这类富含Ca的颗粒物 主要分为两类:一类为硫酸钙,其颗粒物中元素Ca、S含量均较高,且几乎相当; 另一类为碳酸钙,其X射线能谱中显示仅有Ca的相对含量较高。由于X射线能谱 仪仅能分析原子序数大于11的元素,因此认为含Ca的颗粒中可能还含有C、O等 元素。其中硫酸钙主要有两种来源:一种是自然来源,如石膏等是地壳中的一种 典型矿物颗粒:另一种则可能来自于传输过程中硫酸与碳酸盐颗粒的反应产物 (Gao et al., 2007; Cong et al., 2010)。由图6.2f中的不规则形貌可知,博格达 峰地区大气气溶胶样品中硫酸钙颗粒主要可能来自于陆源地壳,以石膏的形式存 在。这类颗粒约占总分析颗粒物的11.4%。结合第五章分析可知,研究表明在天 山西部咸海与莫因库姆沙漠之间的存在有大量的蒸发盐沉积地带,富含石膏的蒸 发盐沉积物如盐土等分布较为广泛(Kreutz and Sholkovitz, 2000)。因此这些地 区可能是该地区大气气溶胶中硫酸钙颗粒物的源区。这类自然来源的硫酸钙颗粒 物的存在,表明该地区中仅通过雪样中硫酸根的浓度来作为人为污染的替代物是 不够精确的,可能会存在部分误差。从矿物学的角度来看,碳酸钙颗粒(图6.2g) 可能以石灰石或方解石的形式存在。由第五章可知,研究表明天山山脉以西地区 的里海和咸海中间地带富含有大量的方解石,所占比例可能为这个区域乃至全球 最高值(Claquin et al., 1999),而且天山山脉周边的的中亚大气粉尘主要有三种组 成,分别为黄土、方解石和石膏(Kreutz and Sholkovitz, 2000)。因此,这些富 含Ca的颗粒物可能来自于周边的沙漠或土壤,或来自于较远的天山西部地区并经 过长距离传输输入到此地。博格达峰地区气溶胶样品中仅有7.9%的该类颗粒物,这可能与夏季低粉尘期这类颗粒的输入相对较少有关。

其他颗粒 (Other Particles)

其他颗粒包括富含Fe的颗粒和少量未辨认的颗粒,总共约占总分析颗粒物的 1.3%。这类富Fe颗粒与第五章中分类略微不同,不包含有富含Fe的硅铝酸盐颗粒物,可能为Fe氧化物或氢氧化物。这类颗粒物通常也认为有自然和人为两种来源,可能来自于土壤风蚀等,也可能来自于采矿、钢铁冶炼工业等。此外煤的燃烧也是富Fe颗粒的一种来源,煤中的黄铁矿(FeS₂)可被氧化而产生富含Fe的氧化物(Xie et al.,2009)。研究标明源自于高温熔炉的富含Fe的颗粒通常为圆形,源自于自然源的颗粒通常具有不规则的形状(Cong et al.,2010)。由图6.2h可见,虽然这类颗粒物并非全部为圆形(接近于圆球),但颗粒物的表面及边缘光滑,与自然源的矿物颗粒明显不同。因此,认为这些颗粒物可能源自于高温燃烧过程,钢铁冶炼工厂或者仅为燃煤的燃烧等。少量未被检测出元素组成的颗粒可能是一些富含C、N、O等轻元素的有机颗粒物,或生物颗粒。这类颗粒约占总分析颗粒物的0.5%,几乎不存在,因此并未将其单独分类并进行探讨。

综上所述,博格达峰地区大气气溶胶样品中所分析的1500个颗粒中约有78.9%的颗粒物可能为来自于自然源的矿物粉尘颗粒,21.1%的颗粒则可能源自于人类活动的排放物。这表明在采样期间,虽然存在有一定程度的人为污染,但是在博格达扇形分流冰川区采集的大气气溶胶仍以自然来源为主。冰川表面的反照率,是除净积累、气温、流体动力学外影响冰川物质平衡的另一重要元素,目前大量的研究集中在沉降于雪冰表面的黑碳,研究认为沉降在冰川表面的烟尘/黑碳颗粒物能够增加太阳辐射的吸收,强烈的减少反照率,从而导致冰川的加速消融(e.g. Ming et al.,2009;Xu et al.,2009)。但是Takeuchi和李忠勤(2008)认为冰川表面的沉积的冰尘/矿物粉尘也对冰川表面反照率的减少具有重大的贡献,冰川表面沙尘颗粒的富集也可能是造成冰川消融退缩的一大因素。因此,更多的研究需要兼顾两者,既研究黑碳对冰川反照率的影响,也研究粉尘对冰川反照率的研究,从而为进一步计算并获得各种物质对造成冰川消融退缩的贡献率提供更为精确的信息。

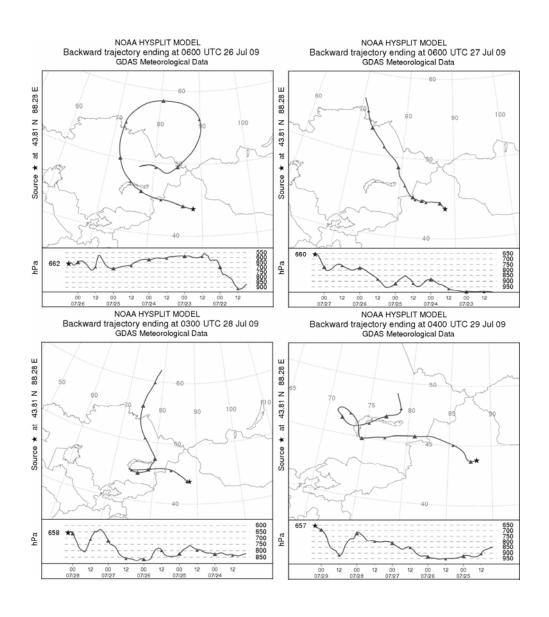
6.3 气团轨迹分析

为进一步验证并探讨博格达峰地区大气气溶胶的来源,同第五章一样,使用美国国家海洋和大气管理局大气资源实验室(NOAA Air Resources Laboratory)提供的HYSPLIT(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory)气团轨迹模型(Draxler and Rolph, 2003),结合美国国家环境预报中心(NCEP)气象数据库提供的气象数据对到达博格达扇形分流冰川采样点的气团轨迹进行了模拟计算。不同的是,由于采集时间较短,因此并未使用第五章中描述的聚类平均法计算到达采样点的平均气团轨迹,只是计算了每日在采样期间到达采样点的气团轨迹。

具体计算过程中本章以博格达扇形分流冰川末端终碛垅处气溶胶样品的采集点(43°48′N,88°16′E,3546 m a.s.l.)作为气团运行的终点,使用网上提供HYSPLIT模型对采样期间到达该采样点的每日的气团轨迹(5天回溯)进行了模拟计算,气团运行的终点即样品开始采集的起始时间,大约在每天的0:00到6:00(UTC)之间。运行该模型使用的气象数据集为美国国家环境预报中心(NCEP)提供的全球数据集合(GDAS),其来源于NOAA网站(http://www.arl.noaa.gov/)。模型运算中垂直运动的计算通过气象模型中垂直速度完成,模型的输出以一组相匹配的经纬度来确定每间隔12小时的气团位置,并以气压形式来反映气团的垂直运动情况。

图6.3给出了采样期间每日到达博格达扇形分流冰川区气溶胶样品采集点的气团轨迹。可以看出,大多数气团均来自于西边或西北方向。由图6.4给出的采样期间博格达峰地区风向频率的统计分布可以看出,采样期间该地区的主导风向为西北风。气团轨迹的结果与采样期间的气象数据较为吻合。结合表6.1中所列的气溶胶中主要无机离子的浓度,可以将到达采样点的气团轨迹分为3类:(1)7月29日、30日和8月3、4日到达采样点的气团轨迹较为相似,均起源于或通过哈萨克斯坦、吉尔吉斯斯坦、乌兹别克斯坦的干旱地区,然后穿过乌鲁木齐市市区并最终到达采样地。因此这类气团可能会输入大量源自沙漠等干旱区的沙尘以及部分人为污染物,从而导致这几日中SO4²⁻¹、NO3⁻¹以及Ca²⁺¹等离子浓度的增高。(2)7月26-28日以及7月31日的气团较为相近,代表了源自于西伯利亚和乌拉尔山脉的远距离传输的气团。这类高空远距离传输的气团较为清洁,因此,对应的这几

日中NO₃⁻、NH₄⁺等的离子浓度较低,其中7月31日的样品中离子浓度为所有采样日中离子总浓度最低值。(3)8月1-2日到达采样点的气团与其他几日略微不同,这两日的气团源自于里海,经过乌兹别克斯坦和吉尔吉斯斯坦的干旱区以及塔克拉玛干沙漠的北面并最终从西南方向到达采样点。因此这类气团可能携带有大量的源自于干旱、沙漠地区的沙尘颗粒,气团整体为碱性特征,从而使得气溶胶中阳离子的浓度明显增高。



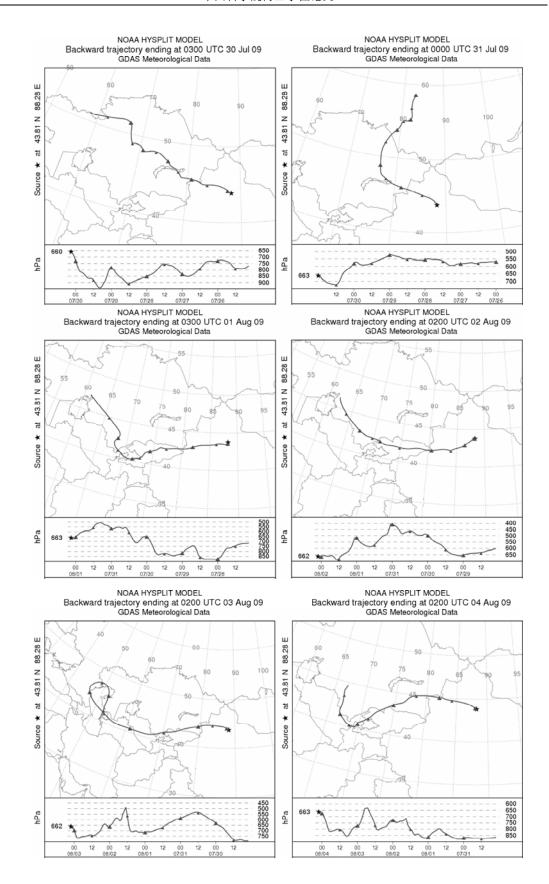


图6.3 采样期间每日到达采样点的气团轨迹

Figure 6.3 Daily backward trajectories arriving at the sampling site during the sampling period

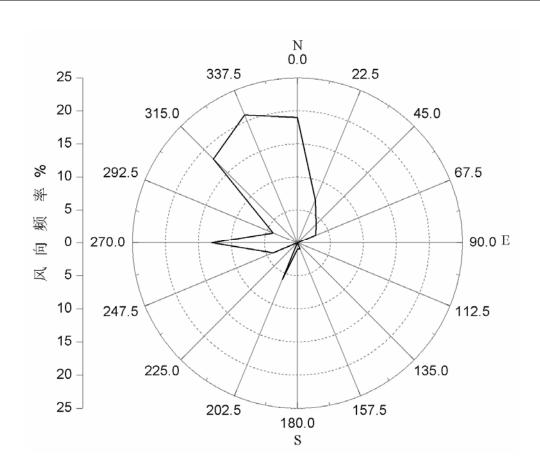


图6.4 采样期间博格达峰地区的风向频率图

Figure 6.4 Frequency of wind direction during the sampling period at Mt. Bogda

表6.3 到达采样点的不同气团下气溶胶颗粒的数浓度及其相对含量

Table 6.3 Numbers and relative abundance of aerosol particles under different air masses arrived at the sampling site

气团类	颗粒总	矿物颗粒		烟	烟尘		飞灰		颗粒
型型	数/个	数目/	含量	数目/	含量	数目/	含量	数目/	含量
至	至 数/丁	个	/%	个	/%	个	/%	个	/%
T1	868	624	71.9	177	20.4	51	5.9	16	1.8
T2	289	263	91.0	18	6.2	7	2.4	1	0.3
T3	343	297	86.6	31	9.0	12	3.5	3	0.9

注:(1) T1为7月29日、30日和8月3、4日到达采样点的气团; T2代表的为7月26~28日以及7月31日到达采样点的气团; T3代表的为8月1~2日到达采样点的气团。(2) 其他颗粒代表的为富Fe颗粒及少量未检测到元素组成的颗粒。

由于到达采样点的不同气团轨迹其携带的气溶胶颗粒也有所不同,因此在对气团轨迹进行分类的基础上,将6.2部分讨论得出的颗粒分类与对应某一气团轨

迹时的不同相对含量进行了统计计算。表6.3列出了到达采样点的三种不同气团 下各类气溶胶颗粒的数浓度及其相对含量。可以看出,气溶胶单颗粒的组成特征 变化与可溶性无机离子在不同气团下的变化特征较为相似。由总颗粒数目可以看 出第二类气团(T2)对应的气溶胶中其颗粒数目最少,仅有289个,这与这几日 气团较为清洁有关,与7月26-28和31日离子浓度最低也较为一致。而第一类气团 (T1)对应的气溶胶颗粒数目最多,这与7月29~30、8月3、4日中离子浓度值达 到最高值吻合。矿物颗粒、烟尘、飞灰以及其他颗粒的相对含量也进一步验证了 这几日气团确实经过沙尘源区, 且经过乌鲁木齐市, 从而存在有一定的人为污染, 造成了烟尘、飞灰颗粒数量的相对增加,证实了该冰川区存在有少量的人为污染。 但是这三类轨迹下仍以大量富集的矿物颗粒为主,由此进一步表明,博格达峰地 区虽然存在有一定程度的人为污染影响,但是目前该地区大气中仍然以自然来源 的气溶胶颗粒为主,该区大气环境仍主要受自然源控制。通过气团轨迹图可以看 出,尽管气团起源地、传输路径略微不同,但是均经过中亚地区的干旱、半干旱 地区,从而导致了矿物颗粒的富集。之前有关天山地区天气过程的研究也发现, 源自于西面的气闭经常影响该区环境,与第五章中乌鲁木齐河源1号冰川区的气 团轨迹类似,表明天山山脉西部吉尔吉斯斯坦、哈萨克斯坦、土库曼斯坦和乌兹 别克斯坦等地区的气溶胶颗粒极易在西风环流的影响下传输至天山地区,影响该 区环境。

6.4 小结

通过 2009 年 7-8 月份在博格达扇形分流冰川末端密集采集的大气气溶胶样品首次获得了天山东部博格达峰地区的大气状况,并分别通过离子色谱法和带X射线能谱的扫描电镜/场发射扫描电镜(SEM/FESEM-EDX)分析法获得了气溶胶样品中可溶无机离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻)的化学特征,以及气溶胶单颗粒的形貌、元素组成等特征。可溶离子的分析结果表明,SO₄²⁻和NO₃⁻为该区大气气溶胶样品中的主要阴离子,Ca²⁺为主要阳离子,其离子浓度分别为 0.86 μg·m⁻³, 0.56 μg·m⁻³和 0.28 μg·m⁻³。阳离子与阴离子总当量浓度的平均比值为 1.05,接近于 1.0,表明对所有离子几乎都进行了定量估算。8 种可溶无机离子间的相关性及其来源分析表明,自然矿物来源是该地区中Ca²⁺、

 SO_4^2 、 Na^+ 、 CI^- 以及 K^+ 离子的主要来源,而 NH_4^+ 和 NO_3^- 则可能来自于人类活动的 排放物。通过与新疆维吾尔自治区首府乌鲁木齐市市区气溶胶以及新疆西北部 Akdala大气本底站的对比发现,各种离子的浓度明显低于乌鲁木齐市的离子浓 度,部分离子的浓度甚至低于本底站的背景浓度值,表明博格达扇形分流冰川区 的空气质量仍然以自然因素控制为主,气溶胶颗粒以自然矿物源为主。单颗粒的 特征分析提供了该地区更为详细的气溶胶信息。结合气溶胶颗粒形貌和元素组成 的分析表明,该区气溶胶颗粒主要分为4大类:烟尘、飞灰、矿物颗粒和少量其 他颗粒,如富Fe颗粒以及少量未检测到元素组成的颗粒。较高含量的烟尘(15.1%) 和飞灰(4.7%)颗粒表明采样期间该区受到了一定程度的人为污染。但是约78.9% 的颗粒为矿物颗粒如硅铝酸盐、石英、石膏、方解石等、表明该地区气溶胶颗粒 仍以自然源的颗粒物为主。综合可溶离子及单颗粒特征分析认为,该冰川区虽然 受到了少量人为污染的影响,但是影响程度不大,该冰川区空气质量仍然以自然 因素控制为主。气团后向轨迹的分析表明采样期间影响该地区的气团主要来自于 西面和西北面,表明位于天山山脉西部的中亚干旱和半干旱地区是博格达峰地区 气溶胶中矿物颗粒的主要源区。此外经过乌鲁木齐市市区的气团可能造成了较高 浓度的NO。以及数量较多的烟尘和飞灰颗粒。这为夏季天山地区受沙尘以及人为 污染的影响提供了更为确切的信息,但是具体各种因素对该地区冰川消融等的定 量影响还有待于进一步研究。

第七章 天山乌鲁木齐河源1号冰川与博格达扇形分流冰川 大气气溶胶特征的对比分析

由第五章和第六章气溶胶可溶离子及单颗粒特征分析可见, 乌鲁木齐河源 1 号冰川区和博格达扇形分流冰川区大气气溶胶均以自然来源的颗粒为主,受人类 活动影响程度不大,但两地单颗粒分析显示博格达扇形分流冰川区的气溶胶中人 为来源的颗粒数量明显高于乌鲁木齐河源1号冰川地区。分析造成这一明显差异 的原因不仅有地理位置不同的影响,还可能与采样时间不同、分析方法不同有一 定的关系。因此,为进一步研究两地气溶胶特征的空间差异性,在避免采样年际 不同及分析方法不同造成的影响下, 我们于 2009 年 7-8 月份在乌鲁木齐河源 1 号冰川区采集了气溶胶样品,并使用与博格达扇形分流冰川区气溶胶样品相同的 处理及分析方法对其进行了分析。其中首先将气溶胶样品进行可溶离子分析,之 后取部分滤液使用聚碳酸酯膜进行抽滤,然后再进行单颗粒特征分析,具体过程 详见第四章。由第一章引言部分可知,乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶样品的采 集为天山冰川站 PGPI 过程研究中的一部分,因此,为继续保持采样的连续性, 2009 年 7-8 月份气溶胶样品的采集频率仍为一周一次, 具体的采样时间分别为 2009年7月11日、18日、24日、31日和8月10日、17日、24日、31日。由 于冰川区及野外条件等的限制,目前同时在两个冰川区开展气溶胶样品的采集工 作还比较缺乏,因此我们粗略的认为 2009 年 7-8 月份两地气溶胶样品的采集时 间一致,均反映了夏季天山山脉不同冰川区的大气气溶胶特征。在此基础上,本 章主要对两冰川区气溶胶样品的可溶离子浓度及单颗粒特征进行了对比分析,并 对其可能性来源也进行了对比分析,具体内容如下文所述。

7.1 可溶离子的对比分析

2009 年 7-8 月份在博格达扇形分流冰川区采集的大气气溶胶样品其可溶离子浓度见第六章表 6.1。2009 年 7-8 月份在乌鲁木齐河源 1 号冰川区采集的大气气溶胶样品的可溶离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3 的浓度如表 7.1 所示。由于离子色谱分析可溶离子法为整体分析法,而两地样品采集

数量较少,且并未同日进行采样,因此两地单独每日的离子浓度不具有可比性,也无法获得两地的日变化特征对比信息。本章仅使用其平均值进行了对比分析,并结合及其他冰川区、大气本底站、城市等地区的平均离子浓度进行了对比,以获得较为直观的对比信息。

表7.1 乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶样品中可溶无机离子的浓度

Table 7.1 Concentrations of the water-soluble inorganic ions of aerosol samples collected at Ürümqi Glacier No.1

				対フルに	注 /3			
采样日期				呙丁 猴	度/μg·m ⁻³			
7K11 E1791	Cl	NO_3	SO_4^{2-}	Na^+	$\mathrm{NH_4}^+$	K^{+}	Mg^{2+}	Ca ²⁺
7-11	0.049	0.086	0.158	0.035	0.006	0.026	0.024	0.262
7-18	0.025	0.255	0.497	0.009	0.120	0.061	0.015	0.058
7-24	0.070	0.135	0.095	0.001	0.017	0.027	0.004	0.000
7-31	0.013	0.266	0.215	0.001	0.040	0.031	0.010	0.000
8-10	0.011	0.188	0.101	0.000	0.025	0.034	0.007	0.000
8-17	0.005	0.050	0.039	0.124	0.010	0.018	0.000	0.000
8-24	0.028	0.130	0.083	0.154	0.017	0.053	0.008	0.000
8-31	0.010	0.103	0.115	0.099	0.012	0.015	0.006	0.000
平均值	0.026	0.151	0.163	0.053	0.031	0.033	0.009	0.04

表 7.2 乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达峰地区气溶胶可溶离子平均浓度及其他地区数据

Table 7.2 Mean soluble ion concentrations of the aerosol particles collected at Ürümqi Glacier No.

1, Mt. Bogda site and some other locations

采样点	可溶离子浓度/ μg.m ⁻³									
	Cl	NO_3	SO_4^{2-}	Na ⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	K^{+}	Mg^{2^+}	Ca ²⁺		
乌鲁木齐河源 1 号冰川	0.026	0.151	0.163	0.053	0.031	0.033	0.009	0.04		
博格达扇形分流冰川	0.048	0.563	0.857	0.107	0.088	0.134	0.006	0.279		
Ngozumpa冰川 ^{a)}	< 0.018	0.149	0.163		0.105		0.007	0.010		
希夏邦马峰 ^{a)}	0.018	0.010	0.101		0.052		< 0.001	0.009		
格拉丹东a)	0.032	0.192	0.125		0.074		0.004	0.048		
东绒布冰川 b)	0.099	0.142	0.412	0.032	0.000	0.017	0.012	0.040		
Akdala ^{c)}	0.22	0.86	1.9	0.49		0.099	0.51	0.97		
乌鲁木齐市 d)	9.660	12.280	63.080	3.740	29.430	2.460	0.930	10.080		

注: a) 1990 年 10 月 18-21 日在喜马拉雅山东部Ngozumpa冰川采集的气溶胶; 1990 年 9 月 17-27 日在青藏高原南部希夏邦马峰采集的气溶胶; 1990 年 7 月 9- 24 日在唐古拉山格拉丹东采集的气溶胶 (Wake et al., 1994); b) 2003 年 9 月 10-25 日在珠峰东绒布冰川采集的气溶胶 (Ming et al., 2007); c) 2004 年 8 月在新疆北部Akdala大气监测本底站采集的气溶胶 (Qu et al., 2010); d) 2004-2007 年冬季在乌鲁木齐市采集的气溶胶 (Li et al., 2008)。

表 7.2 列出了 2009 年 7-8 月份乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川气溶胶样品的平均离子浓度,同时也列出了在青藏高原 Ngozumpa 冰川、希夏邦马峰、格拉丹东、珠峰东绒布冰川采集的气溶胶中各离子的平均浓度(Wake et al., 1994; Ming et al., 2007) 和新疆北部 Akdala 大气监测本底站(Qu et al., 2010)及附近乌鲁木齐市的数据(Li et al., 2008)。在认为乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川两地采样时间基本一致的基础上,本章使用参数发散系数(Coefficient of Divergence,简称 CD)对两地的空间差异性进行计算。发散系数 CD 由 Park and Kim(2004)提出,通过计算不同地区气溶胶中各种化学组成的浓度值来辨别两地的一致性与差异性,该方法已被广泛的应用于分析气溶胶离子组成的空间分布特征(e.g. Wang et al., 2005, 2007)。Park and Kim(2004)定义的参数 CD 的计算方法如下:

$$CD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^{p} \left(\frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^{2}}$$

其中 x_{ij} 代表采样点 j 点样品中化学成分 i 的平均浓度,j 和 k 分别代表两个不同的采样点,p 代表化学组成的数目。当 CD 值接近于 0 时表明两采样点具有一致性,当 CD 接近于 1.0 时则认为两采样点非常不同,具有很大的差异性。本文的计算中化学组成即为 8 种可溶离子。通过计算,可得乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川气溶胶样品的发散系数值为 0.51,表明尽管两地距离较近、同处于天山山脉及乌鲁木齐市附近,两地气溶胶样品仍呈现出一定的差异性。

由表 7.2 可以看出,乌鲁木齐河源 1 号冰川区采集的气溶胶中各离子的平均浓度排序为: $SO_4^{2-}>NO_3>Na^{+}>Ca^{2+}>K^{+}>NH_4^{+}>Cl>Mg^{2+};除Na^{+}离子外,几乎与博格达扇形分流冰川区的气溶胶样品的离子浓度排序<math>SO_4^{2-}>NO_3>Ca^{2+}>$

 $K^+> Na^+> NH_4^+> CI> Mg^{2+}$ 一致。其中两地气溶胶样品的阴离子中均以 SO_4^{2-} 的浓 度最高,其次是NO₃,CI离子含量最低;阳离子中乌鲁木齐河源 1 号冰川区的 Na⁺离子浓度最高,博格达扇形分流冰川区则以Ca²⁺最高:但博格达扇形分流冰 川区气溶胶中的离子浓度明显高于乌鲁木齐河源 1 号冰川,除 Mg^{2+} 外,其他离子 浓度约为乌鲁木齐河源 1 号冰川区的 2-7 倍。由第六章分析认为博格达扇形分流 冰川区气溶胶样品中较高浓度的NO3和NH4+,以及部分SO42可能与乌鲁木齐市 的人类活动有关,而乌鲁木齐河源1号冰川区更低的离子浓度则表明该地区夏季 受到的乌鲁木齐市的人类活动与博格达扇形分流冰川区相比更为有限。由第三章 可知博格达扇形分流冰川气溶胶采样点位于海拔 3546 m处,而乌鲁木齐河源 1 号冰川区采样点位于海拔 4130 m处,由于高海拔地区大气气溶胶样品主要反映 了大尺度而非局地的大气状况(李潮流等,2007; Li et al., 2007),因此<mark>较高海</mark> 拔的地区受到的局地污染影响会更小。此外,除了两地采样海拔高度不同会产生 一定的影响外,还可能主要与两冰川区与乌鲁木齐市的地理位置不同有关。尽管 两冰川区都位于乌鲁木齐市附近,但是乌鲁木齐河源1号冰川位于乌鲁木齐市西 南方向直线距离约 105 km处,而博格达扇形分流冰川则位于乌鲁木齐市东边下 风口方向约 60 km处。吴彦等(2008)通过利用乌鲁木齐市区及附近郊区气象站 的数据研究表明, 乌鲁木齐市及其周围地区的地面和高空常年都有偏南风, 因此 乌鲁木齐市西南方向、偏南方向、东南方向的天山水泥厂、发电厂和采石场等的 污染物常年影响市内空气质量; 其中夏季整个地区风场呈明显的辐散型流场, 气 流从西南、东南及偏南方向输入后向东北、东南、偏北及偏东方向输出。由此进 一步认为,地理位置及风场效应的影响,使位于乌鲁木齐市西南方向的乌鲁木齐 河源1号冰川地区受到的乌鲁木齐市影响甚为有限,而位于下风口方向的博格达 峰地区则可能会受到少量乌鲁木齐市城市污染的影响。

为进一步研究乌鲁木齐河源 1 号冰川区是否反映了较为干净的大气本底值,博格达峰地区受到乌乌鲁木齐市人为污染的影响程度如何,将两冰川区气溶胶样品的可溶离子与较为洁净的青藏高原冰川区、新疆大气本底站及乌鲁木齐市区的气溶胶样品进行了对比分析。由表 7.2 中可以看出乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶样品中各离子浓度与Ngozumpa冰川、希夏邦马峰、格拉丹东这三个地区的离子浓度相差不大,除SO₄²⁻和CI⁻离子略低于珠峰东绒布冰川外,其他离子浓度则与

珠峰东绒布冰川也较为一致。此外,乌鲁木齐河源1号冰川气溶胶样品中各离子 浓度明显低于新疆北部Akdala大气监测本底站和附近乌鲁木齐市的离子浓度。尽 管采样时间不同会有一定的影响, 但是Akdala站和乌鲁木齐市高出乌鲁木齐河源 1号冰川 10 倍乃至几百倍的离子浓度表明: 与受到明显人为污染的大气相比, 乌鲁木齐河源 1 号冰川区大气气溶胶目前仍反映了天山地区较为清洁的大气本 底值,该本底值与青藏高原地区较为洁净的大气本底值比较相近。博格达峰地区 气溶胶样品中除Mg²⁺离子外其他各离子均明显高于Ngozumpa冰川、希夏邦马峰、 格拉丹东和东绒布冰川,其中以 SO_4^2 、 NO_3 和 Ca^{2+} 离子最为明显。由第六章的分 析探讨认为博格达扇形分流冰川区在一定程度上受到了乌鲁木齐市人为污染的 影响,但是其平均离子浓度与Akdala大气本底站的数据较为接近,除 K^+ 离子外, 其他各离子明显低于该本底站气溶胶样品的离子浓度。此外,与受人为污染影响 较为明显的乌鲁木齐市相比,博格达扇形分流冰川区气溶胶样品的离子浓度与乌 鲁木齐市离子浓度相差一个到两三个数量级。这些均表明,尽管博格达扇形分流 冰川区位于乌鲁木齐市的下风口方向,受到少量人为活动的影响,但是影响程度 不大,该区的空气质量仍然以自然来源控制为主。由第五章分析探讨可知,这可 能与该地区特殊的大气层结有一定的关系。研究表明在气候背景、地理条件、天 气条件共同作用影响下, 乌鲁木齐市低空大气温度层结全年以弱稳定为主, 一年 四季都存在逆温层,以 07:00 年平均逆温发生频率为例,夏季逆温发生频率为 64%, 逆温层平均顶高为 1764 m; 逆温层底部混合层风速小, 使近地层的大气污 染物难以扩散,污染物不断积累,加剧了大气污染的程度,因此乌鲁木齐市污染 较为严重, 其中夏季大气污染物的排放以汽车尾气和沙尘为主, 总排放量虽小于 冬季采暖期, 但是逆温层的存在仍使得乌鲁木齐市污染较为明显(胡晏玲等, 2004;李景林等,2007;刘增强等,2007)。由于污染物很难突破逆温层在垂直 方向扩散,因此,尽管乌鲁木齐市污染影响较为明显,且风场显示会有少量吹至 东边,但很难扩散至高海拔冰川区(博格达扇形分流冰川气溶胶采样点 3546 m)。 由此进一步表明,虽然与乌鲁木齐河源1号冰川相比博格达扇形分流冰川区受到 的人为活动的影响略大,但该地区大气环境目前仍以自然因素控制为主。

此外,在假定采样时间对样品影响不大的基础上,分别计算了乌鲁木齐河源 1号冰川和博格达扇形分流冰川区大气气溶胶与 Ngozumpa 冰川、希夏邦马峰、 格拉丹东、东绒布冰川、新疆 Akdala 大气本底监测站和乌鲁木齐市之间的发散 系数 CD,以 CD 值来进行粗略的验证。其中乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇 形分流冰川与 Ngozumpa 冰川的 CD 值分别为 0.58 和 0.69, 与希夏邦马峰的分别 为 0.70 和 0.80, 与格拉丹东的分别为 0.54 和 0.65, 与珠峰东绒布冰川的 CD 值 分别为 0.46 和 0.62, 与 Akdala 站的 CD 值分别为 0.83 和 0.64, 与乌鲁木齐市之 间的 CD 值分别为 0.99 和 0.96。可以看出乌鲁木齐河源 1 号冰川和珠峰东绒布 冰川、格拉丹东、Ngozumpa 冰川的发散系数 CD 值相对比较小,表明在差异性 的基础上还存在有一定的相似性,而与 Akdala 站和乌鲁木齐市的 CD 值则明显 较大,与乌鲁木齐市的 CD 值几乎接近于 1.0,表明乌鲁木齐河源 1 号冰川与乌 鲁木齐市城市地区非常不同。 博格达扇形分流冰川与其他冰川区的 CD 值均高于 乌鲁木齐河源 1 号冰川与其他冰川区的 CD 值,而其与 Akdala 站的 CD 值则明 显低于乌鲁木齐河源 1 号冰川与 Akdala 站的 CD 值。但是与乌鲁木齐河源 1 号 冰川相同的是, 其与乌鲁木齐市的 CD 值也明显较大接近于 1.0, 表明博格达扇 形分流冰川与乌鲁木齐市城市地区也非常的不同。虽然以上对比在一定程度上存 在时间不同造成的影响,但由此也可以粗略的看出乌鲁木齐河源1号冰川和博格 达扇形分流冰川区与城市地区气溶胶明显不同,与洁净大气本底值较为类似。 综 上认为,乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川由于地理位置、风场效应 等因素存在有一定的空间差异性, 博格达扇形分流冰川受到人类活动的影响程度 略高于乌鲁木齐河源 1 号冰川,但是两冰川区的气溶胶特征与城市地区明显不 同,表明两冰川区大气环境目前仍均以自然因素控制为主。这也进一步表明了高 海拔冰川区大气气溶胶样品主要反映了大尺度而非局地的大气状况。

7.2 单颗粒特征的对比分析

7.2.1 颗粒组成对比

由第6章可知,在使用带 X 射线能谱的场发射扫描电镜 (FESEM-EDX) 对博格达扇形分流冰川区大气气溶胶进行单颗粒特征分析时,共对 10 个样品中将近 1500 个颗粒进行了分析。为了进行对比,我们使用同样方法对 2009 年 7-8 月份在乌鲁木齐河源 1 号冰川采集的 8 个气溶胶样品中约 1200 个颗粒进行了单颗粒形貌、元素组成等特征分析。分析过程中可见气溶胶颗粒与第五、六章中较

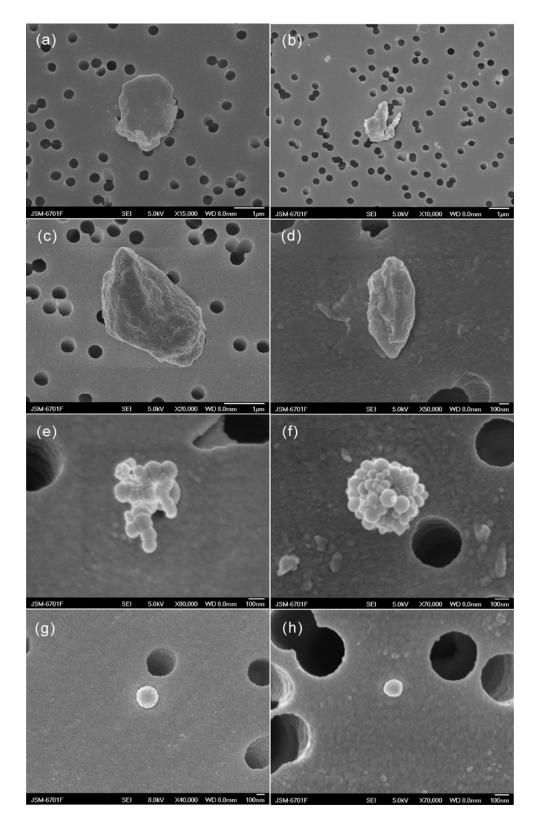


图7.1 典型气溶胶颗粒的场发射扫描电镜图片: a) 硅铝酸盐; b) 硅铝酸盐; c) 碳酸钙; d) 硫酸钙; e) 烟尘; f) 烟尘; g) 飞灰; h) 富Fe颗粒

Figure 7.1 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) images of typical aerosol particles: a) and b) Alumosilicate; c) Calcium carbonate; d) Calcium sulfate; e) and f) Soot aggregates; g) Spherical fly ash; h) Fe-rich particles.

为类似,颗粒物呈现出多样性,与其他地区的研究结果也比较类似(Reid et al., 2003; Gao et al., 2007; Slezakova et al., 2008)。本章在进行两地颗粒组成对比时,按第六章颗粒物类别划分的形式,根据颗粒的形貌及元素组成,将颗粒物细分为7类,其中将第六章中矿物颗粒这一类细分为硅铝酸盐、碳酸钙和硫酸钙。由于第六章有比较详细的颗粒类型描述及典型颗粒图片,为避免赘述,本章仅对这几类颗粒物进行了简单描述,另附有典型颗粒的图片。

- (1) **硅铝酸盐/石英**: 硅铝酸盐颗粒的EDX能谱图中有明显的Si、Al标志峰,此外还有部分其他元素如Na、Mg、K、Ca、Ti和Fe。能谱中主要为元素Si的颗粒认为是石英(SiO₂)颗粒,且将其与硅铝酸盐颗粒划分为一组。此外,将富含Ca的硅铝酸盐(Si-Al-Ca)、硅酸盐(Si-Ca)颗粒及富含K的硅酸盐(Si-Al-K)和富含Fe的硅酸盐(Si-Al-Fe)颗粒也统一划分到硅铝酸盐类颗粒物中。硅铝酸盐类颗粒物通常都具有为不规则形状,如图7.1a和7.1b所示,表明其主要来自于自然源。
- (2) 碳酸盐: 能谱中主要为高含量 Ca 元素的颗粒认为是碳酸钙颗粒。从矿物学的角度看,这类颗粒通常以石灰石或方解石等形式存在,且具有不规则的颗粒形状如图 7.1c 所示。研究表明天山山脉以西的里海和咸海中间地带富含有大量的方解石(Claquin et al., 1999),且天山山脉周边的中亚大气粉尘中主要为黄土、方解石和石膏这三种组成(Kreutz and Sholkovitz, 2000)。因此,这类颗粒物可能来自于周边的沙漠或土壤,或来自于较远的天山西部地区并经过长距离传输输入到此地。
- (3) **硫酸钙**: 能谱中主要为元素 Ca 和 S 的颗粒物为硫酸钙颗粒物。硫酸钙主要有两种来源: 一种是自然来源,如石膏等是地壳中的一种典型矿物颗粒; 另一种则可能来自于传输过程中硫酸与碳酸盐颗粒的反应产物(Gao et al., 2007; Cong et al., 2010)。由本文中该类颗粒物的不规则形状(如图 7.1d)可知,这类颗粒物可能为自然来源的石膏, 天山西部咸海与莫因库姆沙漠之间的蒸发盐沉积地带可能为这类颗粒物的来源之一。
- (4) 烟尘: 烟尘颗粒的形貌较为独特,通常以直径为20~50 nm的圆形小球聚集在一起形成链状或簇状结构如图7.1e和7.1f所示。烟尘颗粒也称黑碳,主要来自于化石燃料(如煤、汽油、柴油等)以及生物质(木材,秸秆等)等的不完全燃

- 烧(Ming et al., 2009)。这类颗粒物不仅能降低能见度、危害人类健康,且沉积在冰川表面后可以明显的降低冰川表面的反照率,从而加速冰川的消融(Ming et al., 2009; Xu et al., 2009)。
- (5) 飞灰: 飞灰颗粒通常为光滑的圆球状,直径大于100 nm,如图7.1g所示。研究表明这类颗粒物的化学组成与土壤矿物颗粒类似,主要为硅铝酸盐(Hu et al., 2006; Xie et al., 2005, 2009)。与来自于自然源的不规则形状的土壤矿物颗粒不同,这类颗粒物几乎接近于圆球状,因此通常认为其源自于高温燃烧中的流体融化,煤炭燃烧以及冶炼厂等可能是这种颗粒的主要来源。
- (6) **富Fe颗粒**: 这类富Fe颗粒不包含有富含Fe的硅铝酸盐颗粒物,可能为Fe氧化物或氢氧化物。这类颗粒物通常也有自然和人为两种来源,来自于土壤风蚀或来自于采矿、钢铁冶炼工业等。此外煤的燃烧也是一种来源,煤中的黄铁矿(FeS₂)可被氧化而产生富含Fe的氧化物,这类颗粒物形状通常也接近圆形(Xie et al.,2009)。由图7.1h可见,这类颗粒物接近于圆球状,且颗粒表面及边缘都比较光滑,与自然源的矿物颗粒明显不同,因此,认为这些颗粒可能源自于高温燃烧过程,钢铁冶炼工厂或者仅为燃煤的燃烧。
- (7) **其他颗粒**:: 由于电子能谱只能分析原子序数大于11的颗粒,因此,少量未检测到元素组成的颗粒可能为富含C、N、O的有机物或生物颗粒。

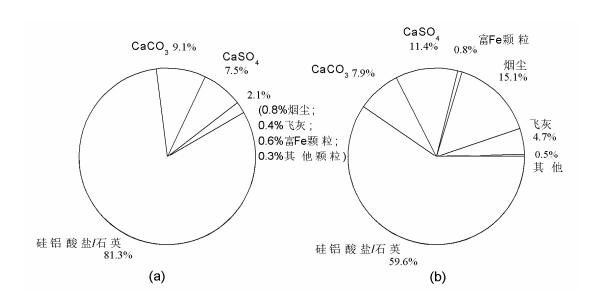


图7.2 两地气溶胶颗粒组成的对比图: a) 乌鲁木齐河源1号冰川; b)博格达扇形分流冰川 Figure 7.2 Relative number abundance of the different particles types of aerosol particles collected at: a) Ürümqi Glacier No. 1; and b) Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier

在上述分类的基础上, 将乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川两地 采集的大气气溶胶样品中颗粒组成的比例(相对数量百分比)进行了计算,结果 如图7.2所示。可以看出,两地气溶胶颗粒组成比例明显不同,但其中主要都以 硅铝酸盐/石英颗粒为主,这类颗粒物在乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流 冰川区大气气溶胶颗粒中相对数量百分比分别为81.3%和59.6%。结合第五、六 章分析可知这些硅铝酸盐/石英颗粒主要来自于天山周围的沙尘源区以及风蚀土 壤颗粒。除硅铝酸盐/石英颗粒外,乌鲁木齐河源1号冰川区其次较多的颗粒是碳 酸钙颗粒和硫酸钙颗粒, 其数量百分比分别为9.1%和7.5%。 博格达扇形分流冰 川区这两种颗粒物的所占比例虽低于烟尘颗粒,但其数量百分比仍分别为7.9% 和11.4%, 与乌鲁木齐河源1号冰川区相差不大: 其中该区含量较高的硫酸钙颗粒 与7.1部分可溶离子的对比结果比较一致。由两地可溶离子的平均浓度对比也可 以看出博格达扇形分流冰川区 Ca^{2+} 和 SO_a^{2-} 的浓度明显高于乌鲁木齐河源1号冰 川。结合前文分析可知,碳酸钙和硫酸钙这两类颗粒物均为自然源矿物颗粒,分 别可能以石灰石/方解石,及石膏的形式存在,其中天山周边的沙尘源区、天山 山脉西部里海低地、土库曼斯坦沙漠、碱性土壤,里海和咸海中间地带土壤,咸 海与莫因库姆沙漠之间蒸发盐沉积地带等可能为这两类富Ca矿物颗粒的主要源 X.

此外,乌鲁木齐河源1号冰川区其他类型的颗粒约占总分析颗粒数量的2.1%,其中烟尘颗粒占0.8%,飞灰颗粒占0.4%,富Fe颗粒占0.6%,少量未检测到元素组成的其他颗粒占0.3%。与前面三类来自于自然源的矿物颗粒不同,这些颗粒物源于人为活动而产生的污染物。博格达扇形分流冰川区这几类颗粒物的数量百分比分别为:烟尘颗粒占15.1%,飞灰颗粒占4.7%,富Fe颗粒占0.8%,其他颗粒占0.5%。李娟等(2005)对乌鲁木齐城区采集的PM₁₀进行单颗粒微观特征研究表明,乌鲁木齐市大气气溶胶中由燃煤、工业生产及机动车尾气排放等产生的烟尘及圆形飞灰等颗粒较多。因此数量明显较多的烟尘、飞灰等颗粒表明博格达扇形分流冰川区受到附近乌鲁木齐市人为污染的影响程度明显高于乌鲁木齐河源1号冰川区,该结果进一步验证了7.1部分可溶离子的对比结果。由前文讨论可知,造成两地差异性的原因不仅与两个采样点的海拔高度不同有关,主要还与其所处的地理位置及周边的风场效应有关。位于乌鲁木齐市东边下风口方向的博格达峰

地区比位于与西南方向的乌鲁木齐河源1号冰川区更易受到来自于乌鲁木齐市的大气的影响。虽然存在有一定程度的人为污染的影响,但是综上可以看出,乌鲁木齐河源1号冰川区和博格达扇形分流冰川区自然源的矿物颗粒分别占其总分析颗粒物数量的97.9%和78.9%,明显高于人为源颗粒所占的比例。由此进一步表明虽然存在一定的差异性,但两地目前仍均以自然来源的气溶胶颗粒为主,进一步验证了可溶离子的对比分析结果,即两冰川区大气环境目前仍以自然因素控制为主,其中相比于博格达扇形分流冰川区,乌鲁木齐河源1号冰川区的大气环境更为清洁,大气气溶胶的特征信息更接近于该区的本底特征。

7.2.2 颗粒粒径分布对比

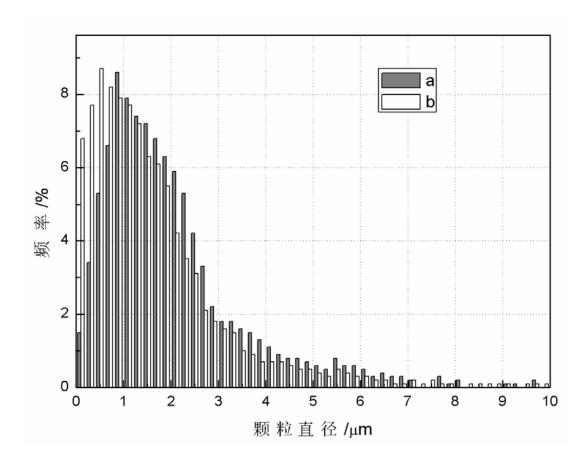


图7.3 两地气溶胶颗粒粒径分布图: a) 乌鲁木齐河源1号冰川; b)博格达扇形分流冰川

Figure 7.3 Number size distributions of aerosol particles collected at: a) Ürümqi Glacier No. 1; and b) Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier

在对2009年7-8月份分别在乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川区 采集的气溶胶样品进行扫描电镜分析获得颗粒物二次电子图像的基础上,根据第 五章中有关气溶胶颗粒等效圆/球直径的计算公式,对两地气溶胶颗粒的粒径进行了计算与统计分析。两冰川区气溶胶颗粒粒径的分布特征如图7.3所示。可以看出两地气溶胶颗粒粒径都主要分布在0.1到10 μm之间,大于5 μm的颗粒数目明显减少,大于10 μm的颗粒所占的比例更小(图中并未显示)。其中乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶中粒径分布在1.0 μm之下颗粒的约占总颗粒数目的25%,1.0-2.5 μm之间的颗粒约占48%,2.5-5 μm之间的颗粒约占20%,5-10 μm的颗粒约占6%。博格达扇形分流冰川区气溶胶中粒径分布在1.0 μm之下颗粒的约占总颗粒数目的39%,1.0-2.5 μm之间的颗粒约占42%,2.5-5 μm之间的颗粒约占14%,5-10 μm的颗粒约占4%。两地气溶胶颗粒均以粒径小于2.5 μm的颗粒为主,但是博格达扇形分流冰川区气溶胶中粒径较小的颗粒(小于0.8 μm的颗粒)数量明显高于乌鲁木齐河源1号冰川。图7.3中也可以看出乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶颗粒粒径分布的峰值出现在0.8-1.0 μm之间,而博格达扇形分流冰川区粒径分布的峰值则出现在0.4-0.6 μm之间。

结合第五章中有关颗粒粒度特征分布的分析探讨可知, 颗粒粒径不仅与其来 源有关,也与其传输距离的远近有关(Patterson and Gillett, 1977; Bérubé et al., 1999; Shi et al., 2003; Wang et al., 2005; 钱云等, 1999; 王明星等, 2005; 韩 永翔等,2006)。其中人为源的颗粒尤其是二次气溶胶颗粒趋向于较小的粒径, 自然源的颗粒趋向于略大的粒径;经过远距离传输而输入的颗粒物倾向于较小的 粒径, 近距离传输的颗粒倾向于较大的粒径。但是单独使用颗粒粒径分布特征来 判断颗粒物来源还不够准确,需要结合颗粒物本身的元素组成等信息。这表明除 了颗粒物来源会影响颗粒粒径分布外,颗粒物本身的特性也直接影响着粒径的分 布。因此,结合前文元素组成的分析及上述来源因素综合认为,乌鲁木齐河源1 号冰川区气溶胶中小粒径颗粒主要源于远距离源区的自然源矿物颗粒输入,博格 达扇形分流冰川区中小粒径颗粒的富集除了部分源自于远距离源区的输入外,还 与其烟尘、飞灰等人为源颗粒数量较多有关,因此其颗粒中细颗粒数目明显高于 乌鲁木齐河源1号冰川,尤其是小于0.8 μm的颗粒物。而乌鲁木齐河源1号冰川区 气溶胶中粒径相对较大的颗粒物(1.0-2.5 μm,2.5-5 μm及5-10 μm之间颗粒)多 于博格达扇形分流冰川区则可能与两地自然源矿物颗粒的数量百分比不同有一 定的关系。

7.2.3 颗粒环度分布对比

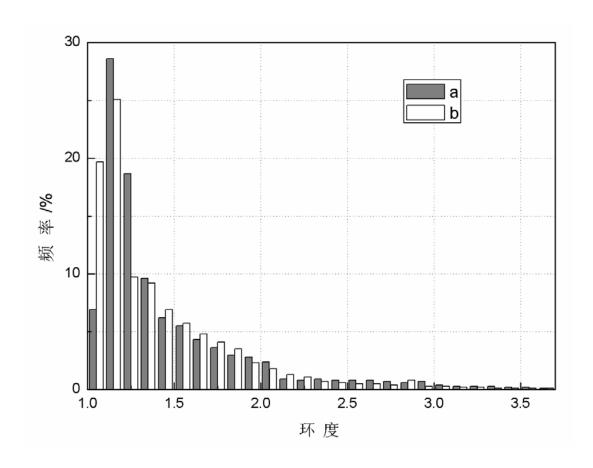


图7.4 两地气溶胶颗粒环度分布图: a) 乌鲁木齐河源1号冰川; b)博格达扇形分流冰川 Figure 7.4 Circularity distributions of aerosol particles collected at: a) Ürümqi Glacier No. 1; and

b) Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier

在对颗粒粒径进行计算的同时,根据第五章中颗粒物环度的计算公式对乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川两地气溶胶颗粒的环度值也分别进行了计算与统计分析,结果如图7.4所示。同第五章中描述一样,由于计算过程中存在的误差而导致了一些非常小的颗粒物环度值小于1.0,因此在进行统计计算时将其忽略不计,图7.4中仅显示了从环度1.0开始分布情况。此外,虽然计算过程中出现有环度值较大的颗粒,两地颗粒物的环度值约分布在1.0到5.0之间,但由于环度值大于3.5的颗粒数量已相对很少,因此图7.4中并未列出。

由图7.4可以看出,两地颗粒物环度值主要分布在1.0到2.2之间,环度值在2.2 以上的颗粒所占的比例已非常有限,两地环度值分布的峰值均出现在1.1-1.2之间,其中乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶中分布在此区间的颗粒约占总颗粒数量 的29%, 博格达扇形分流冰川区气溶胶中分布在此区间的颗粒约占25%, 表明不 规则形状的颗粒物在两地中所占比例最多。乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶颗粒 的环度值其次主要分布在1.2-1.3之间,约占总颗粒数量的19%,而博格达扇形分 流冰川区的气溶胶颗粒环度值则其次主要分布在1.0-1.1之间,接近总颗粒数量的 20%。环度值越小代表其颗粒物形状越趋于简单化(1.0时为圆形),环度值越大 代表其颗粒物形状越趋于复杂化,由此表明博格达扇形分流冰川区气溶胶颗粒中 存在的接近于圆形的颗粒物数量较多,而其不规则形状的颗粒数量明显低于乌鲁 木齐河源1号冰川。由第五章可知,颗粒物的复杂度随着颗粒尺寸的增加而增大, 颗粒粒径越小其环度值越趋近于1.0,颗粒粒径越大其环度值也趋于更大值,因 此两地颗粒粒径的不同可能是造成这种差异性的原因之一,由7.2.2部分可知博格 达扇形分流冰川区粒径小于1.0 μm的颗粒物数量明显高于乌鲁木齐河源1号冰 川。由7.2.1部分可知博格达扇形分流冰川区的圆形飞灰、接近于圆形的簇状烟尘 及富Fe颗粒数量明显高于乌鲁木齐河源1号冰川,因此这些数量较多的近似圆球 状的颗粒物也可能是导致博格达扇形分流冰川区环度值在1.0-1.1之间的颗粒数 量较多的原因之一。此外,研究表明在一定湿度下,部分颗粒物由于表面溶解等 可以导致其颗粒物环度值趋于简单化(环度值接近于1.0)(Gao and Anderson, 2001: Gao et al., 2007)。由第四章及该章开始部分可知,本文在进行颗粒物单 颗粒特征分析前,首先使用溶液萃取对其可溶离子进行了分析,之后将萃取的溶 液再过滤进行了单颗粒特征分析。因此萃取过程中可能有部分表面可以溶解的颗 粒物发生了改变,从而造成其环度值有一定的改变,导致趋于1.0的颗粒数量增 多。尽管两地均使用了该种方法,但是由博格达扇形分流冰川区的较高的离子浓 度推测其样品中表面溶解的颗粒物数量可能多于乌鲁木齐河源1号冰川。结合第 五章分析及探讨可知,来自于自然源的矿物颗粒通常具有不规则的颗粒形状,因 此相比于博格达扇形分流冰川乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶中环度值较高的颗 粒物较多与其存在的明显较多的自然来源的矿物颗粒有关。

综上单颗粒特征的对比分析表明,与7.1部分可溶离子的对比分析结果类似,乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川区气溶胶中都以自然源的矿物颗粒为主,其所占数量百分比明显高于人为源的颗粒物,表明两地大气环境目前都以自然因素控制为主。但是乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川两地气溶

胶颗粒单颗粒特征也存在有一定的差异性。其中乌鲁木齐河源1号冰川区自然源矿物颗粒的数量明显较多,而人为源的烟尘飞灰等颗粒则明显低于博格达扇形分流冰川,表明博格达扇形分流冰川区受到的人为污染的影响明显高于乌鲁木齐河源1号冰川区。此外,虽然两地气溶胶中都以粒径小于2.5 μm的不规则形状的颗粒物为主,但是博格达峰地区接近于圆形的细小颗粒物的数量明显高于乌鲁木齐河源1号冰川。

7.3 气团轨迹对比分析

为了进一步分析并探讨两冰川区大气气溶胶的来源,本章同第五、六章一样, 使用了美国国家海洋和大气管理局大气资源实验室提供的HYSPLIT气团轨迹模 型,结合美国国家环境预报中心NCEP/NCAR I (CDC-I) 气象数据库提供的全 球再分析格点(2.5°×2.5°)数据对2009年7-8月份到达乌鲁木齐河源1号冰川区和 博格达扇形分流冰川区采样点的气团轨迹进行了模拟计算。为进一步验证并辨认 气团是否经过乌鲁木齐市区,将乌鲁木齐市也作为气团轨迹的到达终点之一进行 了模拟计算。 不仅与第六章使用的气象数据集不同,本章使用的也并非第六章中 使用的网上提供HYSPLIT模型。本章同第五章一样使用的为HYSPLIT 4.8 model 对到达采样点的气团轨迹进行了5天回溯模拟计算,但不同的是本章仅进行了每 天的模拟并没有计算其聚类平均轨迹。计算过程中,气团运行的终点为每天的 03:00 (UTC), 因为虽然两地开始采样的时间不同, 但是03:00 (UTC) 时均已开 始采样。其中对到达乌鲁木齐河源1号冰川的气团以高于模型地面2700 m (AGL) 的高度作为轨迹运行终点的高度,对到达博格达扇形分流冰川和乌鲁木齐市的气 团以高于模型地面2213m(AGL)的高度作为轨迹运行终点的高度。NCEP/NCAR I (CDC-I)气象数据库提供的全球再分析格点(2.5°×2.5°)数据资料来源于NOAA 网站(http://www.arl.noaa.gov/)。

图7.5给出了2009年7-8月份到达乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川区及乌鲁木齐市的典型气团轨迹,可以看出到达两冰川区采样点及乌鲁木齐市的气团轨迹其来源及其运行路线都比较相似。同第五、六章气团轨迹分析结果类似,这些气团大多都来自于西边,西北方向及西南方向,这与天山山脉地区上

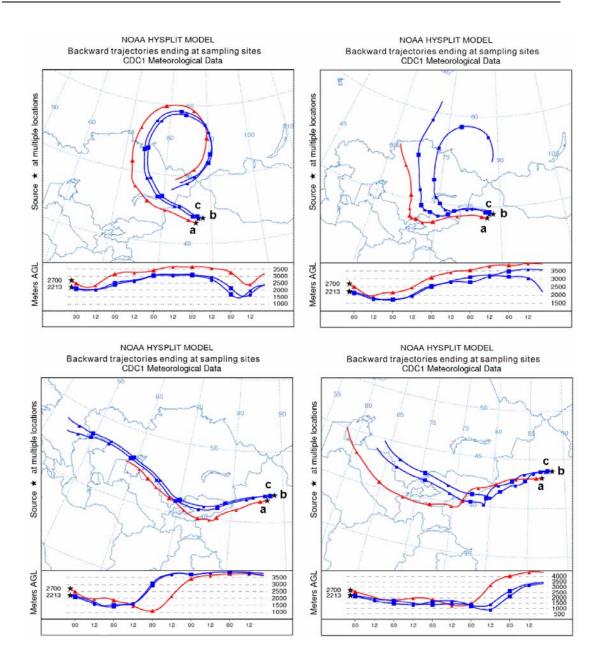


图7.5 2009年7-8月到达两采样点及乌鲁木齐市的典型气团轨迹图: a) 乌鲁木齐河源1号 冰川; b) 博格达峰地区; c)乌鲁木齐市

Figure 7.5 Typical backward trajectories ending at: a) Ürümqi Glacier No. 1; b) Bogda Fan-Shaped Diffluence Glacier; and Ürümqi City during July to August, 2009

空夏季盛行的西风环流较为吻合。到达两冰川区采样点的这些气团都经过中亚地区如哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦等地的干旱、半干旱地区或天山周围的沙尘源区如塔克拉玛干沙漠等。由轨迹图上也可以看到这些气团轨迹经过里海、咸海之间的中间地带及咸海与莫因库姆沙漠之间的蒸发盐沉积地带等,进一步验证了前文中对颗粒物来源的推测。受这些气团输入的影响,两冰川区气溶胶颗粒中均有大

量的自然源矿物颗粒。其中到达乌鲁木齐河源1号冰川和博格达扇形分流冰川区气团轨迹略有不同,从图7.5中可以看出,到达博格达扇形分流冰川区的气团轨迹明显经过乌鲁木齐市,而到达乌鲁木齐河源1号冰川的气团则明显不经过乌鲁木齐市。由此进一步验证了前文中的推断即位于乌鲁木齐市西南方向的乌鲁木齐河源1号冰川地区受到的乌鲁木齐市影响甚为有限,而位于下风口方向的博格达峰地区则可能会受到少量乌鲁木齐市城市污染的影响。

7.4 小结

在对 2009 年 7-8 月份天山东部两个典型冰川乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格 达扇形分流冰川区采集的大气气溶胶样品进行可溶离子及单颗粒形貌、元素组成 等分析的基础上,本章主要对夏季两冰川区气溶胶的特征进行了对比分析。

可溶离子对比分析的结果表明,乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶中可溶离子的平均浓度明显低于博格达扇形分流冰川。根据两地气溶胶离子浓度计算的发散系数 CD 值为 0.51,也进一步表明了两冰川区存在有一定的空间差异性。其中造成这种差异性的原因除了两冰川区采样海拔高度不同外,主要还与乌鲁木齐市的地理位置及周边的风场效应等有关。分析认为博格达扇形分流冰川区较高的离子浓度可能与其受到的乌鲁木齐市的人为污染影响程度略大有一定的关系。通过将两冰川区的离子浓度与其他冰川区与新疆北部的大气本底站及乌鲁木齐市的可溶离子浓度进行了对比分析显示,虽然博格达扇形分流冰川区受到的人为污染影响程度高于乌鲁木齐河源 1 号冰川,但是两冰川区的离子浓度均与其他冰川区较为类似,明显的不同于城市地区。由此可溶离子的分析认为两冰川区目前仍以自然因素控制为主,人为污染影响程度有限。

单颗粒特征对比分析结果表明,乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰 川区均以形状不规则的矿物颗粒为主,其所占的比例分别为 97.9%和 78.9%,表 明两地大气环境目前都以自然因素控制为主,与可溶离子分析结果一致。此外,单颗粒特征的对比分析也显示出明显的空间差异性,其中博格达扇形分流冰川区人为源的烟尘、飞灰等颗粒数量明显高于乌鲁木齐河源 1 号冰川地区。颗粒粒径的分布对比显示虽然气溶胶都以粒径小于 2.5 μm 的颗粒为主,但是博格达扇形分流冰川区小于 1.0 μm 的颗粒明显多于乌鲁木齐河源 1 号冰川。环度分布也显

示虽然两地均以不规则形状的颗粒物为主,但博格达扇形分流冰川区形状趋于圆 形的颗粒物明显较多。

两地气团轨迹的对比分析表明,到达两冰川区采样点的气团轨迹其来源及运行路径都比较相似,途径的中亚干旱、半干旱地区是两冰川区气溶胶颗粒中自然源矿物颗粒的主要源区。不同的是到达乌鲁木齐河源1号冰川的气团不经过乌鲁木齐市区,而到达博格达扇形分流冰川区的气团轨迹明显经过乌鲁木齐市区,由此进一步验证了博格达扇形分流冰川区受到人为污染影响程度较高的推断,即位于乌鲁木齐市西南方向的乌鲁木齐河源1号冰川地区受到的乌鲁木齐市影响甚为有限,而位于下风口方向的博格达峰地区则可能会受到少量乌鲁木齐市城市污染的影响。

第八章 结论与展望

8.1 结论

本研究选择在毗邻中亚沙尘源区的天山山脉东段两个不同流域的典型冰川: 乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川区开展了大气气溶胶样品的采集 工作,在对采集的气溶胶样品进行离子色谱分析可溶无机离子的基础上,还使用 带 X 射线能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)和场发射扫描电镜(FESEM)对采集 的气溶胶样品进行了单颗粒特征分析,主要得出了如下结论:

通过使用带 X 射线能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)对 2007 年在天山乌鲁木 齐河源1号冰川采集的38个大气气溶胶样品中将近3万多个单颗粒物进行形貌、 尺寸、元素组成等特征分析表明,乌鲁木齐河源1号冰川区大气气溶胶中主要以 5 种颗粒物为主,分别为富 Si 颗粒、富 Ca 颗粒、富 Fe 颗粒、富 K 颗粒和富 S 颗粒,其中约有98.3%的颗粒物为硅铝酸盐、石英、方解石等粘土矿物颗粒,仅 有约 1.7%的颗粒物(0.6 %的富 Fe 颗粒物和 1.1%富 S 颗粒物)可能来自于人类 活动而产生的污染物。由此表明,2007年间在乌鲁木齐河源1号冰川采集的气 溶胶样品整体并未呈现出明显的受到人为污染影响,该地区目前仍主要以自然来 源的矿物颗粒为主。颗粒粒径及形状参数(环度)的分析表明,乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶中主要以形状不规则的非圆形矿物颗粒为主,其中粒径小于 2.5 um 的颗粒约占总分析颗粒物数量的 75%, 且主要分布在 0.8-2.5 um 之间。通 过对气溶胶颗粒数量浓度、粒径以及环度的季节分布特征分析可知,不同的气象 条件对气溶胶的特征有着明显的影响,其中中亚地区频发的沙尘暴事件可能是造 成春、秋季该地区气溶胶颗粒数量剧增,尺寸及形状变化的主要原因:夏季的强 降水则是造成该地区夏季空气清洁, 气溶胶颗粒粒径与环度较小的主要原因: 冬 季的强逆温层阻止了附近乌鲁木齐市的人为污染物进一步向该地区的扩散,因此 虽然乌鲁木齐市冬季污染程度较为严重,但冬季乌鲁木齐河源1号冰川区的空气 仍比较清洁,大气中气溶胶颗粒数量明显较少。2007年全年气闭后向轨迹的聚 类平均分析也进一步表明乌鲁木齐河源 1 号冰川区主要受来自于西面中亚地区 高空气流的影响,尽管气团的起源略有不同但这些气团轨迹显示均经过中亚地区 的干旱和半干旱地区,因此认为天山西部中亚地区干旱和半干旱地带为该区矿物

粉尘等的重要来源,乌鲁木齐河源 1 号冰川区的大气气溶胶可以反映对流层中上部长距离传输的中亚粉尘的情况。此外,分析过程中并未发现大量烟尘及燃煤飞灰等乌鲁木齐市区内较多的人为污染颗粒物,且由人类活动产生的富含 S 的颗粒物也远低于北京等城市人口密集地区。结合周边气象及地理因素等综合推断认为,附近乌鲁木齐市的人为污染对乌鲁木齐河源 1 号冰川区影响程度不大,该冰川区的大气仍比较洁净,2007 年在该冰川区采集的大气气溶胶代表了中亚沙尘源区对流层中上部大气的本底值。

天山博格达峰地区大气气溶胶的研究一直为空白,通过2009年7-8月间在博 格达扇形分流冰川末端密集采集的 10 个大气气溶胶样品首次获得了天山博格达 峰地区夏季的大气状况。通过离子色谱法具体分析了气溶胶样品中8种可溶无机 离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻)的化学特征。结果表明, SO₄²·和NO₃·为该区大气气溶胶样品中的主要阴离子,Ca²⁺为主要阳离子,其离子 平均浓度分别为 0.86 μg·m⁻³, 0.56 μg·m⁻³和 0.28 μg·m⁻³。阳离子与阴离子总当量 浓度的平均比值为 1.05, 接近于 1.0。离子间的相关性及其来源分析表明, 自然 矿物来源是该地区中 Ca^{2+} 、 SO_{4}^{2-} 、 Na^{+} 、 $C\Gamma$ 以及 K^{+} 离子等的主要来源,而 NH_{4}^{+} 和 NO式则可能来自于人类活动的排放物。通过与乌鲁木齐市及新疆Akdala大气本底 站的对比分析可见,各种离子的浓度明显低于乌鲁木齐市的离子浓度,部分离子 的浓度甚至低于本底站的背景浓度值,由此认为博格达扇形分流冰川区的空气质 量仍然以自然因素控制为主。在可溶离子分析的基础上,使用带X射线能谱的场 发射扫描电镜(FESEM-EDX)对 10 个气溶胶样品中 1500 个单颗粒进行的单颗 粒特征分析提供了该地区更为详细的气溶胶信息。气溶胶单颗粒形貌、元素组成 等分析结果表明,该区气溶胶颗粒主要分为4大类;烟尘、飞灰、矿物颗粒和少 量其他颗粒(富Fe颗粒以及少量未检测到元素组成的颗粒)。较高含量的烟尘 (15.1%) 和飞灰颗粒(4.7%) 表明采样期间该区受到了一定程度的人为污染, 但是约 78.9%的颗粒为源自于自然源的矿物颗粒如硅铝酸盐、石英、石膏、方解 石等。结合可溶离子分析结果综合分析认为,2009年7-8月间博格达扇形分流冰 川地区虽然受到了部分人为污染的影响,但是影响程度不大,该地区空气质量仍 然以自然因素控制为主,气溶胶颗粒以自然源矿物颗粒为主。气团后向轨迹的分 析表明采样期间影响该地区的气团主要来自于两面和西北面, 表明位于天山西部 的中亚于旱和半于旱地区同样是天山博格达峰地区气溶胶中矿物颗粒的主要源区,而经过乌鲁木齐市市区的气团可能是造成该地区气溶胶样品中NO₃-浓度略高以及烟尘和飞灰颗粒数量略多的原因。

在上述研究的基础上,分别对 2009 年 7-8 月份分别在天山乌鲁木齐河源 1 号冰川和博格达扇形分流冰川区采集的大气气溶胶样品进行了可溶离子及单颗 粒形貌、元素组成等特征的对比分析与研究。结果表明,乌鲁木齐河源1号冰川 大气气溶胶中可溶离子的平均浓度明显低于博格达扇形分流冰川, 且两地间的发 散系数 CD 值为 0.51, 也进一步表明了两冰川区存在有一定的空间差异性。综合 各种因素分析认为, 造成这种差异性的原因除了两冰川区采样海拔高度不同外, 主要还与乌鲁木齐市的地理位置及周边的风场效应等有关。其中博格达扇形分流 冰川区较高的离子浓度可能与其受到的乌鲁木齐市的人为污染影响程度比乌鲁 木齐河源1号冰川略大有一定的关系。但是通过与其他冰川区及新疆北部的大气 本底站和乌鲁木齐市对比分析显示,两冰川区的离子特征均与其他冰川区较为类 似,明显的不同于城市地区,由此表明两冰川区目前仍以自然因素控制为主,人 为污染影响程度有限。单颗粒特征对比分析结果表明,乌鲁木齐河源1号冰川和 博格达扇形分流冰川区均以形状不规则的矿物颗粒为主, 其所占的比例分别为 97.9%和 78.9%, 进一步表明了两地大气环境目前都以自然因素控制为主。其中 博格达扇形分流冰川区人为源的烟尘、飞灰等颗粒数量明显高于乌鲁木齐河源 1 号冰川地区,表明博格达扇形分流冰川区受到的人为污染影响程度略高于乌鲁木 齐河源1号冰川。颗粒粒径及环度分布的对比结果显示虽然两冰川区气溶胶都以 粒径小于 2.5 μm 的形状不规则的颗粒物为主,但是博格达扇形分流冰川区小于 1.0 um 的形状趋于圆形的颗粒物明显多于乌鲁木齐河源 1 号冰川,这可能与两地 颗粒物组成明显不同有着密切的关系。相比于博格达扇形分流冰川乌鲁木齐河源 1号冰川区气溶胶中粒径略大环度值略高的颗粒物较多与其存在的明显较多的自 然来源的矿物颗粒有关。两地气团轨迹的对比分析表明,到达两冰川区采样点的 气团轨迹其来源及运行路径都比较相似,途径的中亚干旱、半干旱地区是两冰川 区气溶胶颗粒中自然源矿物颗粒的主要源区。不同的是到达乌鲁木齐河源1号冰 川的气团不经过乌鲁木齐市区,而到达博格达扇形分流冰川区的气团轨迹明显经 过乌鲁木齐市区,由此进一步验证了博格达扇形分流冰川区受到人为污染影响程 度较高的推断,即位于乌鲁木齐市西南方向的乌鲁木齐河源1号冰川地区受到的乌鲁木齐市影响甚为有限,而位于下风口方向的博格达峰地区则可能会受到少量乌鲁木齐市城市污染的影响。

8.2 问题与展望

本论文在天山不同典型冰川区采集大气气溶胶的基础上,重点对气溶胶的单颗粒形貌、元素组成以及离子组成等特征进行了研究与对比分析,并结合气团轨迹等对其来源进行了探讨。在获得位于中亚沙尘源区的天山冰川区大气气溶胶时空分布及大气环境状况的同时,为进一步研究气溶胶对气候等的影响提供了必要的基础数据。但是由于时间和水平的限制在气溶胶清除机制、气雪关系及其对冰川区反照率影响等方面并未展开具体的分析与研究。此外,对比分析较为初浅,受地理因素等各种条件限制存在采样点少,采样时间短等问题。因此今后应在以下几方面做进一步的研究:

- 1. 在已有采样的基础上,加强降水/雪前后气溶胶样品的采集,并结合降水/雪样品的分析,增加对气溶胶清除机制的研究,不仅研究降水/雪对气溶胶中各种离子的清除效应,还具体研究降水/雪对不同类型颗粒物的清除效应。同时加强对新雪及表层雪样品的采集与分析,开展雪样的单颗粒分析等,加强气-雪关系的研究,为合理解释冰芯记录提供基础,也为进一步研究不同气溶胶颗粒物对冰川消融等影响提供基础数据。
- 2. 在对沉降在冰川表面的气溶胶颗粒进行特征分析等的基础上,增强相应冰川区反照率的观测与研究,获得气溶胶颗粒浓度,尤其是不同类型的颗粒(如矿物粉尘、烟尘或黑碳等)浓度与反照率之间的关系,定量研究气溶胶颗粒物对冰川反照率、冰川消融等的影响。
- 3. 在对天山乌鲁木齐河源 1 号冰川开展长期连续采样的基础上,加强对天山 其他冰川区的大气气溶胶样品的长时间连续观测,并同时在不同区域布点 采样,进一步研究大气气溶胶的空间差异性及整个天山冰川区的大气环境 状况。

参考文献

- Adachi, K., Tainosho, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. Environment International, 2004, 30: 1009-1017.
- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P. M., Exposito, F., García, O., Diaz, J. P., Van Dingenen, R., Putaud, J. P. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). Atmospheric Environment, 2005, 39: 4715-4728.
- Anastasio, C., Jordan, A. L. Photoformation of hydroxylradicaland hydrogen peroxide in aerosol particles from Alert, Nunavut: implications for aerosoland snowpack chemistry in the Arctic. Atmospheric Environment, 2004, 38: 1153-1166.
- Anderson J. R., Buseck, P. R., Saucy, D. A., Pacyna, J. M. Characterization of individual fine-fraction particles from the arctic aerosol at Spitsbergen, May-June 1987. Atmospheric Environment, 1992, 26(9): 1747-1762.
- Anderson, J. R., Buseck, P. R., Patterson, T. L., Arimoto, R. Characterization of the Bermuda tropospheric aerosol by combined individual particle and bulk-aerosol analysis. Atmospheric Environment, 1996, 30: 319-338.
- Andreae, M. O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion derived aerosols. Science, 1983, 220: 1148-1151.
- Andreae, M. O., Andreae, T. W., Annegarn, H., Beer, J., Cachier, H., le Canut, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Salma, I., Wienhold, F. G., Zenker, T. Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1998, 103: 32119-32128.
- Aizen, V. B., Aizen, E. M., Melack, J. M., Kreutz, K. J., Cecil, L. D. Association between atmospheric circulation patterns and firn-ice core records from the Inilchek glacierized area, central Tien Shan, Asia. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: D08304, doi: 10.1029/2003JD003894.
- Arimoto, R., Duce, R. A., Savoie, D. L., Prospero, J. M., Talbot, R., Cullen, J. D., Tomza, U., Lewis, N. F., Ray, B. J. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A. Journal of Geophysical Research, 1996, 101(D1): 2011-2023.
- Arimoto, R., Nottingham, A. S., Webb, J., Schloesslin, C. A., Davis, D. Non-sea salt sulfate and other aerosol constituents at the South Pole during ISCAT. Geophysical Research Letters, 2001, 28: 3645-3648.
- Arimoto, R., Hogan, A., Grube, P., Davis, D., Webb, J., Schloesslin, C., Sage S., Raccah, F. Major ions and radionuclides in aerosol particles from the South Pole during ISCAT-2000. Atmospheric Environment, 2004, 38: 5473-5484.
- Arimoto, R., Kim, Y. J., Kim, Y. P., Quinn, P. K., Bates, T. S., Anderson, T. L., Gong, S.,
 Uno, I., Chin, M., Huebert, B. J., Clarke, A. D., Shinozuka, Y., Weber, R. J., Anderson, J.
 R., Guazzotti, S. A., Sullivan, R. C., Sodeman, D. A., Prather, K. A., Sokolik, I.
 N.Characterization of Asian Dust during ACE-Asia. Global and Planetary Change, 2006, 52:

- 23-56.
- Arimoto, R., Zeng, T., Davis, D., Wang, Y., Khaing, H., Nesbit, C., Huey, G. Concentrations and sources of aerosol ions and trace elements during ANTCI-2003. Atmospheric Environment, 2008, 42: 2864-2876.
- Artaxo, P., Rabello, M. L. C., Maenhaut, W., Van Grieken, R. Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic peninsula. Tellus, 1992, 44B: 318-334.
- Baltensperger, U., Schwikowski, M., Gaggeler, H. W., Jost, D. T. The scavenging of atmospheric constituents by alpine snow. In: Schwartz, S.E., Slinn, W.G.N. (Eds.), Precipitation Scavenging and Atmosphere Surface Exchange. Hemisphere, Washington, DC, 1992, 483-493.
- Baltensperger, U., Schwikowski, M., Gaggeler, H. W., Jost, D. T., Beer, J., Siegenthaler, U., Wagenbach, D., Hoffmann, H. J., Synal, H. A. Transfer of atmospheric constituents into an Alpine snow field. Atmospheric Environment, 1993, 27: 1881-1890.
- Barrie, L. A. Arctic air pollution: an overview of current knowledge. Atmospheric Environment, 1986, 20(4): 643-663.
- Barrie, L. A., Staebler, R., Toom, D., Georgi, B., Den Hartog, G., Landsberger, S., Wu, D. Arctic aerosol sizesegregated chemical observation in relation to ozone depletion during Polar Sunrise Experiment 1992. Journal of Geophysical Research, 1994, 99: 25439-25451.
- Barrie, L. A., Li, S. M., Toom, D. M., Landsberger, S., Sturges, W. Measurements of aerosol and gaseous halogens, nitrates and sulphur oxides by denuder and filter systems during Polar Sunrise Experiment 1992. Journal of Geophysical Research, 1994, 99: 25453-25468.
- Bergin, M. H., Meyerson, E. A., Dibb, J. E., Mayewski, P. A. Relationship between continuous aerosol measurements and firn core chemistry over a 10-year period at the South Pole. Geophysical Research Letters, 1998, 25: 1189-1192.
- Bernabe, J. M., Carretero, M. I., Galan, E. Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SWSpain). Atmospheric Environment, 2005, 39: 6777-6789.
- Bérubé, K. A., Jones, T. P., Williamson, B. J., Winters, C., Morgan, A. J., Richards, R. J. Physicochemical characterization of diesel exhaust particles: factors for biological activity. Atmospheric Environment, 1999, 33: 1599-1614.
- Bhaskar, B. V., Jeba Rajasekhar, R. V., Muthusubramanian, P., Kesarkar, A. P. Ionic and heavy metal composition of respirable particulate in Madurai, India. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, DOI 10.1007/s10661-009-0895-8.
- Bi, X. H., Feng, Y. C., Wu, J. H., Wang, Y. Q., Zhu, T. Source apportionment of PM₁₀ in six cities of northern China. Atmospheric Environment, 2007, 41: 903-912.
- Biscaye, P. E., Grousset, F. E., Revel, M., Van der Gaast, S., Zielinski, G. A., Vaars, A., Kukla, G. Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland. Journal of Geophysical Research, 1997, 102(C12): 26765-26781.
- Blanco, A., De Tomasi, F., Filippo, E., Manno, D., Perrone, M. R., Serra, A., Tafuro, A. M., Tepore, A. Characterization of African dust over southern Italy. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 2003, 3: 1-38.

- Bottenheim, J. W., Dibb, J. E., Honrath, R. E., Shepson, P. B. An introduction to the ALERT2000 and Summit2000 Arctic research studies. Atmospheric Environment, 2002, 36 (15-16): 2467-2469.
- Breed, C. A., Arocena, J. M., Sutherland, D. Possible sources of PM₁₀ in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate. Atmospheric Environment, 2002, 36: 1721-1731.
- Buck, C. F., Mayewski, P. A., Spencer, M. J., Whitlow, S., Twickler, M.S., Barrett, D. Determination of major ions in snow and ice cores by ion chromatography. Journal of Chromatography A, 1992, 594: 225-228
- Buseck, P. R., Pósfai, M. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96: 3372-3379.
- Chakrabarty, R. K., Moosmuller, H., Garro, M. A., Arnott, W. P., Walker, J., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Wold, C. E., Lincoln, E. N., Hao, W. M. Emissions from the laboratory combustion of wildland fuels: Particle morphology and size. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2006, 111(D7): doi:10.1029/2005JD006659.
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Aimoz, L., Mériaux, X. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. Atmospheric Environment, 2007, 41: 2820-2830.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Solomon, P. A., Magliano, K., Ziman, S., Richards,
 L. W. PM₁₀ source apportionment in California's San Joaquin Valley. Atmospheric Environment, 1992, 26A(18): 3335-3354.
- Chow, J. C., Watson, J. G. Ion chromatography in elemental analysis of airborne particles, Landsberger, S., and Creatchman, M., Eds. Gordon and Breach Publishers, Newark, NJ, 1999, 97-137.
- Claquin, T., Schulz, M., Balkanski, Y. J. Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources. Journal of Geophysical Research, 1999, 104(D18): 22243-22256.
- Clarke, A. D., Shnozuka, K., Kapustin, V. N., Howell, S., Huebert, B., Doherty, S., Anderson, T., Covert, D., Anderson, J., Hua, X., Moore II, K.G., McNaughton, C., Carmichael, G., Weber, R. Size distributions and mixtures of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: physiochemistry and optical properties. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: D15S09, doi:10.1029/2003JD004378.
- Cong, Z., Kang S., Qin D. Seasonal features of aerosol particles recorded in snow from Mt. Qomolangma (Everest) and their environmental implications. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21: 914-919.
- Cong, Z., Kang, S., Dong, S. Liu, X., Qin, D. Elemental and individual particle analysis of atmospheric aerosols from high Himalayas. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 160: 323-335.
- Conner, T. L., Norris, G. A., Landis, M. S., Williams, R. W. Individual particle analysis of indoor, outdoor, and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter study. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3935-3946.

- Coz, E., Gómez-Moreno, F. J., Pujadas, M., Casuccio, G. S., Lersch, T. L., Artíñano, B. Individual particle characteristics of North African dust under different long-range transport scenarios. Atmospheric Environment, 2009, 43: 1850-1863.
- Cunningham, W. C., Zoller, W. H. The chemical composition of remote area aerosols. Journal of Aerosol Science, 1981, 12: 367-387.
- Davidson, C. I., Santhnam, S., Fortmann, B. C., Olson, M. P. Atmospheric transport and deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. Atmospheric Environment, 1985, 19: 2065-2081.
- Davidson, C. I., Jaffrezo, J. L., Mosher, B. W., Dibb, J. E., Borys, R. D., Bodhaine, B. A.,
 Rasmussen, R. A., Boutron, C. F., Gorlach, U., Cachier, H., Ducret, J., Colin, J. L., Heidam, N.
 Z., Kemp, K., Hillamo, R. Chemical constituents in the air and snow at Dye 3, Greenland: II.
 Analysis of Episodes in April 1989, Atmospheric Environment, 1993, 27(A): 2723-2738.
- De Berardis, B., Incocciati, E., Massera, S., Gargaro, G., Paoletti, L. Airborne silica levels in an urban area. Science of the Total Environment, 2007, 382: 251-258.
- De Bock, L. A., Joos, P. E., Noone, K. J., Pockalny, R. A., Van Grieken, R. E. Single particle analysis of aerosols, observed in the marine boundary layer during the Monterey Area Ship Tracks Experiment (MAST), with respect to cloud droplet formation. Journal of Atmospheric Chemistry, 2000, 37: 299-329.
- Derrick, M. R., Moyers, J. L. Precise and sensitive water soluble ion extraction method for aerosol samplers collected on polytetrafluoroethylene filters. Analytical Letter, 1981, 14: 1637-1652.
- Dibb, J. E., Jaffrezo, J. L., Legrand, M. Initial findings of recent investigations of air-snow relationships in the Summit region of Greenland ice sheet. Journal of Atmospheric Chemistry, 1992, 14: 167-180.
- Dibb, J. E., Jaffrezo, J. L. Air-snow exchange investigations at Summit, Greenland: An overview. Journal of Geophysical Research, 1997, 102: 26795-26807.
- Dong, Z., Li, Z., Wang, F., Zhang, M. Characteristics of atmospheric dust deposition in snow on the glaciers of the eastern Tien Shan, China. Journal of Glaciology, 2009, 55(193): 797-804.
- Dong, Z., Li, Z., Xiao, C., Wang, F., Zhang, M. Characteristics of aerosol dust in fresh snow in the Asian dust and non-dust periods at Urumqi glacier no. 1 of eastern Tian Shan. China Environmental Earth Sciences, 2010, 60(7): 1361-1368.
- Doscher, A., Schwikowski, M., Gaggeler, H. W. Cation trace analysis of snow and firn samples from high alpine sites by ion chromatography. Journal of Chromatography A, 1995, 706(1-2): 249-252.
- Draxler, R. R., Rolph, G. D. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003. http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html.
- Duan, K. Q., Thompson, L. G., Yao, T., Davis, M. E., Mosley-Thompson, E. A 1000 year history of atmospheric sulfate concentrations in southern Asia as recorded by a Himalayan ice core. Geophysical Research Letters, 2007, 34(1): doi: 10.1029/2006GL027456.
- Engvall, A. C., Krejci, R., Ström, J., Treffeisen, R., Scheele, R., Hermansen, O., Paatero, J. Changes in aerosol properties during spring-summer period in the Arctic troposphere.

- Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, 8: 445-462.
- Fletcher, P. A., Small, J. A., Scott, J. H. J. 单粒子分析, 巴伦, 维勒克编著; 白志鹏, 张灿, 等译, 气溶胶测量: 原理、技术及应用(原著第二版). 北京: 化学工业出版社, 2006, 205-249.
- Flyger, H., Heidam, N. Z., Hansen, K., Megaw, W. J., Walther, E. G., Hogan, A. W. The background level of the summer tropospheric aerosol, sulfur dioxide and ozone over Greenland and the North Atlantic Ocean. Journal of Aerosol Science, 1976, 7: 103-140.
- Fu, F., Watanabec, K., Shinohara, N., Xu, X., Xu, L., Akagi, T. Morphological and light-absorption characteristics of individual BC particles collected in an urban seaside area at Tokaimura, eastern central Japan. Science of the Total Environment, 2008, 393: 273-282.
- Gao, Y., Arimoto, R., Zhou, M. Y., Merrill, J. T., Duce, R. A. Relationships between the dust concentrations over Eastern Asia and the remote North Pacific. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(D9): 9867-9872.
- Gao, Y., Anderson, J. R. Characteristics of Chinese aerosols determined by individual-particle analyses. Journal of Geophysical Research, 2001, 106 (D16): 18037-18045.
- Gao, Y., Anderson, J., Hua, X. Dust characteristics over the North Pacific observed through shipboard measurements during the ACE-Asia experiment. Atmospheric Environment, 2007, 41: 7907-7922.
- Ghermandi, G., Laj, P., Capotosto, M., Cecchi, R., Riontino, C. Elemental and mineral characterisation of coastal Antarctic aerosols in snow using PIXE and SEM-EDAX. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1999, 150: 392-397.
- Hara, K., Yamagata, S., Yamanouchi, T., Sato, K., Herber, A., Iwasaka, Y., Nagatani, M., Nakata,
 H. Mixing states of individual aerosol particles in spring Arctic troposphere during ASTAR
 2000 campaign. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D7): 4209,
 doi:10.1029/2002JD002513.
- Hara, K., Osasa, K., Kido, M., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Hashida, G., Yamanouchi, T. Variations of constituents of individual sea-salt particles at Syowa station, Antarctica. Tellus, 2005, 57B: 230-246.
- Hayasaka, T., Nakajima, T., Tanaka, M. The coarse particle aerosols in the free troposphere around Japan. Journal of Geophysical Research, 1990, 95(D9): 14039-14047.
- Hoornaert, S., Van Malderen, H., Van Grieken, R. Gypsum and other calcium-rich aerosol particles above the North Sea. Environmental Science and Technology, 1996, 30(5): 1515-1520.
- Hoornaert, S., Godoi R. H. M., Grieken, R. V. Elemental and single particle aerosol characterisation at a background station in Kazakhstan. Journal of Atmospheric Chemistry 2004, 48: 301-315.
- Hou, S., Qin, D., Ren, J., Sheng, W., Chen, T. The present environmental processes of ice core pH and conductivity records: A case study at the headwaters of Ürümqi River. 冰川冻土, 1999, 21: 371-379.
- Houghton, J. T. 全球变暖. 戴晓苏,石广玉等译,北京:气象出版社,1998.
- Hu, T., Li, X., Dong, J., Rong, B., Shen, Z., Cao, J., Lee, S., Chow, J. C., Watson, J. G.

- Morphology and elemental composition of dustfall particles inside Emperor Qin's Terra-Cotta Warriors and Horses Museum. China Particuology, 2006, 4(6): 346-351.
- Hu, T., Lee, S., Cao, J., Chow, J. C., Watson, J. G., Ho, K., Ho, W., Rong, B., An, Z. Characterization of winter airborne particles at Emperor Qin's Terra-cotta Museum, China. Science of the Total Environment, 2009, 407: 5319-5327.
- Ianniello, A., Beine, H. J., Sparapani, R., Di Bari, F., Allegrini, I., Fuentes, J. D. Denuder measurements of gas and aerosol species above Arctic snow surfaces at Alert 2000. Atmospheric Environment, 2002, 36: 5299-5309.
- IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- ITO, T. Study of background aerosols in the Antarctic troposphere. Journal of Atmospheric Chemistry, 1985, 3: 69-91.
- Iwasaka, Y., Shi, G. Y., Yamada, M., Matsuki, A., Trochkine, D., Kim, Y. S., Zhang, S. T., Nagatani, A., Shibata, T., Nagatani, M., Nakata, H., Shen, Z., Li, G., Chen, B. Importance of dust particles in the free troposphere over the Taklamakan desert: electron microscopic experiments of particles collected with a balloonborne particle impactor at Dunhuang, China. Journal of Geophysical Research, 2003, 108: D238644.
- Jaffrezo, J. L., Davidson, C. I. The Dye 3 gas and aerosol sampling and program (DGASP): An overview. Atmospheric Environment, 1993, 27A: 2703-2707.
- Jones, T. Blackmore, P., Leach, M., Bérubé, K., Sexton, K., Richards, R. Characterisation of airborne particles collected within and proximal to an opencast coalmine: South Wales, U. K. Environmental Monitoring and Assessment, 2002, 75: 293-312.
- Johnson, K. S., Zuberi, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Iedema, M. J., Cowin, J. P., Gaspar, D. J., Wang, C., Laskin, A. Processing of soot in an urban environment: case study from the Mexico City Metropolitan Area. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5: 3033-3043.
- Jourdain, B., Legrand, M. Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont D'Urville, coastal Antarctica atmosphere: Implications for sea-salt aerosol fractionation in the winter and summer, Journal of Geophysical Research, 2002, 107(D22): 4645, doi:10.1029/2002JD002471.
- Kaegi, R., Holzer, L. Transfer of a single particle for combined ESEM and TEM analyses. Atmospheric Environment, 2003, 37(31): 4353-4359.
- Kang, S., Mayewski, P. A., Qin, D., Yan, Y., Hou, S., Zhang, D., Ren, J., Kruetz, K. Glaciochemical records from a Mt. Everest ice core, relationship to atmospheric circulation over Asia. Atmospheric Environment, 2002, 36(21): 3351-3361.
- Khoder, M. I., Hassan, S. K. Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. Atmospheric Environment, 2008, 42: 7483-7493.
- Kreutz, K. J., Sholkovitz, E. R. Major element, rare earth element, and sulfur isotopic composition of a high elevation firn core: Sources and transport of mineral dust in central Asia. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2000, 1: 2000GC000082.

- Kreutz, K. J., Aizen, V. B., Cecil, L. D., Wake, C. P. Oxygen isotopic and soluble ionic composition of a shallow firn core, Inilchek glacier, central Tien Shan. Journal of Glaciology, 2001, 47 (159): 548-554.
- Kupiainen, K., Tervahattu, H. The effect of traction sanding on urban suspended particles in Finland. Environmental Monitoring and Assessment, 2004, 93: 287-300.
- Laden, F., Noas, L. M., Dockery, D. W., Schwartz, J. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. Environmental Health Perspectives, 2000, 108: 941-947.
- Laluraj, C. M., Krishnan, K. P., Thamban, M., Mohan, R., Naik, S. S., D'Souza, W., Ravindra, R., Chaturvedi, A. Origin and characterisation of microparticles in an ice core from the Central Dronning Maud Land, East Antarctica. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 149: 377-383.
- Leck, C., Bigg, E. K. Comparison of sources and nature of the tropical aerosol with the summer high Arctic aerosol. Tellus, 2008, 60B: 118-126.
- Lee, K. W., Mukund, R. 过滤收集, 见: 巴伦, 维勒克编著; 白志鹏, 张灿, 等译, 气溶胶测量: 原理、技术及应用(原著第二版). 北京: 化学工业出版社, 2006, 133-154.
- Lee X., Qin D., Hou S., Ren J., Duan K., Zhou, H. Changes in chemical and isotopic properties near infiltrated cracks in an ice core from Urumqi Glacier No. 1, Tien Shan, China. Annals of Glaciology, 2002, 35: 162-166.
- Lee, X., Qin, D., Jiang, G., Zhou, H. Atmospheric pollution of a remote area of Tianshan Mountain: Ice core record. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D14): 4406, doi:10.1029/2002JD002181.
- Legrand, M., De Angelis, M., Maupetit, F. Field investigation of major and minor ions along Summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography. Journal of Chromatography A, 1993, 640(1-2): 251-258.
- Legrand, M., Mayewski, P. A. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. Reviews of Geophysics, 1997, 35: 219-243.
- Li, C., Kang S., Cong, Z. Elemental composition of aerosols collected in the glacier area on Nyainqêntanglha Range, Tibetan Plateau, during summer monsoon season. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(24): 3436-3442.
- Li, J., Pósfai, M., Hobbs, P. V., Buseck, P. R. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D13), 8484, doi:10.1029/2002JD002310.
- Li, J., Zhuang, G., Huang, K., Lin, Y., Xu, C., Yu, S. Characteristics and sources of air-borne particulate in Ürümqi, China, the upstream area of Asia dust. Atmospheric Environment, 2008, 42: 776-787.
- Li, W., Shao, L. Characterization of mineral particles in winter fog of Beijing analyzed by TEM and SEM. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 161(1): 565-573.
- Li, W., Shao, L., Wang, Z., Shen, R., Yang, S., Tang, U. Size, composition, and mixing state of individual aerosol particles in a South China coastal city. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(4): 561-569.

- Li, Z., Edwards, R., Mosley-Thompson, E., Wang, F. Seasonal variabilities of ionic concentrations in surface snow and elution process in snow-firn packs at PGPI site on Glacier No.1, in eastern Tianshan, China. Annals of Glaciology, 2006, 43: 250-256.
- Li, Z., Li, C., Li, Y., Wang, F. Preliminary results from measurements of selected trace metals in the snow-firn pack on Ürümqi glacier No. 1, eastern Tien Shan, China. Journal of Glaciology, 2007, 53(182): 1-7.
- Liu, B.Y.H., Pui, D.Y.H., Rubow, K. L. Characteristics of air sampling filter media. In Aerosols in the mining and industrial work environments. Vol. 3: Instrumentation edit by Marple, V. A. and B.Y.H. Liu. Butterworth-Heinemann. Newton. Mass., 1984, 989-1038.
- Liu, X., Zhu, J., Van Espen, P., Adams, F., Xiao, R., Dong, S., Li, Y. Single particle characterization of spring and summer aerosols in Beijing: Formation of composite sulfate of calcium and potassium. Atmospheric Environment, 2005, 39(36): 6909-6918.
- Lowenthal, D. H., Chow, J. C., Mazzera, D. M., Watson, J. G., Mosher, B. W. Aerosol vanadium at McMurdo Station, Antarctica: implications for Dye 3, Greenland. Atmospheric Environment, 2000, 34: 677-679.
- Lowenthal, D. H., Borys, R. D., Mosher, B. W. Sources of pollution aerosol at Dye 3 Greenland. Atmospheric Environment, 1997, 1: 3707-3717.
- Lu, S. L., Shao, L. Y., Wu, M. H., Jiao, Z. Mineralogical characterization of airborne individual particulates in Beijing PM₁₀. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(1): 90-95.
- Lu, S. L., Shao, L. Y., Wu, M. H., Jiao, Z., Chen, X. H. Chemical elements and their source apportionment of PM₁₀ in Beijing urban atmosphere. Environmental Monitoring and Assessment, 2007, 133: 79-85.
- Ma, C. J., Kasahara, M., Holler, R., Kamiya, T. Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust storm period. Atmospheric Environment, 2001, 35: 2707-2714.
- Mamane, Y., Dzubay, T. G. Fly ash concentrations in Philadelphia aerosol determined by electron microscopy. Water, Air, and Soil Pollution, 1988, 37: 389-405.
- Mamane, Y., Gottlieb, J. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles-a single particle approach. Atmospheric Environment, 1992, 26A: 1763-1769.
- Mamtimin, B., Meixner, F. X. The characteristics of air pollution in the semi-arid city of Ürümqi (NW China) and its relation to climatological process. Geophysical Research Abstracts, 2007, 9: p06537.
- Marenco, F., Bonasoni, P., Calzolari, F., Ceriani, M., Chiari, M., Cristofanelli, P., D'Alessandro,
 A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Valli, G., Vecchi,
 R. Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004:
 Source apportionment and transport mechanisms. Journal of Geophysical Research, 2006,
 111(D24202), doi:10.1029/2006JD007145.
- Mayewski, P. A., Spencer, M. J., Twickler, M. S., Whitlow, S. A glaciochemical survey of the summit region, Greenland. Annals of Glaciology, 1990, 14: 186-190.
- Mayewski, P. A., Meeker, L. D., Whitlow, S., Twickler, M. S., Morrison, M. C., Alley, R. B., Bloomfield, P., Taylor, K. The atmosphere during the Younger Dryas. Science, 1993, 261: 192-197.

- Mayewski, P. A., Meeker, L. D., Whitlow, S., Twicker, M. S., Morrison, M. C., Bloomfield, P., Bond, G. C., Alley, R. B., Gow, A. J., Meese, D. A., Grootes, P. M., Ram, M., Taylor, K. C., Wumkes, W. Changes in atmospheric circulation and ocean ice cover over the North Atlantic during the last 41000 Years. Science, 1994, 263: 1747-1751.
- Mayewski, P. A., Twiker, M. S., Whitlow, S. L., Meeker, L. D., Yang, Q., Thomas, J., Kreutz, K.,Grootes, P. M.,Morse, D. L., Steig, E. J., Waddington, E. D., Saltzman, E. S.,Whung, P. Y., Taylor, K. C. Climate Change during the Last Deglaciation in Antarctica. Science, 1996, 272: 1636-1638.
- Mazzera, D. M., Lowenthal, D. H., Chow, J. C., Watson, J. G. Sources of PM₁₀ and sulfate aerosol at Mcmurdo station, Antarctica. Chemosphere, 2001, 45(3): 347-356.
- Ming, J., Zhang, D., Kang, S., Tian, W. Aerosol and fresh snow chemistry in the East Rongbuk Glacier on the northern slope of Mt. Qomolangma (Everest). Journal of Geophysical Research, 2007, 112(D15307): doi:10.1029/2007JD008618.
- Ming, J., Cachier, H., Xiao, C., Qin, D., Kang, S., Hou, S., Xu, J. Black carbon record based on a shallow Himalayan ice core and its climatic implications. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, 8: 1343-1352.
- Ming, J., Xiao, C., Cachier, H., Qin, D., Qin, X., Li, Z., Pu, J. Black Carbon (BC) in the snow of glaciers in west China and its potential effects on albedos. Atmospheric Research, 2009, 92: 114-123.
- Moffet, R.C., Henn, T. R., Tivanski, A. V., Hopkins, R. J., Desyaterik, Y., Kilcoyne, A. L. D., Tyliszczak, T., Fast, J., Barnard, J., Shutthanandan, V., Cliff, S. S., Perry, K. D., Laskin, A., Gilles, M. K. Microscopic characterization of carbonaceous aerosol particle aging in the outflow from Mexico City. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10: 961-976.
- Morata, D., Polvé, M., Valdés, A., Belmar, M., Dinator, M. I., Silva, M., Leiva, M. A., Aigouy, T., Morales, J. R. Characterisation of aerosol from Santiago, Chile: an integrated PIXE-SEM-EDX study. Environmental Geology, 2007, DOI 10.1007/s00254-007-1141-8
- Moreno, T., Jones, T. P., Richards, R. J. Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. Science of the Total Environment, 2004, 334-335: 337-346.
- Mosher, B. W., Winkler, P., Jaffrezo, J. L. Seasonal aerosol chemistry at Dye 3 Greenland. Atmospheric Environment, 1993, 27A: 2761-2772.
- Mouri, H., Nagao, I., Okada, K., Koga, S., Tanaka, T. Individual-particle analysis of coastal Antarctic aerosols. Tellus, 1999, 51B: 603-611.
- Narukawa, M., Kawamura, K., Li, S. M., Bottenheim, J. W. Dicarboxylic acids in the Arctic aerosols and snowpacks collected during ALERT 2000. Atmospheric Environment, 2002, 36: 2491-2499.
- Niemi, J. V., Tervahattu, H., Vehkamäki, H., Kulmala, M., Koskentalo, T., Sillanpää, M., Rantamäki, M. Characterization and source identification of a fine particle episode in Finland. Atmospheric Environment, 2004, 38: 5003-5012.
- Norra, S., Hundt, B., Stüben, D., Cen, K., Liu, C., Dietze, V., Schultz, E. Size, morphological, and chemical characterization of aerosols polluting the Beijing atmosphere in January/February

- 2005. G.M. Morrison and S. Rauch (eds.), Highway and Urban Environment: Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium, 2007, 167-180.
- Okada, K., Naruse, H., Tanaka, T., Nemoto, O., Iwasaka, Y., Wu, P. M., Ono, A., Duce, R. A., Uematsu, M., Merrill, J. T., Arao, K. X-ray spectrometry of individual Asian Dust-Storm particles over the Japanese islands and the North Pacific Ocean. Atmospheric Environment, 1990, 24A(6): 1369-1378.
- Okada, K., Heintzenberg, J., Kai, K., Qin, Y. Shape of atmospheric mineral particles collected in three Chinese arid-regions. Geophysical Research Letters, 2001, 28(16): 3123-3126.
- Okada, K., Kai, K. J. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China. Atmospheric Environment, 2004, 38: 6927-6935.
- Okada, K., Qin, Y., Kai, K. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China. Atmospheric Research, 2005, 73: 45-67.
- Okuda, T., Nakao, S., Katsuno, M., Tanaka, S. Source identification of nickel in TSP and PM_{2.5} in Tokyo, Japan. Atmospheric Environment, 2007, 41: 7642-7648.
- Olivier, S., Schwikowski, M., Brütsch, S., Eyrikh, S., Gäggeler, H. W., Lüthi, M., Papina, T., Saurer, M., Schotterer, U., Tobler, L., Vogel, E. Glaciochemical investigation of an ice core from Belukha glacier, Siberian Altai. Geophysical Research Letters, 2003, 30(19): 2019, doi:10.1029/2003GL018290.
- Orlovsky, L., Orlovsky, N., Durdyev, A. Dust storms in Turkmenistan. Journal of Arid Environment, 2005, 60: 83-97.
- Paoletti L, Diociaiuti M, De Berardis, B., Santucci, S., Lozzi, L., Picozzi, P. Characterisation of aerosol individual particles in a controlled underground area. Atmospheric Environment, 1999, 33: 3603-3611.
- Paoletti, L., De Berardis, B., Diociaiuti, M. Physico-chemical characterisation of the inhalable particulate matter (PM₁₀) in an urban area: an analysis of the seasonal trend. Science of the Total Environment, 2002, 292: 265-275.
- Paoletti, L., De Berardis, B., Arrizza, L., Passacantando, M., Inglessis, M., Mosca, M. Seasonal effects on the physico-chemical characteristics of PM_{2.1} in Rome: a study by SEM and XPS. Atmospheric Environment, 2003, 37: 4869-4879.
- Park, J., Sakurai, H., Vollmers, K., Mc Murry, P. H. Aerosol size distributions measured at the South Pole during ISCAT. Atmospheric Environment, 2004, 38(32): 5493-5500
- Park, S. S., Kim, Y. J. PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea. Atmospheric Environment, 2004, 38: 1459-1471.
- Parungo, F., Nagamoto, C., Herbert, G., Harris, J., Schnell, R., Sheridan, P., Zhang, N. Individual particle analyses of Arctic aerosol samples collected during AGASP-III. Atmospheric Environment, 1993, 27A, (17/18): 2825-2837.
- Patterson, E. M., Gillette, D. A., Commonalities in measured size distributions for aerosols having a soil-derived component. Journal of Geophysical Research, 1977, 82: 2074-2082.
- Piña, A. A., Villaseñor, G. T., Fernández, M. M., Kudra, A. L., Ramos, R. L. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. Atmospheric Environment, 2000, 34: 4103-4112.

- Prospero, J. M., Savioe, D. L., Saltzman, E. S., Larsen, R. Impact of oceanic sources of biogenic sulphur on sulphate aerosol concentrations at Mawson, Antarctica, Nature, 1991, 350: 221-223.
- Qi, J., Li, X., Feng, L., Zhang, M. Characterization of dust and non-dust aerosols with SEM/EDX. Journal of Ocean University of China, 2006, 5(1): 85-90.
- Qin, D., Mayewski, P. A., Wake, C. P., Kang, S., Ren, J. Evidence for recent climate change from ice cores in the central Himalayas. Annals of Glaciology, 2000, 31: 153-158.
- Qin, D., Hou, S., Zhang, D., Ren, J., Kang, S., Mayewski, P. A., Wake, C. P. Preliminary results from the chemical records of an 80 m ice core recovered from the East Rongbuk Glacier, Mt. Qomolangma (Everest). Annals of Glaciology, 2002, 35: 278-284.
- Qu, W., Zhang, X., Arimoto, R., Wang, Y., Wang, D., Sheng, L., Fu, G. Aerosol background at two remote CAWNET sites in western China. Science of the Total Environment, 2009, 407: 3518-3529.
- Qu, W., Wang, D., Wang, Y., Sheng, L., Fu, G. Seasonal variation, source, and regional representativeness of the background aerosol from two remote sites in western China. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 167: 265-288.
- Quinn, P. K., Bates, T. S. Regional aerosol properties: Comparisons of boundary layer measurements from ACE 1, ACE 2, Aerosols99, INDOEX, ACE Asia, TARFOX, and NEAQS. Journal of Geophysical Research, 2005, 110: D14202, doi:10.1029/2004JD004755.
- Quinn, P. K., Coffman, D. J., Bates, T. S., Welton, E. J., Covert, D. S., Miller, T. L., Johnson, J. E., Maria, S., Russell, L., Arimoto, R., Carrico, C. M., Rood, M. J., Anderson, J. Aerosol optical properties measured on board the Ronald H. Brown during ACE-Asia as a function of aerosol chemical composition and source region. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: D19S01, doi:10.1029/2003JD004010.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld. J. H., Adams. P. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. Atmospheric Environment, 2000(34): 4215-4240.
- Ramos, A. C., Piña, A. A., Estrada, I. G., Querol, X., Alastuey, A. Characterization of atmospheric aerosols by SEM in a rural area in the western part of México and its relation with different pollution sources. Atmospheric Environment, 2009, 43: 6159-6167.
- Rankin, A., Wolff, E. A year-long record of size-segregated aerosol composition at Halley Antarctica. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D24): 4775, doi:10.1029/2003JD003993.
- Reid, E.A., Reid, J. S., Meier, M. M., Dunlap, M. R., Cliff, S. S., Broumas, A., Perry, K., Maring,H. Characterization of African dust transport to Puerto Rica by individual particle and size segregated bulk analysis. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D19): 8591.
- Russell, P. A., Ruud, C. O. An analysis of particulates from the Denver urban plume using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry. In Denver Air Pollution Study-Vol. I, 1973, U.S.EPA Report 600/9-76-007a, 165-233.
- Salma, I., Pósfai, M., Kovácsc, K., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Posta. J. Properties and sources of individual particles and some chemical species in the aerosol of a metropolitan underground

- railway station. Atmospheric Environment, 2009, 43: 3460-3466.
- Saitoh, K., Sera, K., Shirai, T. Characterization of atmospheric aerosol particles in a mountainous region in northern Japan. Atmospheric Research, 2008, 89: 324-329.
- Saucy, D. A., Anderson J. R., Buseck, P. R. Cluster analysis applied to atmospheric aerosol samples from the Norwegian Arctic. Atmospheric Environment, 1987, 21(7): 1649-1657.
- Savoie, D. L., Prospero, J. M., Larsen, R. J. Saltzman, E. S. Nitrogen and sulfur species in aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides. Journal of Atmospheric Chemistry, 1992, 14:181-204.
- Semenov, V. K., Smirnov, A., Arefév, V. N., Sinyakov, V. P., Sorokina, L. I., Ignatova, N. I. Aerosol optical depth over the mountainous region in central Asia (Issyk-Kul Lake, Kyrgyzstan), Geophysical Research Letters, 2005, 32(L05807), doi:10.1029/2004GL021746.
- Sharma, S., Srinivas, M. Study of chemical composition and morphology of airborne particles in Chandigarh, India using EDXRF and SEM techniques. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 150: 417-425.
- Shaw, G. E. Physical and climatic properties of the global aerosol, in Radiation in the Atmosphere, edit by H. J. Bolle, Science, Princeton, N. J., 1977, 472-474.
- Shen, Z., Cao, J., Arimoto, R., Han, Z., Zhang, R., Han, Y., Liu, S., Okuda, T., Nakao, S., Tanaka S. Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi' an, China. Atmospheric Environment, 2009, 43: 2911-2918.
- Shi, Z. B., Shao, L. Y., Jones, T. P., Whittaker, A. G., Lu, S. L., Bérubé, K. A., He, T. E., Richards, R. J. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001. Atmospheric Environment, 2003, 37: 4097-4108.
- Slezakova, K., Pires, J. C. M., Pereira, M. C., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes-Part 2: SEM-EDS characterization. Journal of Atmospheric Chemistry, 2008, 60: 221-236.
- Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W., Adams, F. SEM-EDX Characterisation of Tropospheric Aerosols in the Negev Desert (Israel). Journal of Atmospheric Chemistry, 2003, 44: 299-322.
- Solomon, P. A., Norris, G., Landis, M., Tolocka, M. 大气气溶胶组分的化学分析方法, 巴伦, 维勒克编著;白志鹏,张灿,等译,气溶胶测量:原理、技术及应用(原著第二版).北京:化学工业出版社,2006,178-204.
- Spurny, K. R. Aerosol science of the early days. Journal of Aerosol Science, 1993, (Suppl. 1) 24: SI-S2.
- Spurny, K. R. Methods of aerosol measurement before the 1960s. Aerosol Science and Technology, 1998, 29: 327-349.
- Spurny, K. R. 气溶胶测量的历史回顾, 见: 巴伦, 维勒克编著; 白志鹏, 张灿, 等译, 气溶胶测量: 原理、技术及应用(原著第二版). 北京: 化学工业出版社, 2006, 1-19.
- Srivastava, A., Jain, V., Srivastava, A. SEM-EDX analysis of various sizes aerosols in Delhi India. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 150: 405-416.
- Steffensen, J. P. Analysis of the seasonal variation in dust, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄2-, in two central Greenland firn cores. Annals of Glaciology, 1988, 10: 171
- Sun, J., Qin, D., Mayewski, P. A., Dibb, J. E., Whitlow, S., Li, Z., Yang, Q. Soluble species in

- aerosol and snow and their relationship at Glacier 1, Tien Shan, China. Journal of Geophysical Research, 1998, 103(D21): 28021-28028.
- Sun, J. Source regions and formation of the loess sediments on the high mountain regions of northwestern China. Quaternary Research, 2002, 58: 341-351.
- Takeuchi, N., Li, Z. Characteristics of surface dust on Ürümqi Glacier No.1 in the Tien Shan Mountians, China. Arctic, Antarctic, and Alpine Research, 2008, 40(4): 744-750.
- Tolocka, M. P., Solomon, P. A., Mitchell, W., Norris, G., Gemmill, D., Vanderpool, R., Homolya., J. East verse West in US: Chemical characteristics of PM_{2.5} during the winter of 1999. Aerosol Science and Technology, 2001, 34: 88-96.
- Treffeisen, R., Herber, A., Ström, J., Shiobara, M., Yamanouchi, T., Yamagata, S., Holmén, K., Kriews, M., Schrems, O. Interpretation of Arctic aerosol properties using cluster analysis applied to observations in the Svalbard area. TellusB, 2004, 56(5): 457-476.
- Udisti, R., Becagli, S., Benassai, S., Castellano, E., Fattori, I., Innocenti, M., Migliori, A., Traversi, R. Atmosphere-snow interaction by a comparison between aerosol and uppermost snow-layers composition at Dome C, East Antarctica, Annals of Glaciology, 2004, 29: 53-61.
- U.S. EPA. Compendium Chapter IP-9. Determination of reactive acidic and basic gases and particulate matter in indoor air. Research Triangle Park, NC: Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, 1989, 21.
- U.S. EPA. Particulate matter (PM_{2.5}) speciation guidance. Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 1999.
- U.S. EPA. Air quality criteria for particulate matter (second external review draft). Research Triangle Park, NC: Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment-RTP Office: Report no. 2001, EPA 600/P-99/002a, b. 2v.
- Van Malderen, H., Van Grieken, R., Bufetov, N. V., Koutzenogii, K. P. Chemical characterization of individual aerosol particles in central Siberia. Environmental Science and Technology, 1995, 30: 312-321.
- Venkataraman, C., Thomas, S., Kulkarni, P. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons gas/particle partitioning to urban aerosols. Journal of Aerosol Science, 1999, 30: 759-770.
- Verma, S. K., Deb, M. K., Suzuki, Y., Tsai, Y. I. Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in an urban area of eastern central India. Atmospheric Research, 2010, 95: 65-76.
- Vester, B. P., Ebert, M., Barnert, E. B., Schneider, J., Kandler, K., Schütz, L., Weinbruch, S. Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany). Atmospheric Environment, 2007, 41: 6102-6115.
- Vivarelli, F., Santachiara, G., Prodi, F. Characteristic of atmospheric particles (airborne and in snowpack) at Khumbu glacier in the Nepalese Himalayas (EV-K2-CNR Project). Journal of Aerosol Science, 1991, 22(1): S585-S588.
- Wagenbach, D., Gorlach, U., Moser, K., Munnich, K. O. Coastal Antarctic aerosol: the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content. TellusB, 1988, 40: 426-436.
- Wagenbach, D., Legrand, M., Fischer, H., Pichlmayer, F., Wolff, E. W. Atmospheric near-surface

- nitrate at coastal Antarctic sites. Journal of Geophysical Research, 1998, 103(D9): 11007-11020, doi:10.1029/97JD03364.
- Wake, C. P., Mayewski, P. A., Spencer, M. J. A review of central Asian glaciochemical data. Annals of Glaciology, 1990, 14: 301-306.
- Wake, C. P., Mayewski, P. A., Wang, P., Yang, Q., Han, J., Xie, Z. Anthropogenic sulfate and Asian dust signals in snow from Tien Shan, northwest China. Annals of Glaciology, 1992, 16: 45-52.
- Wake, C. P., Dibb, J. E., Mayewski, P. A., Xie, Z., Li, Z., Wang, P., Qin, D. The chemical composition of aerosols over the eastern Himalaya and Tibetan Plateau during low dust periods. Atmospheric Environment, 1994, 28A: 695-704.
- Wang, X., Sato, T. S., Xing, B., Tamamura, S., Tao, S. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. Journal Aerosol Science, 2005, 36: 197-210.
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing. Atmospheric Environment, 2005, 39: 3771-3784.
- Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J., An, Z. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. Atmospheric Environment, 2006, 40: 2935-2952.
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Zhang, W., Sun, Y., Wang, Z., An, Z. The evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms. Atmospheric Environment, 2007, 41: 1091-1106.
- Watanabe, O., Kanamori, N., Ageta, Y., Wu, X. A preliminary report on the chemical composition of glaciers in the eastern Tian Shan Mountians. 冰川海土, 1983, 5(3): 91-100.
- Watson, J. G., Chow, J. C., Lu, Z., Fujita, E. M., Lowenthal, D. H., Lawson, D. R., Ashbaugh, L. L. Chemical mass balance source apportionment of PM₁₀ during the southern California air quality study. Aerosol Science and Technology, 1994, 21(1):1-36.
- Williams, M. W., Tonnessen, K. A., Melack, J. M., Yang, D. Sources and spatial variation of the chemical composition of snow in Tien Shan, China. Annals of Glaciology, 1992, 16: 25-37.
- Wolff, E. W., Bales, R. C. Chemical exchange between the atmosphere and polar snow. NATO ASI Ser., Ser. I, Vol. 43. New York: Springer-Verlag, 1996.
- Wolff, E. W. The record of aerosol deposited species in ice cores and problem of interpretation. In NATO ASI ser. "Chemical exchange between the atmosphere and polar snow" edited by Wolff, E. W. and Bales, R. New York: Springer-Verlag, 1996, 1-17.
- Wolff, E. W., Hall, J. S., Mulvaney, R., Pasteur, E. C. Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in costal Antarctica. Journal of Geophysical Research, 1998, 103 (D9): 11057-11070.
- Wu, D., Tie, X., Deng, X. Chemical characterizations of soluble aerosols in southern China. Chemosphere, 2006, 64: 749-757.
- Wu, G., Xu, B., Yao, T., Zhang, C., Gao, S. Heavy metals in aerosol samples from the Eastern Pamirs collected 2004-2006. Atmospheric Research, 2009, 93: 784-792.
- Wu, G., Xu, B., Zhang, C., Gao, S. Atmospheric dust aerosols over the Eastern Pamirs: major

- element concentrations and composition. Environmental Earth Sciences, 2010, 61(6): 1227-1237.
- Xie, R. K., Seip, H. M., Leinum, J. R., Winje, T., Xiao, J. S. Chemical characterization of individual particles (PM₁₀) from ambient air in Guiyang City, China. Science of the Total Environment, 2005, 343: 261-272.
- Xie, R. K., Seip, H. M., Liu, L., Zhang, D. S. Characterization of individual airborne particles in Taiyuan City, China. Air Quality, Atmosphere & Health, 2009, 2: 123-131.
- Xu, B., Cao, J., Hansen, J., Yao, T., Joswia, D. R., Wang, N., Wu, G., Wang, M., Zhao, H., Yang, W., Liu, X., He, J. Black soot and the survival of Tibetan glaciers. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(52): 22114-22118.
- Xu, L., Okada, K., Iwasaka, Y., Hara, K., Okuhara, Y., Tsutsumi, Y., Shi, G. The composition of individual aerosol particle in the troposphere and stratosphere over Xianghe, China. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3145-3153.
- Yalcin, K., Wake, C. P., Germani, M. S. A 100-year record of North Pacific volcanism in an ice core from Eclipse Icefield, Yukon, Canada. Journal of Geophysical Research, 2003, (D1), 4012, doi:10.1029/2002JD002449.
- Yalcin, K., Wake, C. P., Dibb, J. E., Whitlow, S. I. Relationships between aerosol and snow chemistry at King Col, Mt. Logan Massif, Yukon, Canada. Atmospheric Environment, 2006, 40: 7152-7163.
- Yamagata, S., Kobayashi, D., Ohta, S., Murao, N., hiobara, M., Wada, M., Yabuki, M., Konishi, H., Yamanouchi, T. Properties of aerosols and their wet deposition in the arctic spring during ASTAR2004 at Ny-Alesund, Svalbard. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9: 261-270.
- Yue, W., Li, X., Liu, J., Li, Y. Characterization of PM_{2.5} in the ambient air of shanghai city by analyzing individual particle. Science of the Total Environment, 2006, 368: 916-925.
- Zhang, D. Z., Shi, G. Y., Iwasaka, Y., Hu, M. Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particle studies in Qingdao, China. Atmospheric Environment, 2000, 34(17): 2669-2679.
- Zhang, D., Zang, J., Shi, G., Iwasaka, Y., Matsuki, A., Trochkine, D. Mixture state of individual Asian dust particles at a coastal site of Qingdao, China. Atmospheric Environment, 2003, 37: 3895-3901.
- Zhang, N., He, Y., Theakstone, W. H., Pang, H. Chemical composition of aerosol and fresh snow and tourism influences at Baishui Glacier No. 1 from Mt. Yulong, southeastern Tibetan Plateau. Journal of Earth Science, 2010, 21(2): 199-209.
- Zhang, X. Y., Arimoto, R., An, Z. S. Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation. Journal of Geophysical Research, 1997, 102(D23): 28041-28047.
- Zhao, Z., Li, Z., Edwards, R., Wang, F. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer of NO₃ on Glacier No. 1, eastern Tien Shan, China. Annals of Glaciology, 2006, 43: 239-244.
- Zhao, Z., Tian, L., Fischer, E., Li, Z., Jiao, K. Study of chemical composition of precipitation at an alpine site and a rural site in the Ürümqi River valley, Eastern Tien Shan, China. Atmospheric

Environment, 2008, 42(39): 8934-8942.

- Zoller, W. H., Gladney, E. S., Duce, R. A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. Science, 1974, 183(4121): 198-200.
- 楚建军,陈平,李虎,范天均,郭兆林,陆召军,黄水平.大气污染与肺癌关系的回归分析. 环境与健康杂志,1993,10:201-204.
- 邓养鑫. 天山博格达峰地区的冰川泥石流. 冰川冻土, 1983, 5(3): 235-240.
- 丁杰,朱彤. 大气中细颗粒物表面多相化学反应的研究. 科学通报,2003,48(19):2005-2013.
- 董树屏,刘涛,孙大勇,祁辉,段凤魁,吴清柱,刘成德,Adams,F. 用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类.岩矿测试,2001,20(3): 202-207.
- 董雪玲. 大气可吸入颗粒物对环境和人体健康的危害. 资源产业, 2004, 6(5): 50-53.
- 董志文,李忠勤,王飞腾,张明军. 天山东部冰川积雪中大气粉尘的沉积特征.地理学报,2008,63(5):543-552.
- 董志文,李忠勤,王飞腾,张明军.天山乌鲁木齐河源冰川积雪内不溶粉尘特征:沙尘与非沙尘活动季节的比较.环境科学,2009,30(6):240-247.
- 董志文,李忠勤,张明军,王文彬,王飞腾. 天山奎屯河哈希勒根51号冰川雪坑化学特征及环境意义. 地理科学,2010,31(1):149-156.
- 韩永翔,张强,董光荣,宋连春,奚晓霞. 沙尘暴的气候环境效应研究进展. 中国沙漠,2006,26(2): 307-311.
- 胡汝骥. 中国天山自然地理. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- 胡晏玲,陈思萍. 乌鲁木齐市冬季近地逆温特点及其与可吸入颗粒物浓度的相关关系分析, 干旱环境监测,2004,18(2):88-90.
- 皇翠兰,蒲健辰,李忠勤,侯书贵. DX-100型离子色谱仪用于冰雪样品中阴、阳离子的测定. 环境化学,1998,17(2):195-199.
- 黄自强,暨卫东,杨绪林,黄荣坦,汤荣坤,于涛,张功勋. 南极中山站大气气溶胶的化学组成及其来源的判别. 台湾海峡,2003,22(3): 334-346.
- 黄自强,暨卫东,杨绪林,黄荣坦,汤荣坤,于涛,张功勋. 1998年南极中山站海洋气溶胶的化学组成及其来源判别. 海洋学报,2005,27(3):59-66.
- 康尔泗. 天山博格达峰北坡的冰川融水径流. 冰川冻土, 1983, 5(3): 113-122.
- 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.
- 康世昌,丛志远.青藏高原大气降水和气溶胶化学特征研究进展.冰川冻土,2006,28(3): 371-379.
- 李潮流,康世昌,丛志远.青藏高原念青唐古拉峰冰川区夏季风期间大气气溶胶元素特征.科学通报,2007,52(12):2057-2063.
- 李凤菊, 邵龙义, 杨书申, 杨园园, 李慧. 郑州大气PM₁₀的形貌特征及生物活性研究. 环境科学, 2008, 29(9): ??.
- 李江风等编著. 新疆气候. 北京: 气象出版社, 1991.
- 李江风等编著. 乌鲁木齐河流域水文气候资源与区划. 北京: 气象出版社, 2006.
- 李金娟, 邵龙义, 杨书申, 等. 可吸入颗粒物生物活性及其微观特征分析. 环境科学, 2006, 27(3): 572-577.
- 李景林,郑玉萍,刘增强. 乌鲁木齐市低空温度层结与采暖期大气污染关系. 干旱区地理,2007,30(4):519-525.

- 李娟,张广兴,李霞,喻树龙,吴彦.PM₁₀浓度及微观特征季节分布分析—以乌鲁木齐天山区2004年为例.城市环境与城市生态,2005,18(6):16-18.
- 李天杰,曹俊忠,李金香.太平洋西部、南大洋及东南极陆缘大气气溶胶来源及其物理化学特征.极地研究,1997,9(4):243-244.
- 李卫军,邵龙义,吕森林.北京西北城区2002年春季大气可吸入颗粒物的粒度分布特征.电子显微学报,2004,23(5):589-593.
- 李卫军,邵龙义,时宗波,李金娟,杨书申.城市雾天单个矿物颗粒物理和化学特征.环境科学,2008,29(1):253-258.
- 李忠勤,韩添丁,井哲帆,杨惠安,焦克勤.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.
- 李忠勤,李开明,王林.新疆冰川近期变化及其对水资源的影响研究.第四纪研究,2010,30(1):96-106.
- 林燕芬. 大气气溶胶对能见度、云和降雨的影响机制. 复旦大学博士学位论文, 2009.
- 刘潮海,谢自楚,久尔盖诺夫,等.天山冰川作用.北京:科学出版社,1998.
- 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.
- 刘田,裴宗平. 枣庄市大气颗粒物扫描电镜分析和来源识别. 环境科学与管理,2009,34(2): 151-155,174.
- 刘咸德,贾红,齐建兵. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别. 环境科学研究,1994,7(3): 10-17.
- 刘增强,郑玉萍,李景林,陈洁,闫战江. 乌鲁木齐市低空大气逆温特征分析.干旱区地理,2007,30(3):351-356.
- 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.
- 吕森林, 邵龙义. 北京市可吸入颗粒物(PM_{10}) 中单颗粒的矿物组成特征. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 421-424.
- 吕森林, 邵龙义, 吴明红, 焦正, Jones, T. P. 北京城区可吸入颗粒物 (PM₁₀) 的矿物学研究. 中国环境科学, 2005, 25(2): 129-132.
- 吕位秀,高登义,等. 南极昭和基地背景气溶胶的化学成分. 南极科学考察论文集,第四集,海洋出版社,1989,113-115.
- 毛节泰,张军华,王美华.中国大气气溶胶研究综述.气象学报,2002,60(5):625-634.
- 钱云,符淙斌,王淑瑜. 沙尘气溶胶与气候变化. 地球科学进展,1999,14 (4): 391-394.
- 任贾文. 天山博格达峰扇状分流冰川的冰川温度. 冰川冻土, 1983, 5(3): 83-89.
- 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.
- 邵龙义,时宗波.北京西北城区与清洁对照点夏季大气PM₁₀的微观特征及粒度分布.环境科学,2003,24(5):11-16.
- 邵龙义,杨书申,李卫军,肖正辉,陈江峰.大气颗粒物单颗粒分析方法的应用现状及展望. 古地理学报,2005,7(4):535-548.
- 邵龙义,李卫军,杨书申,时宗波,吕森林.2002 年春季北京特大沙尘暴颗粒的矿物组成分析.中国科学D辑:地球科学,2007,37(2):215-221.
- 施雅风主编. 中国冰川与环境. 北京: 科学出版社, 2000.

- 时宗波, 邵龙义, 李红, Whittaker, A. G., Jones, T. P., Betube, K. A., Richard, R. J. 北京市西 北城区采暖期环境大气中PM₁₀的物理化学特征. 环境科学, 2002, 23(1): 30-35.
- 时宗波, 邵龙义, 贺桃娥, 吕森林. 利用场发射扫描电镜对北京时大气可吸入颗粒物的研究. 北京工业职业技术学院学报, 2003, 2(2), 31-34.
- 孙继敏.中国黄土的物质来源及其粉尘的产生机制与搬运过程. 第四纪研究, 2004, 24(2): 175-183.
- 孙金陵, 袁思平, 范相阁. 郑州市TSP尘源粒径及形貌特征分析. 环境科学研究, 2001, 14(1): 69-81.
- 孙俊英. 冰冻圈大气气溶胶和雪冰化学研究─以南、北极和中国西部高山地区为例. 中国科学院研究生院博士学位论文,2002.
- 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.冰川冻土,2002,24(6):744-749.
- 谭吉华. 广州灰霾期间气溶胶物化特性及其对能见度影响的初步研究. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2007.
- 汪安璞,杨淑兰,沙因.北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征. 环境化学,1996,15(6):488-495.
- 汪安璞. 大气气溶胶研究新动向. 环境化学, 1999, 18(1): 10-14.
- 王德辉,张丕远. 天山乌鲁木齐河谷气候特征. 冰川冻土,1985,7(3):239-248.
- 汪建君,陈立奇,杨绪林. 南极中山站站区上空气溶胶金属成分特征研究. 极地研究,2009,21(1): 1-14.
- 王力福,李娟,刘涛. 阿克达拉可吸入颗粒物本底浓度变化特征. 沙漠与绿洲气象,2009,3(1): 20-23.
- 王明星. 大气化学(第二版). 北京: 气象出版社, 1999.
- 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.
- 王明星,郑循华. 大气化学概论. 北京: 气象出版社, 2005.
- 王文彬. 新疆天山不同区域冰川变化观测事实与对比. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2009.
- 王银生, 仇家琪.天山博格达峰地区现代冰川分布特征.冰川冻土, 1983, 5(3): 17-24.
- 王玉秋,马永民,戴树桂.可吸人颗粒物毒性与Fento反应,环境化学进展.北京:化学工业出版社,2005,57-76.
- 伍光和,张顺英,王仲祥.天山博格达峰现代冰川的进退变化.冰川冻土,1983a,5(3): 143-152.
- 伍光和,上田丰,仇家琪. 天山博格达峰山脉的自然地理特征及冰川发育的气候条件. 冰川 冻土,1983b,5(3):5-16.
- 邬光剑,姚檀栋,徐柏青,田立德,李真,段克勤.慕士塔格冰芯中大气粉尘记录的季节变化.科学通报,2008,53(13):1576-1581.
- 吴彦,王健,刘晖,路光辉,崔新华.乌鲁木齐大气污染物的空间分布及地面风场效应.中国沙漠,2008,28(5):986-991.
- 肖锐,刘成德,梁汉东,董树屏,Adams,F. 北京市春夏季大气气溶胶的单颗粒分析表征. 2004,23(2): 125-131.
- 肖正辉, 邵龙义, 张宁, 孙珍全. 兰州市冬季大气PM₁₀的微观形貌和粒度分布. 辽宁工程技术大学学报, 2007, 26(1): 147-150.

- 谢自楚, 伍光和, 王仲祥, 张文敬. 天山博格达峰北坡冰川的成冰作用. 冰川冻土, 1983, 5(3): 37-45.
- 徐建中,孙俊英,任贾文,秦大河.中国第二次北极科学考察沿线气溶胶成分分析.冰川冻土,2005,27(2):205-212.
- 徐建中,孙俊英,秦大河,任贾文,王晓香.中国第二次北极科学考察沿线气溶胶可溶性离子分布特征和来源.环境科学学报,2007,27(9): 1417-1424.
- 杨大庆,姜彤,张寅生,等. 天山乌鲁木齐河源降水观测误差分析及其修正. 冰川冻土,1988,10(4):384-399.
- 杨大庆,康尔泗,Blumer,F. 天山乌鲁木齐河源高山区的降水特征. 冰川冻土,1992a,14(3): 258-266.
- 杨大庆,施雅风,康尔泗. 天山乌鲁木齐河源流域降水观测系统误差分析和修正,见:乌鲁木齐河山区水资源形成和估算. 北京:科学出版社,1992b.
- 杨书申,邵龙义,李卫军,张桂林,谈明光.上海市冬季可吸入颗粒物微观形貌和粒度分布. 环境科学,2007,28(1):20-25.
- 杨书申, 邵龙义, 李凤菊, 李金娟. 郑州市大气可吸入颗粒物单颗粒污染特征分析. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 27(5): 774-777.
- 姚子华, 张轶华, 赵凯, 杨更亮. 大气中飘尘的SEM与EDS研究. 河北大学学报(自然科学版), 2004, 24(5): 489-497.
- 叶汝求,李永泉,王家贞. 扫描电镜-聚类分析研究广州地区气溶胶颗粒特征. 环境化学,1992,11(6): 14-20.
- 叶汝求,王家贞,任宇征.应用扫描电镜研究沈阳地区气溶胶颗粒特征.环境化学,1987,6 (2): 1-7.
- 于丽芳,杨志军,周永章,赵文霞,李红中,古志宏. 扫描电镜和环境扫描电镜在地学领域的应用综述. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版),2008,29(1):54-61.
- 于兴娜. 东亚地区大气气溶胶的微观特性及表面化学反应对其影响. 复旦大学博士学位论文, 2008.
- 占明锦, 孙俊英, 张养梅, 张晓春, 乜虹, 德力格尔, Kivekas, N., Lihavainen. H.气团来源对瓦里关地区颗粒物数谱分布的影响. 冰川冻土, 2009, 31(4): 659-663.
- 张广兴, 崔彩霞, 赵元茂, 李娟. 阿克达拉大气本底站气流轨迹模拟研究. 中国沙漠, 2008, 28(1): 154-160
- 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Ca²⁺、Mg²⁺为例.冰川冻土,2008,30(1):113-118.
- 张坤. 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. 中国科学院研究生院硕士学位论文, 2008.
- 张明军,周平,李忠勤,赵淑惠,金爽.天山乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶和新雪中可溶性离子关系研究.地理科学,2010,30(1):141-148.
- 张宁宁,李忠勤,何元庆,王飞腾. 乌鲁木齐河源1号冰川积累区气溶胶和表层雪中 SO_4^2 的季节变化及成因分析. 冰川冻土,2009,31 (1): 62-67.
- 张文敬,谢自楚.天山博格达峰北坡现代冰川积累和消融特征及物质平衡的估算.冰川冻土,1983,5(3):59-70.
- 张小曳. 中国大气气溶胶及其气候效应的研究. 地球科学进展, 2007, 22(1): 12-16.

- 张寅生,康尔泗,刘朝海. 天山乌鲁木齐河流域山区气候特征分析,冰川冻土,1994,16(4): 333-341.
- 赵厚银,邵龙义,王延斌,吕森林,刘永福.北京市冬季室内空气PM₁₀微观形貌及粒度分布.中国环境科学,2004,24(4):505-508.
- 赵家政,徐洮编著. 分析电子显微实用手册. 银川: 宁夏人民教育出版社,1996.
- 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.
- 钟宇红,房春生,邱立民,吕莉莎,张子宜.扫描电镜分析在大气颗粒物源解析中的应用.吉林大学学报(地球科学版),2008,38(3):473-478.
- 周平,张明军,李忠勤,赵淑惠,金爽.天山乌鲁木齐河源1号冰川气溶胶可溶性离子昼夜变化研究.冰川冻土,2009,31(3):474-482.
- 周平. 天山乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶和新雪中可溶性离子研究. 西北师范大学硕士学位论文, 2009.
- 周巧琴,蔡传荣,李耕. 大气悬浮颗粒物的电镜观察. 电子显微学报,2002,21 (5):804-805. 朱光华,汪新福,沈新尹,吴瑜光,赵俊琳,任燕,王丽平,刘培桐,李果. 南极长城站地区1987年夏季大气气溶胶研究. 南极研究(中文版),1990,2(2):44-50.

附录

个人简介及教育背景:

赵淑惠,女,汉族,1982年7月出生,籍贯河南省辉县市。

2000年9月-2004年7月 郑州大学化学系化学专业, 获理学学士学位

2004年9月-2007年7月 郑州大学化学系物理化学专业,获理学硕士学位

2007 年 9 月至今 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, 攻读博士学位

主要野外考察情况:

- 1.2007-2010年间多次在天山乌鲁木齐河源1号冰川考察,负责气溶胶的采样工作。
- 2.2009年7-8月天山博格达峰地区冰川考察,负责气溶胶的密集采样工作。
- 3. 每年2-4个月在天山冰川站驻站工作。

参加课题情况:

- 1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所《引进国外杰出人才基金》项目: 天山 乌鲁木齐河源 1 号冰川雪一冰转化的物理化学观测
- 2. 国家自然科学基金项目: 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
- 3. 国家野外台站基金项目: 乌鲁木齐河源 1 号冰川雪冰环境记录形成过程的观测与研究
- 4. 国家重点基础研究发展计划-973: 我国冰冻圈动态过程及其对气候、水文和生态的影响机理与对策

参加学术交流情况:

- 1. 2008 年 5 月在新疆乌鲁木齐参加"第五届国际沙尘暴研讨会"(The Fifth International Workshop on Sand and Dust Storms)并做学术报告。
- 2.2010年8月在云南丽江参加"冰冻圈变化及其影响—区域可持续发展中的冰冻

圈问题"国际学术研讨会(Cryospheric Change and its Influences—Cryospheric Issues in Regional Sustainable Development, International Joint Conference by the CliC and IACS) 并做学术报告。

攻读博士学位期间发表的学术论文:

- 1. Zhongqin Li, **Shuhui Zhao**, Ross Edwards, Wenbin Wang, Ping Zhou. Characteristics of individual aerosol particles over Ürümqi Glacier No. 1 in eastern Tianshan, central Asia. China. *Atmospheric research*, 2011, 99: 57-66.
- Shuhui Zhao, Zhongqin Li, Ping Zhou. Ion chemistry and individual particle analysis of atmospheric aerosols over Mt. Bogda of eastern Tianshan Mountains, central Asia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, doi: 10.1007/s10661-010-1796-6.
- 3. **赵淑惠**,李忠勤,周平,王文彬.天山乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶的微观形貌及元素组成分析.冰川冻土,2010,32(4):714-722.
- 4. ZaiMing Zhou, ZheFan Jing, **ShuHui Zhao**, TianDing Han, ZhongQin Li. The surface velocity feature of Glacier No.1 at the headwater of Urumqi River, Tianshan Mountain. *Sciences in Cold and Arid regions*, 2009, 1(6): 0523-0530.
- 5. 周在明, 井哲帆, **赵淑惠**, 韩添丁, 李忠勤. 冰川运动速度对气候变化的响应——以天山乌鲁木齐河源 1 号冰川为例. 地球学报, 2010, 31(2): 237-244.
- 6. 周平,张明军,李忠勤,**赵淑惠**,金爽.天山乌鲁木齐河源1号冰川气溶胶可溶性离子昼夜变化研究.冰川冻土,2009,31(3):474-482.
- 7. 张明军,周平,李忠勤,**赵淑惠**,金爽.天山乌鲁木齐河源1号冰川大气气溶胶和新雪中可溶性离子关系研究. 地理科学,2010,30(1): 141-148.
- 8. 赵淑惠. 天山地区大气气溶胶样品采集及分析的历史与现状. 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 2005-2006 年报, 2009, 18: 110-116.

致 谢

本文是在导师李忠勤研究员的精心指导和悉心关怀下完成的。从论文的选题、野外工作的实施、实验室的分析,数据的处理及论文的最终定稿,李老师都倾注了大量的心血与劳动。李老师对科学不懈追求的精神,严谨求实的治学态度,敏锐的学科洞察力、崇高的敬业精神将永远激励我在以后的人生旅途中不断进取,永攀高峰。李老师的严格要求、言传身教和悉心指导让我学到了许多科研的思想和方法,李老师的教诲是我人生中的一笔重要财富,必将使我受益终生。在此谨向在导师李忠勤研究员致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

本项研究是在天山冰川站全体观测和研究人员的大力集体努力下完成的。在此对参加本项研究的每一个观测人员及项目组人员王飞腾、王文彬、周平、董志文、金爽、张坤、李慧林、王璞玉、孙美平、王林、王丽伟、冯芳、李云、曹敏、颜东海等表示衷心感谢。特别感谢朱宇漫老师,包秋芳大姐在实验室分析及生活中给予的多方面支持和帮助。

本人在完成论文期间,还得到了任贾文老师,叶柏生老师,陈仁升老师、孙俊英老师、井哲帆老师,韩添丁老师,焦克勤老师、张明军老师、钱正安老师、高前兆老师、李月芳老师、杨惠安老师、明镜老师、Dr. Ross Edwards、Prof. Judy Chow、王瑜老师、梁红老师等在学习上的帮助和指导,在此对他们表示真诚的感谢。

同时感谢研究生部的蔡英老师、张明娟老师,刘晓东老师、陈辉老师等无私热忱的帮助。

最后,感谢我的家人和朋友,是他们的关心、理解和支持给予了我学习上的动力和精神上的慰籍。

赵淑惠 2011 年 4 月于兰州