

天山与珠峰冰芯草酸根的一致性及其环境意义

李心清^{1,2*},秦大河²,周会¹ (1.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院寒区旱区环境与工程研究所 冰芯与寒区环境研究室,甘肃 兰州 730000)

摘要:冰芯中草酸根记录的研究有助于对过去环境变化的认识。色谱分析表明,天山一号冰川所记录的过去43年草酸根的平均含量为 $3.6\pm9.2\text{ng/g}$ ($\bar{x}\pm1\sigma, N=534$)。草酸根具有一个含量约为 2ng/g 的背景值,在背景值基础上存在含量的突变峰值,多数峰值的含量超过 10ng/g ,且其增减过程多局限在1年之内。一号冰川与珠穆朗玛峰远东绒布冰川过去40年的草酸根记录具有相同的变化特征。虽然后者的平均含量是前者的7倍左右,但两冰川的草酸根峰值几乎具有一一对应的关系。这种对应关系表明两地区可能拥有同一个草酸根来源或同一类型的来源,因而具有时间上的同期性。草酸根含量的变化与南亚地区工业和经济发展以及环境保护事业的发展历程相一致,它直接或间接地来自人类生产和生活过程中对大气所造成的污染。

关键词:草酸; 大气污染; 环境变化; 冰川; 冰芯; 天山; 珠穆朗玛峰

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2003)01-0001-06

Consistency of oxalate record between Tianshan and Everest regions and its environmental significance. LI Xin-qing^{1,2}, QIN Da-he², ZHOU Hui¹ (1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002; 2.Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China). *China Environmental Science*, 2003,23(1): 1~6

Abstract: Retrieval of oxalate record from ice cores sheds light on past environmental changes. Using an Ion-Chromatography, Oxalate was determined in an ice core from Glacier 1 ($43^{\circ}06'N, 86^{\circ}49'E$) at Urumqi river head, Tianshan, China. It averages $3.6\pm9.2\text{ng/g}$ ($\bar{x}\pm1\sigma, N=534$) and has a background below 2ng/g with sporadic enhancements in the past 43 years. Most of the spikes reach beyond 10ng/g and have the duration less than a year. The variation correlates with that in the Far East Rongbuk (FER) Glacier ($27^{\circ}59'N, 86^{\circ}55'E$), Everest, which is located 1600km far away across the Qinghai-Tibetan Plateau and Taklimakan Desert. Although the concentration enhancement in FER Glacier is around 7-fold higher, and lasts for longer time than in Glacier 1, oxalate reaches its highest concentration in both cores at the same time. The correlation of the records suggests that the two areas may have had the same kind of local sources, or shared a common source in Indian subcontinent via the longitudinal atmospheric circulation. Oxalate variation in the past 40 years coincides with the regional industrial/economic development and the environmental preservation in southern Asia. It comes primarily from anthropogenic pollution.

Key words: oxalate; atmospheric pollution; environmental change; glacier; ice core; Tianshan; Qomolangma (Everest)

草酸根(COO_2^{2-})是主要的双羧酸类有机酸^[1],它普遍地存在于大气对流层中^[2],对大气中水气的凝结起着重要作用。不仅如此,草酸根对大气气溶胶在远距离传输过程中所发生的大气化学反应,以及对海水的化学作用过程也起着重要作用^[1]。草酸根主要以颗粒吸附物的形式存在于大气中^[3],仅有很小一部分以大气雾滴溶解物质的形式存在^[4],气态形式存在的草酸根尤其有限^[3]。有关草

酸根的来源问题目前虽然还没有完全解决,但如下几个来源被认为对大气中草酸根的含量具有重要贡献。森林大火^[5]和机动车辆燃油的尾气排放^[6]是草酸根的两个直接来源。人类生产和生活过程中向大气中释放的不饱和碳氢化合物的大

收稿日期: 2002-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40073035)

* 通讯联系人

气化学反应^[7]以及生物界(主要指植物)所产生的不饱和脂肪酸的大气化学反应^[8]被认为是大气中草酸根的两个间接来源。此外,最近有研究认为,火山喷发也向大气中释放一定量的草酸根^[3]。

因此,大气中草酸根过去变化记录的研究有助于对过去环境变化的认识。由于雪冰的低温特点可以有效地防止微生物对有机酸组分的分解,所以两极地区和中、低纬度地区冰芯记录的研究为重建草酸根过去变化特征提供了一条有效途径。这方面的研究目前还很不足。少数几例研究涉及到极地冰芯中草酸根记录的研究^[5],而中、低纬度地区冰芯中草酸根记录的研究目前仅见有一例报道^[9]。

作者恢复了天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯中所记录的过去 43 年的草酸根变化特征,通过与珠穆朗玛峰远东绒布冰川冰芯中草酸根记录的对比,展示了两个地区过去 40 年中草酸根记录变化的一致性并探讨了这种对应关系的环境意义。

1 一号冰川和冰芯

一号冰川位于欧亚大陆腹地,新疆天山乌鲁木齐河源头($43^{\circ}06'N, 86^{\circ}49'E$)。它由东西两支冰川组成(图 1)。1979~1989 年间其平衡线平均位于海拔 3976m,近年来升高到了 4000m^{*}。东支冰川积累区海拔 4050m 高度的年平均降水量为 645.8mm 水当量^[11]。降水主要发生在每年的 5~9 月份,其降水量约占全年总量的 88%^[10]。

一号冰川周边地区皆为沙漠和戈壁,百公里范围内的工业城市非常有限。顺乌鲁木齐河谷而下约 105km 座落着新疆首府乌鲁木齐市。后峡镇位于河谷中距一号冰川 50km 的地方。该镇自 1958 年以来先后建立了水泥厂和钢铁厂。

作者研究的冰芯于 1998 年 10 月钻取于一号冰川东支海拔 4040m 高度,钻孔点位于其附加冰带,在物质平衡观测点 H₂下方约 40m 处(见图 1)。冰芯长 14.08m,主要由附加冰(80%~90%)

和渗浸冰(10%~20%)构成。冰芯上部从 138~386cm 有一近垂直的裂隙,沿裂隙下渗的表层雪溶水在裂隙两侧 2~3cm 内形成具大量拉长状气泡的附加冰。受到此附加冰污染的样品其阴离子含量剧增。

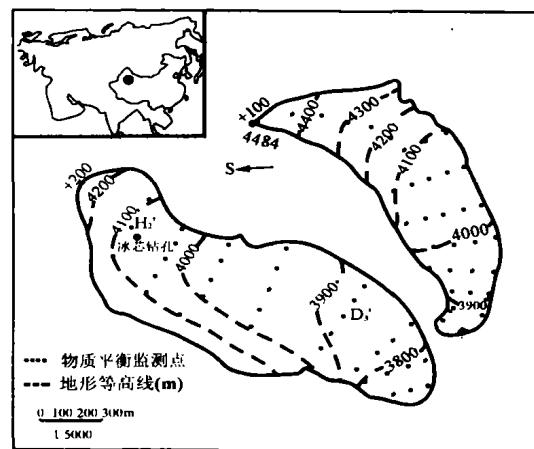


图 1 一号冰川及其位置

Fig.1 Glacier 1 and its location

左上角插图中的●为一号冰川的位置

利用 $\delta^{18}\text{O}$ 、 β 活化度、丙酮酸和电导率曲线对冰芯的综合定年结果显示,冰芯时间跨度为 1955~1998 年,共历时 43 年。冰芯定年结果的误差在 1 年左右。由该定年结果计算的冰芯年均净积累率为 27.8cm 水当量。

2 测试分析方法

冰芯中草酸根离子的分析用 DX-300 色谱仪完成。分离柱为 AS4A,抑制器为 ASRS-II,淋洗液为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液,化学抑制方式的再生液为 25mmol/L H_2SO_4 。为提高测试分析的精度和降低分析的检测限,进样体积加大到 2mL,且所有样品在被分离检测之前,都经过一个 ATC-1 富集柱的预富集。上述分析条件和过程可在 12min 内分离检测出样品中的草酸根(图 2),并使其分析误差稳定在 4%。详细的分析测试方法参见文献[11]。

* 天山冰川观测实验研究站,天山冰川观测实验研究站年报[R],1979-1998,1-10.

3 分析结果及其与珠穆朗玛峰远东绒布冰川草酸根记录的对比

在过去 43 年中,草酸根记录具有一个背景值,其含量约为 $1\text{~}2\text{ng/g}$,在部分冰芯段甚至低于测试分析的检测限。在背景值基础上存在着含量的峰值(图 3 上部曲线)。在裂隙穿过的冰芯段(图 3 上部曲线中阴影部分所示),草酸根的含量得到了极大的加强。如果这部分的草酸根含量不计在内,则草酸根在过去 43 年记录中的平均含量为 $3.6\pm9.2\text{ng/g}$ ($N=534$)。与冰芯中甲酸,乙酸的平均含量 $61.1\pm89.0\text{ng/g}$, $373.2\pm376.1\text{ng/g}$ ($N=541$)^[12] 相比,草酸根是冰芯记录中一个微量有机化合物。

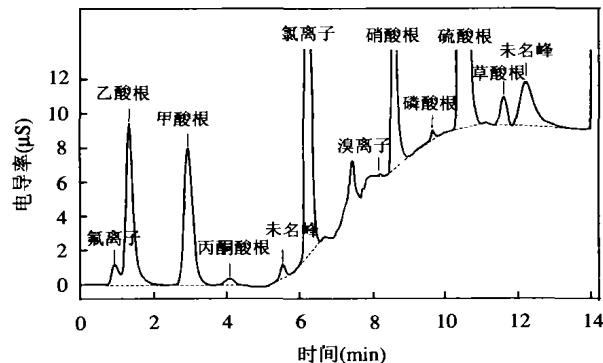


图 2 冰芯中阴离子分析色谱图

Fig.2 Sample chromatogram for ice of Glacier 1

草酸根是最后一个被淋洗出的组分

在格陵兰冰芯中,草酸根在过去 200 年的平均含量仅仅接近 1ng/g ^[5]。同时期珠穆朗玛峰远东绒布冰川冰芯记录中的草酸根平均含量为 $13.7\pm22.1\text{ng/g}$ ($N=1016$),而近 40 年(1955~1996 年)的平均含量则高达 $23.7\pm41.1\text{ng/g}$ ($N=216$)^[9]。对比可见,一号冰川冰芯中的草酸根含量高于格陵兰地区,但却是远东绒布冰川同时期草酸根记录的 1/7 强左右。

尽管一号冰川草酸根的含量较低,但仍然存在着含量的波动。从图 3 可看出,多数草酸根的峰值都在其背景值含量的 10~30 倍左右,而且其峰值的增减变化多局限在 1 年左右。图 3 中从右向

左,根据冰芯的定年,几个较强的峰值分别对应于 1962, 1966, 1970, 1973, 1978, 1979, 1983 和 1986 年。

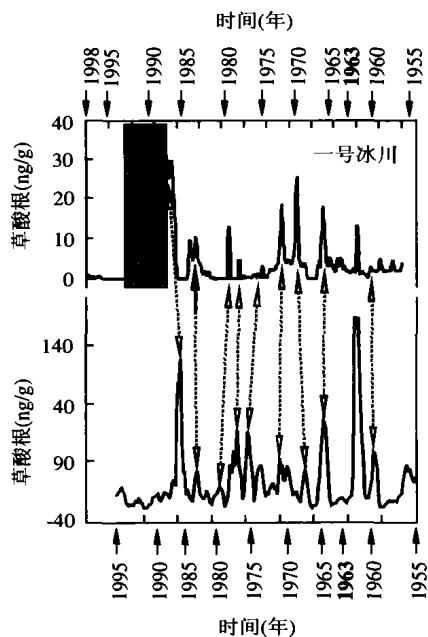


图 3 一号冰川和远东绒布冰川冰芯所记录的草酸根变化特征

Fig.3 Oxalate variation in the ice core of Glacier 1 (upper graph) FER Glacier, Everest

康世昌^[9]曾利用 β 活化度、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量变化曲线对远东绒布冰川的冰芯作过定年研究。其 1954, 1963 两个放射性年龄参考层分别位于冰芯的 9.4m 和 6.9m 深度。1955~1996 年 40 年跨越冰芯长度 9m^[13]。根据两支冰芯的定年结果进行对比,一号冰川草酸根记录与远东绒布冰川的同期记录之间存在很好的对应关系:一个冰川冰芯记录中的峰值几乎都可以在另一个冰川冰芯记录中找到同期峰值。由于一号冰川冰芯中 138~386cm 之间的草酸根峰值是冰裂隙的改造所致,故在远东绒布冰川的冰芯记录中没有其相对应的峰值(图 3)。远东绒布冰川所记录的草酸根峰值远高于一号冰川,尽管在含量上各峰值之间未必存在固定的比例关系。这表明远东绒布地区大气中草酸根含量的增强幅度高于一号冰川地区。由于两个冰川的年均净积累量大致接近,

因此,远东绒布冰川冰芯中较宽缓的草酸根峰值表明该地区大气中草酸根含量的增强和减弱过程较长;同样的推理,一号冰川冰芯中陡而窄的草酸根峰值说明该地区大气中草酸根含量的增强和减弱过程较快因而持续时间较短。

依据 40 年来草酸根含量的变化,上述两个冰川的草酸根记录可以分为 4 个时期,分别为 1955~1960,1960~1980,1980~1990 和 1990~1996。对一号冰川而言,从 1955~1960 年是草酸根含量的低值期,其平均含量为 2.5ng/g;而接下来的 1960~1970 年是草酸根含量的最高时期,平均含量达到 5.0ng/g。草酸根峰值也主要出现在这一时期;20 世纪 80 年代的草酸根又降低到了 20 世纪 50 年代后半期的水平,平均为 3.0ng/g,且很大程度上源于 1986 年草酸根含量的峰值;20 世纪 90 年代是过去 40 年中草酸根含量的最低时期,对应于这段时期的绝大多数冰芯样品的草酸根含量都低于测试分析的检测限。与一号冰川相同,远东绒布冰川中的草酸根最高含量也出现在 20 世纪 60 年代和 20 世纪 70 年代,平均为 27.4ng/g,最低含量出现在 20 世纪 90 年代,平均含量为 8.4ng/g。1955~1960 年以及整个 20 世纪 80 年代的草酸根含量介于最高和最低含量之间,分别为 21.2,24.0ng/g,且 20 世纪 80 年代较高的平均含量也主要源于 1986 年草酸根的峰值。

4 讨论

一号冰川与远东绒布冰川草酸根记录之间的联系表明两个地区大气中草酸根含量的变化具有同时性或具有共同的草酸根来源。

草酸根含量变化的同时性是指两个地区大气草酸根含量的升高和降低大致发生在同一时期。草酸根的来源可以是局地的或地区的,但独立的来源向各自地区大气中输入草酸根的通量不同。珠穆朗玛峰地区大气草酸根的输入通量远高于天山地区。这一差异造成了前者冰芯记录中草酸根峰值既高于也宽于后者。然而尽管如此,两个地区草酸根峰值达到最高点的时间却是相同

的,表明两个地区草酸根的来源是同一类型的。因为同一类型的草酸根来源最可能具有相同的时间响应特征。

如果两地区冰芯中草酸根记录变化的相关性是由相同的草酸根来源所致,那么最可能的共同来源应位于印度次大陆地区。而把这两个地区联系起来的桥梁是大气径向环流。虽然在目前的大气研究水平上两个地区之间被认为不存在明显的大气相互作用,但两地区处于同一径向大气环流作用范围内的个例事实的确已有报道。图 4 是 1979 年 6 月 1 日沿东经 90° 线的大气径向环流特征^[14]。从图 4 中可以看出,在青藏高原南部,盛行哈得莱环流系统。上升气流发育于北纬 15° 左右并在对流层高层折而向北。这一高层北进气流跨越青藏高原后在我国天山所在的北纬 50° 左右下沉。哈得莱环流系统的发育是在印度季风尚未爆发的冬、春季节。这一时期也正是一号冰川降水中草酸根含量的高值期。这一径向环流为热带地区所产生的化学物质被传送到中纬度地区提供了条件。草酸根是不饱和碳氢化合物大气氧化的主要最终产物之一^[2],它可以大气中细小颗粒的吸附物形式很容易地进行远距离的传输^[15]。

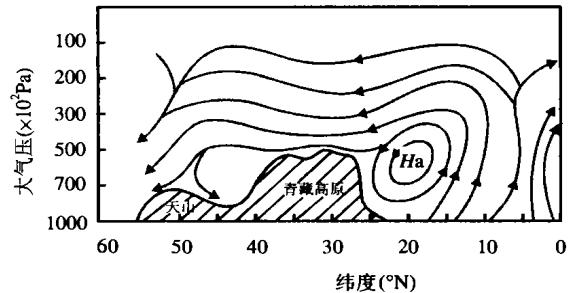


图 4 1979 年 6 月所观察到的沿东经 90° 大气环流特征
(据文献[14],略有改动)。

Fig.4 An example of longitudinal air movement along 90°E in June 1st, 1979

H_a 为哈德莱环流

由于青藏高原和一号冰川地区地理和气候条件的不同,长期以来很少有人重视过两个地区之间大气化学上的联系。如前所述,一号冰川位于

欧亚大陆腹地,4面几乎都被沙漠和戈壁所包围。而远东绒布冰川位于北纬30°以下,两个冰川所处的位置被不同的地理单元所隔,在径向上彼此相距1600km以上。两地区在海拔高度上也相差甚远,远东绒布冰川高出一号冰川2460多米。此外,两地区在区域大气环流系统上也存在很大的差别。然而尽管存在上述诸多差异,两地区冰芯记录之间却具有很好的对应关系。这一事实表明中国天山和珠穆朗玛峰地区的大气相互作用可能比人们原来的认识要强得多。

由于数据有限不能够就上述两种解释中哪一种更贴近实际情况作出肯定的结论。但无论是哪种情况,草酸根的来源是可以肯定的。已有研究表明,格陵兰冰芯中草酸根的峰值来自北半球的森林大火^[5]。但一号冰川冰芯记录中的草酸根峰值不可能源于森林火灾。相应于冰芯中草酸根峰值出现的年份,无论是中国西部地区还是印度次大陆地区,都没有强度足以影响周边地区大气环境的森林大火的记录。植物生长过程中的释放也不可能使草酸根峰值的来源。如果两地区草酸根的含量变化仅仅是由于同时性而非一个共同来源所致,则对一号冰川及其周边地区而言,由于植被覆盖面积非常有限,因此植被的释放不可能会在大气中造成草酸根含量如此大的变化。假定两地区草酸根的关联性由同一来源所致,则草酸根的峰值也不可能源于森林大火。前已述及,一号冰川地区的降水主要发生在夏季,其他季节的降水仅占年降水量的22%。降水频次较高的时期也是夏季,其他3个季节(尤其是冬季)的降水次数有限。研究显示,降水频次较低季节的降水中,草酸根的含量较高^[4],部分原因是具高降水频次的季节中,降水对大气中各种物质的淋滤作用较强,这些物质在大气中的含量相对也较低,因此单个降水事件中的草酸根的含量就较低;反过来,在降水频次较低的冬季,单个降水事件中的草酸根含量就较高。这也是作者认为冰芯中草酸根的峰值出现在冬季的原因。因此在冬季,即便印度次大陆的植物仍在生长,它也不可能使草酸根峰值的主要贡献者。

由于草酸根的峰值发生在冬季,所以土壤的释放也不可能是其主要的来源。草酸根的峰值含量应直接或间接地来源于人类活动的释放。远东绒布冰芯中20世纪草酸根的平均含量是19世纪含量的2~3倍的事实证明了这一点^[9]。对草酸根变化同时性的解释而言,乌鲁木齐市和后峡镇以及人口密集的印度次大陆应分别是一号冰川和远东绒布地区大气草酸根的来源;而对于同一来源的解释,两个地区的大气草酸根应主要来自印度次大陆地区的人类污染。草酸根在远距离传输过程中的沉降造成了其在一号冰川中的含量远低于珠穆朗玛峰地区。无论哪种情况,草酸根含量的变化都与近40年来南亚区域工业或经济的发展以及环境保护意识的提高相一致。1960年前相对较低的草酸根含量到20世纪60年代和20世纪70年代高含量的草酸根过程对应于南亚地区的经济发展时期,20世纪80年代草酸根含量的下降直至20世纪90年代的草酸根本底值对应于南亚地区近20年来环境保护意识的提高和环境治理工业的发展。

5 结论

5.1 天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯过去43年草酸根的平均含量为 $(3.6 \pm 9.2)\text{ng/g}$ ($\bar{x} \pm 1\sigma$, $N=534$)。其背景值含量在2ng/g以下,在部分冰芯段甚至低于测试分析的检测限。在背景值基础上存在草酸根含量的峰值。峰值含量是背景值含量的10~30倍,且主要出现在20世纪60年代和20世纪70年代的20年中。

5.2 一号冰川与珠穆朗玛峰远东绒布冰川过去40年的草酸根记录具有相同的变化特征。虽然后者的草酸根平均含量是前者的7倍左右,但两冰川的草酸根峰值几乎具有一一对应的关系。这种草酸根含量增减的一致性表明两地区可能拥有同一个草酸根的来源,也可能是同一类型的来源,因而具有时间上的同期性。草酸根含量的变化与南亚地区工业和经济发展以及环境保护事业的发展历程相一致,它直接或间接地来自人类生产

和生活过程中对大气所造成的污染。

参考文献:

- [1] Kawamura K, Usukura K. Distribution of low weight dicarbo-xylic acids in the North Pacific aerosol samples [J]. *J. Oceanogr.*, 1993, 49: 271-283.
- [2] Satsumabayashi H, Kurita H, Yocouchi Y, et al. Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long range transport in central Japan [J]. *Atmos. Environ.*, 1990, 24: 1443-1450.
- [3] Baboukas E D, Kanakidou M, Mihalopoulos N. Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean [J]. *J. Geophys. Res.*, 2000, 105(D11): 14459-14471.
- [4] Sempere R, Kawamura K. Comparative distributions of dicarbo-xylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere [J]. *Atmos. Environ.*, 1994, 28 (3): 449-459.
- [5] Legrand M, De Angelis M. Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone [J]. *J. Geophys. Res.*, 1996, 101(D2): 4129-4145.
- [6] Kawamura K, Kaplan I R. Motor exaustion emissions as primary source for dicarboxylic acids in Los Angles ambient air [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21: 105-110.
- [7] Grosjean D, Van Cauwenbergh K, Schmid J P, et al. Identification of C₃-C₁₀ aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1978, 12: 313-317.
- [8] Yokouchi Y, Ambe Y. Characterization of polar organics in airborne particulate matter [J]. *Atmos. Environ.*, 1986, 20: 1727-1734.
- [9] 康世昌, 秦大河, Mayewski P, 等. 珠穆朗玛峰地区近 200 年冰芯草酸根记录及其环境意义 [J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 203-205.
- [10] 王德辉, 张丕远. 天山乌鲁木齐河谷气候特征 [J]. 冰川冻土, 1985, 7(3): 239-247.
- [11] Lee X, Qin D, Zhou H. Determination of light carboxylic acids in snow and ice from mountain glaciers [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2002c, 34(2): 127-134.
- [12] Lee X, Qin D, Ren J, et al. Organic acids: differences in ice core records between Glacier 1, Tianshan, China, and the polar areas [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(1): 80-82.
- [13] 康世昌. 喜马拉雅山中段北坡雪冰现代过程和冰芯气候环境记录研究 [D]. 兰州: 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 1999. 91-95.
- [14] 章基嘉, 彭永清, 王鼎良, 等. 1979年初夏北半球大气环流季节性变化的研究 [A]. 青藏高原气象科学试验文集(II) [C]. 北京: 科学出版社, 1984: 121-131.
- [15] Matsumoto K, Nagao I, Tanaka H, et al. Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest Pacific Ocean [J]. *Atmos. Environ.*, 1998, 32(11): 1931-1946.

作者简介: 李心清(1965-), 男, 河南桐柏人, 博士, 现在中国科学院地球化学研究所从事环境地球化学研究。发表论文 20 余篇。

致谢: 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所的钱正安研究员和李培基研究员对本文初稿提出了宝贵的修改意见, 特此感谢。

工业革命前后大气中氧硫化碳浓度的变化

氧硫化碳(OCS)是大气中最丰富的含硫气体之一, 也是二硫化碳和二甲基硫化物循环中的重要组分。在估算 OCS 源和汇中的不确定性使人难以确定其大气收支的趋势以及评估是否人为源干扰了自然界的循环。Aydin 等人采集了南极 Siple Dome C 的冰核并测量了 1620~1700 年空气中的 OCS。他们发现 OCS 的大气浓度自工业革命以来已增加了约 25%。他们还观察到 200 和 300 年前样品中 OCS 浓度有约 15% 的差别, 这表明或是 OCS 的自然循环本身有较大变化, 或是从那时已开始有人类活动的干扰, 那时造成干扰的主要人类活动应该是生物质燃烧, 详细可见“Geophysical Research Letters” Vol.29, 1029(2002)。

江年 摘自《Science》, May 31, 1571-1573 (2002)