

文章编号:1000-0240(2007)05-0704-06

乌鲁木齐河源1号冰川表层雪的化学特征

——以低分子有机酸和无机阴离子为例

丁文慈^{1,2}, 李心清¹, 李忠勤³, 王飞腾^{2,3}

(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. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 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, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 表层雪是联系大气成分与冰芯记录的重要纽带, 是研究成冰作用过程中化学组成变化的起点. 为配合天山乌鲁木齐河源1号冰川成冰作用过程中化学组成变化的研究, 对1号冰川积累区(海拔4130 m)一个完整年度的表层雪样品进行了低分子有机酸和无机阴离子含量的分析. 结果显示: 表层雪中低分子有机酸主要有 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 和 $(\text{COO})_2^{2-}$, 无机阴离子主要有 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} . 除 $(\text{COO})_2^{2-}$ 外, 大部分高浓度的有机酸和无机阴离子因受到周围环境和盛行风的影响呈现出明显的季节变化特征, 即夏半年离子浓度变化剧烈, 最大值和最小值同时出现在夏半年, 冬半年的浓度则相对小而稳定; 而 $(\text{COO})_2^{2-}$ 和低浓度的无机阴离子随季节变化的特征不明显, 在全年均显示出波动性. 在外界条件不变的情况下, 表层雪可以长时间(至少半年时间)保存其中高含量的化学组成不被改变.

关键词: 生物有机酸; 甲酸; 乙酸; 草酸; 大气污染; 天山冰川

中图分类号: P343.6 **文献标识码:** A

0 引言

降水是大气作用过程的产物, 非工业区和远离人类活动地区大气降水的化学性质对于理解大气中化学物质的转化、输送以及酸雨的形成过程和机制都是十分重要的^[1]. 降雪是大气降水的重要形式之一, 降雪的一个显著特征就是它可以在冰川上按时间顺序积累下来, 与此同时反映过去气候和环境特征的化学物质也会随着降雪和成冰过程按相同的时间顺序记录在由此而形成的雪层和冰层中. 然而, 雪在粒雪化和成冰过程中会发生一系列的物理和化学作用过程(包括夏季融水的淋溶作用, 冬季雪的密实化、风吹雪和升华作用等)^[2], 导致冰川雪层内化学成分的原始记录发生改变. 所以, 为了正确解释保存在冰川中的古气候环境信息, 除了需要研究雪在粒雪化和成冰过程中化学成分的地球化学行

为, 还需要研究表层雪的化学特征即化学成分的原始记录状况.

乌鲁木齐河源1号冰川地处欧亚大陆腹地的天山山脉中段, 四周被戈壁沙漠所包围, 植被覆盖面积积极小, 纬向西风环流携带的大西洋水汽是其主要的水汽来源^[3-4], 降水以固体降雪为主. 20世纪80年代末开始对天山及其周围地区的雪冰化学过程进行研究^[5-11], 然而由于长期观测和连续取样条件的限制, 早期的观测时间没有完整的周期性; 由于测量分析条件的限制, 对化学成分的研究以主要的阴阳离子为主^[12-15], 仅有 wake *et al.*^[8]对1号冰川的几个新降雪样品作过甲酸、乙酸的分析. 20世纪末, 李心清^[16]对1号冰川冰芯中低分子有机酸和无机阴离子记录进行了系统的研究, 但是对1号冰川表层雪中低分子有机酸和低浓度无机阴离子变化的研究还很少. 2002年7月开始, 天山冰川观测试验

收稿日期: 2007-03-27; 修订日期: 2007-04-29

基金项目: 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目; 中国科学院百人计划项目(200220723); 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研究”(052062)资助

作者简介: 丁文慈(1980—), 女, 河北辛集人, 2007年在中国科学院地球化学研究所获硕士学位, 主要从事环境地球化学研究与学习.
E-mail: dingwenci@hotmail.com

站开展了系统的冰雪物理、化学现代过程方面的研究(the Program for Glacier Processes Investigation, 简称为 PGPI), 为全面系统的研究表层雪和雪冰的化学特征提供了良好的平台^[17]. 本文在以往研究基础上, 着重分析 PGPI 研究区域一个年完整周期内表层雪中低分子有机酸和无机阴离子的化学特征, 并对其主要影响因素进行了分析, 为研究低分子有机酸和无机阴离子在成冰作用过程中的地球化学行为奠定基础.

1 样品采集和分析

1.1 样品采集

PGPI 确定的采样地点位于天山乌鲁木齐河源 1 号冰川东支海拔 4 130 m 处(86°49' E, 43°06' N), 该位置处在冰川渗浸积累区, 坡向朝北, 日照时间短, 而且风大寒冷, 与高纬度极地的气候条件相似^[18]. 新疆首府乌鲁木齐市位于 1 号冰川东北约 105 km, 顺乌鲁木齐河谷而下约 50 km 的后峡镇建有钢铁厂、水泥厂和焦炭厂, 其排放的大气污染物在适宜的天气条件下可被携带到 1 号冰川上空(图 1). 根据大西沟气象站的观测资料, 冰川 q 区多年平均气温为 -9.1 °C, 多年平均降水量为 663 mm, 其中 70%~90% 的降水发生在夏季.

采样时间为 2004 年 3 月至 2005 年 3 月, 根据降水的季节性变化, 2004 年 7~9 月为每周采一次样, 其余时间为每月一次, 共获取了 13 个月的 23 个表层雪样品, 其中 12 个为新降雪样品. 样品在采集和运输的过程中均采取严格的操作规范, 采样时戴一次性聚乙烯手套和面具直接采取雪坑顶部表层



图 1 后峡镇水泥厂对乌鲁木齐河谷所造成的大气污染状况

Fig. 1 The atmospheric pollution by the cement plant in the Ürümqi River valley

5 cm 处的雪样, 然后装入一次性洁净塑料保鲜袋密封, 样品在冰冻状态下从野外运回实验室后即放入冰箱低温冷冻保存^[17].

1.2 样品分析

为防止空气中化学成分的污染, 分析前在称量瓶(用电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的超纯水洗净)中室温下自然融化后, 立即进行分析^[19]. 样品的低分子有机酸和无机阴离子采用美国 Dionex 公司的 ICS-90 型离子色谱仪加 RFC-30 型淋洗液在线发生器测定, 利用 AS11-HC 4 mm 阴离子分离柱, AG11-HC 4 mm 阴离子保护柱, ASRS 型自动再生抑制器, 电导检测器, 800 μL 定量环, 在 KOH 梯度淋洗的条件下, 31 min 内可分离检测出 F^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 HCOO^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 等 10 余种组分(图 2), 测量精度可达到 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级.

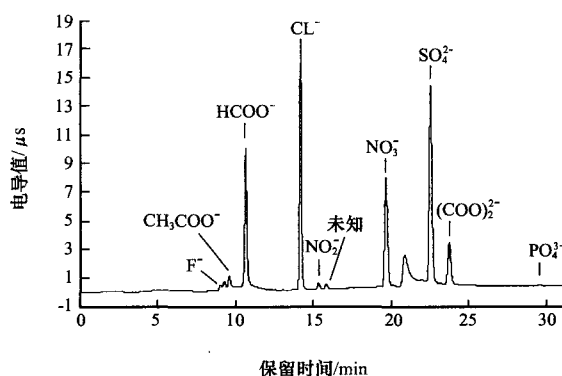


图 2 表层雪样品分析色谱图

Fig. 2 Chromatogram of snow samples in the surface snow

2 结果与讨论

2.1 表层雪中低分子有机酸浓度的特征

乌鲁木齐河源 1 号冰川表层雪中所检测到的有机酸根有 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ (乳酸根). 由于乳酸根在测量过程中表现出极不稳定性, 导致测量结果不准确, 所以在此不对乳酸根进行讨论. 从图 3 中我们可以看出, 有机酸根浓度顺序为 $\text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > (\text{COO})_2^{2-} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$. 根据含量的高低, 可以把有机酸分为两类: 一类是 HCOO^- 、 CH_3COO^- 和 $(\text{COO})_2^{2-}$, 平均含量在 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 其中, HCOO^- 的含量最高, 平均值达到了 $248.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, CH_3COO^- 和 $(\text{COO})_2^{2-}$ 的平均含量分别为 $97.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $56.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 另一类是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, 平均含量仅为 $2.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,

属于微量的有机酸，它的浓度虽低，但在几乎所有样品中都可以被检测到。

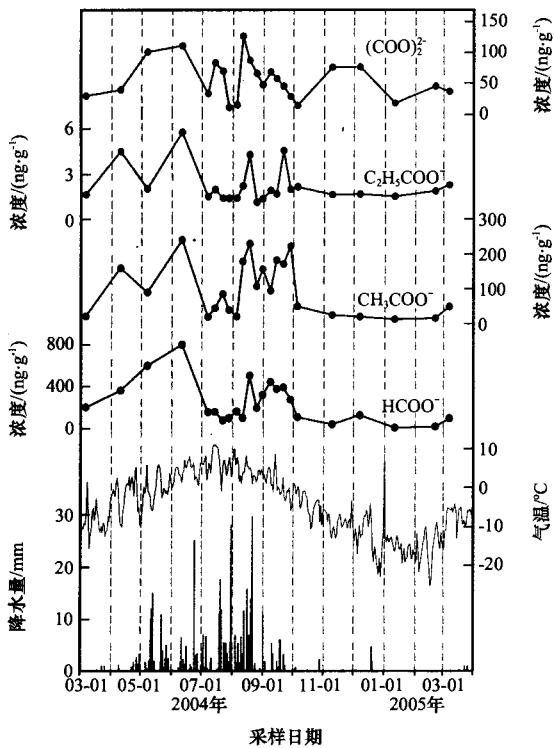


图3 1号冰川表层雪中低分子有机酸浓度的年际变化及其与气温和降水量变化的对比

Fig. 3 The seasonal variation of organic acids in the surface snow, compared with temperature and precipitation in Glacier No. 1

根据有机酸浓度的季节变化情况，也可以将其分为两类：一类是 HCOO^- 、 CH_3COO^- 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ，从2004年3月开始，随着降水量和温度的增加，有机酸浓度开始上升；2004年4—9月（即夏半年）气温高，降水量大且频次高，这3种有机酸的浓度变化强烈，离子浓度的最大值和最小值基本上都出现在这段时间内；2004年10月到2005年2月（即冬半年）气温降低，降水量少且频次低，这3种有机酸的浓度均很小，而且处于一个平稳的状态，没有发生较大的变化；直到2005年3月随着降水量和温度的增加，离子浓度又相应出现上升的趋势；另一类是 $(\text{COO})_2^{2-}$ ，其浓度的变化与其它3种有机酸浓度的变化有明显的不同，虽然它的最大值和最小值也出现在夏半年，但它在全年都呈现出明显的波动性，在2004年冬半年的11和12月都出现了峰值。

2.2 表层雪中无机阴离子浓度的特征

乌鲁木齐河源1号冰川表层雪中所检测到的无

机阴离子有 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ，从图4可以看出它们的浓度顺序为： $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$ 。根据含量的高低，无机阴离子也可以分为两类：第1类为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- ，它们的平均含量在 $180 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。其中， SO_4^{2-} 含量最高，平均值为 $430.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， NO_3^- 次之，平均含量为 $300.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， Cl^- 位居第三，平均含量为 $182.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ；第2类为 F^- 、 NO_2^- 和 PO_4^{3-} ，其平均含量在 $20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。按平均含量的高低排列依次是 PO_4^{3-} ($15.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)， NO_2^- ($5.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)， F^- ($3.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。

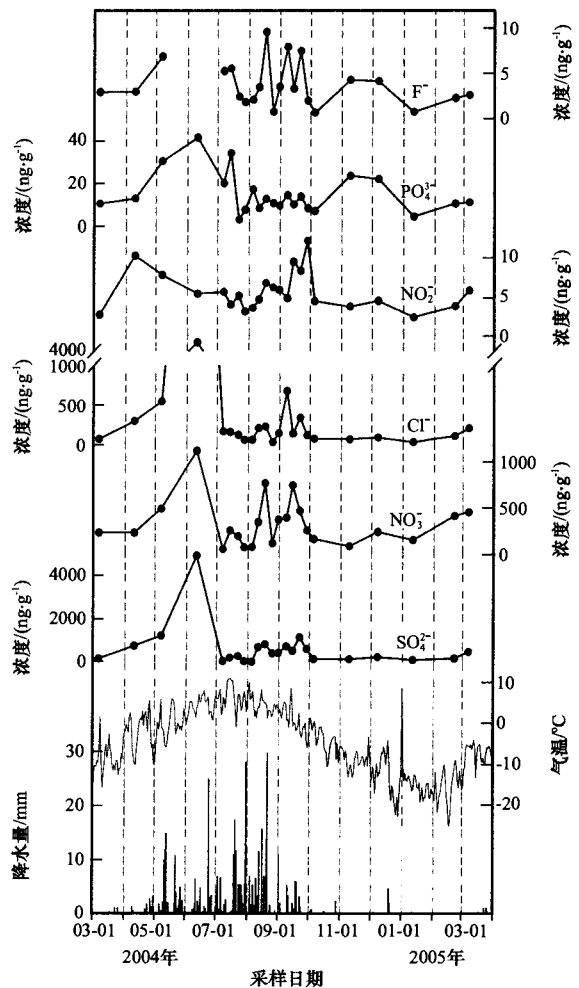


图4 1号冰川表层雪中无机阴离子浓度的变化及其与气温和降水量变化的对比

Fig. 4 The seasonal variation of inorganic anions in the surface snow, compared with temperature and precipitation in Glacier No. 1

根据离子浓度的季节变化，可以将无机阴离子分为4类：第1类是 SO_4^{2-} 和 Cl^- ，这两种阴离子的变化情况和有机酸中第一类的变化情况类似，即

2004 年 3 月起, 随着降水量和温度的增加, 离子浓度开始上升; 在夏半年气温、降水量和降水频次均较高的条件下, 离子浓度变化强烈, 均出现了最大值和最小值; 在冬半年气温、降水量和降水频次都较低条件下, 离子浓度小而稳定; 到 2005 年 3 月随着温度和降水量的增加, 离子浓度又相应增加. 表层雪中离子浓度的这种变化情况与河源区降水中阴阳离子变化的研究结果类似^[14,17]. 第 2 类是 NO_3^- , NO_3^- 在夏半年的变化情况和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 基本类似, 但在冬半年离子浓度却成上升的趋势. 第 3 类是 F^- 和 NO_2^- , F^- 和 NO_2^- 浓度的波动范围都很小, 在 $0\sim 10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 但在全年都表现出了波动性, 且 F^- 的波动比 NO_2^- 的波动要明显. 与其它阴离子不同的是, 在其它离子浓度都出现了最高值的 2004 年 6 月, F^- 和 NO_2^- 的浓度均很低, 甚至 F^- 的浓度由于低于离子色谱的检测限而未被检测到. 第 4 类是 PO_4^{3-} , PO_4^{3-} 的最大值和最小值也出现在夏半年, 而且在全年表现出不规则的波动性. 但从 2004 年 7 月中旬到 10 月初它的变化范围并不大, 未出现明显的峰值, 反而在其它离子浓度均相对较小的 2004 年 7 月上旬, 出现了相对高的峰值.

2.3 表层雪中低分子有机酸和无机阴离子的主要影响因素

通过对表层雪中低分子有机酸和无机阴离子浓度特征的分析, 我们可以将其变化规律分为 3 种类型: 夏半年剧变型, 冬半年稳定型和不规则波动型. 已有的研究表明, 天山雪冰中化学成分主要来自远距离输送的大气粉尘^[9,12-14]和周边乌鲁木齐市和后峡镇排放的人为污染物(主要包括机动车辆的燃油尾气、化石燃料的燃烧、生物燃烧、农业肥料、工业废气等)^[13,20-23], 且在一定程度上与大气环流的季节性特征密切相关.

(1) 夏半年剧变型: 从图 2 和图 3 可以看出几乎所有低分子有机酸和无机阴离子的浓度在夏半年的变化都非常剧烈, 最大值和最小值基本上都出现在夏半年. 这是因为: 1 号冰川周围戈壁沙漠和咸水湖分布较多, 夏半年这些地方气候干燥、气温高, 导致地表积雪覆盖面积减少, 蒸发作用强烈, 且尘暴发生频率高, 使来自地表的粉尘和湖沼中的含盐微粒进入空气中并一起被盛行西风气流运移至天山上空, 因天山的锋生和屏障作用而以干沉降或湿沉降的形式降落到冰川表面^[3,24]; 受地形的影响, 西风带在天山南北被转化成气旋和反气旋, 它

们为乌鲁木齐市生产和生活所产生的大气排放物携带到 1 号冰川提供了有利的条件; 每年 3~9 月份(即夏半年)盛行的 NNE 向的谷风可把河谷中后峡镇工业生产和生活所释放的大气污染物直接带到 1 号冰川^[8,22]. 另外, 穿越天山的乌鲁木齐至库尔勒的公路, 距研究区域仅数公里, 公路上过往车辆排放的尾气更成了 1 号冰川污染最直接、距离最近的来源^[17]. 以上这些因素都会导致表层雪中可溶性离子浓度升高. 然而, 研究区域夏半年降水量和降水次数的增加又会对大气起到淋滤的作用, 使降水中离子浓度逐渐降低. 同时, 由于夏季温度高而产生大量融水, 导致淋溶作用增强, 使表层雪中可溶性离子随融水径流而流失, 从而导致夏半年表层雪的离子浓度变化强烈, 并出现了最大值和最小值.

(2) 冬半年稳定型: HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在冬半年浓度相对稳定且接近背景值, 除 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 外, 都属于高浓度的组分. 由于冬半年气温低, 1 号冰川周围积雪覆盖面积增大, 地表裸露面积减少, 蒸发作用减弱, 尘暴发生的频率也减少, 来自地表粉尘和盐湖微粒的污染就会大大降低. 另外, 冬季该区盛行西北向的山风, 后峡镇排放的大气污染物就很难到达 1 号冰川, 致使表层雪中可溶性离子浓度降低. 由于研究区域冬半年几乎没有降水发生, 说明采集到的表层雪样品在很大程度上是相同的, 所以浓度相对稳定. 这也从一个侧面说明如果外界条件不发生变化, 新降雪可以长时间地保存其中化学组成免受改造和变化, 直到发生融溶或成冰作用.

(3) 不规则波动型: $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 F^- 、 NO_2^- 和 PO_4^{3-} 的浓度在全年都表现出波动性, 除 $(\text{COO})_2^{2-}$ 外, 都属于微量的离子成分. 说明这些成分可能并不受盛行风等季节和气候特征的影响, 近局地源如附近公路上过往车辆的尾气、周围矿山的粉尘、大气气溶胶等都可能成为这些组分的来源.

3 结论

(1) 1 号冰川表层雪中有机酸根浓度的顺序为 $\text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > (\text{COO})_2^{2-} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$. 根据有机酸浓度的季节变化情况, 可以将其分为两类: 第 1 类是 HCOO^- 、 CH_3COO^- 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, 夏半年离子浓度变化强烈, 出现了最大值和最小值; 冬半年离子浓度小而稳定. 第 2 类是 $(\text{COO})_2^{2-}$, 在全年都呈现出了明显的波动性: 夏半年和冬半年的 11 月、12 月都出现了峰值.

(2) 1号冰川表层雪中无机阴离子的浓度顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$. 根据离子浓度的季节变化, 可以将无机阴离子分为4类: 第1类是 SO_4^{2-} 和 Cl^- , 夏半年离子浓度变化强烈, 出现了最大值和最小值; 冬半年离子浓度小而稳定. 第2类是 NO_3^- , 夏半年离子浓度变化强烈, 冬半年离子浓度成上升的趋势. 第3类是 F^- 和 NO_2^- , 波动范围小, 但在全年都表现出了波动性, 在2004年6月, 二者的浓度均很低. 第4类是 PO_4^{3-} , 在全年表现出不规则的波动性.

(3) 1号冰川表层雪中低分子有机酸和无机阴离子的季节变化主要受周围的地理环境和盛行西风气流的影响, 另外适宜的天气条件也会将周边城镇人为排放的污染物传送到1号冰川地区, 从而对乌鲁木齐河源区1号冰川表层雪的化学组成产生影响. 这种影响对主量化学成分比较明显, 表现为夏季浓度剧变期和冬季浓度稳定期. 对于微量的组分来说, 并不受大气环流季节性特征的影响, 它们在全年都表现出波动性. 结果表明, 在外界条件不变的情况下, 表层雪可以长时间(至少半年时间)保存其中高含量的化学组成不被改变.

致谢: 中国科学院天山冰川观测实验站提供了本研究的样品, 在此对天山站相关工作人员以及提供测试分析帮助的地球化学研究所黄荣生老师表示衷心感谢.

参考文献(References):

- [1] Wang Mingxing. Atmospheric Chemistry [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1999: 399-430. [王明星. 大气化学[M]. 北京: 气象出版社, 1999: 399-430.]
- [2] Wang Feiteng, Li Zhongqin, You Xiaoni, *et al.* Observation and study of the snow to ice transformation in the accumulation zone of Glacier No. 1 at the headwaters of Ürümqi River [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2006, **28**(1): 45-53. [王飞腾, 李忠勤, 尤晓妮, 等. 乌鲁木齐河源1号冰川累积区表面雪层演化成冰过程的观测研究[J]. 冰川冻土, 2006, **28**(1): 45-53.]
- [3] Li Jiangfeng. The Climate of Xinjiang [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1991: 97-162. [李江风. 新疆气候[M]. 北京: 气象出版社, 1991: 97-162.]
- [4] Zhang Zhonglin, He Yuanqing, Pang Hongxi, *et al.* Accumulation and moisture sources of the glaciers in China [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2004, **26**(6): 719-735. [张忠林, 何元庆, 庞洪喜, 等. 中国冰川积累与水汽来源补给分析[J]. 冰川冻土, 2004, **26**(6): 719-735.]
- [5] Watanabe O, Kanamori N, Ageta Y, *et al.* A preliminary report on the chemical composition of glaciers in the Eastern Tianshan Mountains [J]. Journal of Glaciology and Geocryology (冰川冻土), 1983, **5**(3): 91-100.
- [6] Wang Ping. A study on ice and snow chemistry in China [J]. Journal of Glaciology and Geocryology (冰川冻土), 1986, **8**(1): 41-51. [王平. 我国冰川的雪冰化学研究[J]. 冰川冻土, 1986, **8**(1): 41-51.]
- [7] Wake C P, Mayewski P A, Spencer M J. A review of central Asia glaciochemical data [J]. Annals of Glaciology, 1990, **14**: 301-306.
- [8] Wake C P, Mayewski P A, Wang Ping, *et al.* Anthropogenic sulfate and Asia dust signals in snow from Tian Shan, Northwest China [J]. Annals of Glaciology, 1992, **16**: 45-52.
- [9] Williams M W, Tonnessen K A, Melack J M, *et al.* Sources and spatial variation of the chemical composition of snow in the Tian Shan, China [J]. Annals of Glaciology, 1992, **16**: 25-32.
- [10] Huang Cuilan, Pu Jianchen, Li Zhongqin, *et al.* The ion concentration determination of snow and ice samples by DX-100 Ion Chromatography [J]. Journal of environmental chemistry, 1998, **17**(2): 195-199. [皇翠兰, 蒲健辰, 李忠勤, 等. DX-100型离子色谱仪用于冰雪样品中阴、阳离子的测定[J]. 环境化学, 1998, **17**(2): 195-199.]
- [11] Wang Wenxin, Shi Wenquan, Zhang Jianxin. An analyzing to winter snow chemical characteristics in northern Xinjiang [J]. Bimonthly of Xinjiang Meteorology, 1998, **21**(1): 30-32. [王文新, 施文全, 张建新. 新疆北部冬季降雪的化学特征分析[J]. 新疆气象, 1998, **21**(1): 30-32.]
- [12] Li Z, Lu G, Liu B. Ice core dust particulate by XPS-SEM/EDAX-Impact of dust particulate on SO_4^{2-} and NO_3^- record in ice cores [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, **44**(15): 1424-1427.
- [13] Hou Shugui, Qin Dahe, Ren Jiawen, *et al.* Post-depositional modification of NO_3^- in snow layers at east Antarctica and at the headwater of Ürümqi River [J]. Chinese journal of polar research, 1999, **11**(2): 81-87. [侯书贵, 秦大河, 任贾文, 等. 东南极内陆地区和乌鲁木齐河源1号冰川表层雪内 NO_3^- 沉积后过程差异[J]. 极地研究, 1999, **11**(2): 81-87.]
- [14] Hou Shugui. Chemical characteristics of precipitation at the headwaters of the Ürümqi River in Tianshan Mountains [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2001, **23**(1): 80-84. [侯书贵. 乌鲁木齐河源区大气降水的化学特征[J]. 冰川冻土, 2001, **23**(1): 80-84.]
- [15] Jiang Fengqing, Zhu Cheng, Wei Wenshou, *et al.* Some results of snow chemical surveys in the Kunnes River valley, East Tianshan mountains, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 4941-4949.
- [16] Lee Xinqing. Carboxylic acids in an ice core of glacier 1 at Ürümqi River head, Tianshan, China [R]. The Postdoctoral Report in Key Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREER, CAS, 2001: 1-120. [李心清. 天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯有机酸记录研究[R]. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所博士后科研报告, 2001: 1-120.]
- [17] Li Zhongqin, Edwards R, Mislley-Thompson E, *et al.* Seasonal variability of ionic concentrations in surface snow and elution processes in snow-firn packs at the PGPI site on Glacier No. 1 in eastern Tianshan, China [J]. Annals of Glaciology, 2006, **43**: 250-256.
- [18] Xie Zichu, Huang Maohuan. A evolution of the snow-firn layer and ice formation in the Glacier No. 1 at the headwaters

- of the Ürümqi River, Tianshan Mountains [C]//Astudies of glaciology and hydrology in the Ürümqi River, Tianshan Mountains. Beijing: Science Press, 1965: 1-14. [谢自楚, 黄茂恒. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川雪一粒雪层的演变及成冰作用[C]// 天山乌鲁木齐河源冰川与水文研究. 北京: 科学出版社, 1965: 1-14.]
- [19] Li Xinqing, Qin Dahe, Zhou Hui. Determination of organic acids In snow and ice from mountain glaciers [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2001, **23**(1): 85-91. [李心清, 秦大河, 周会. 雪冰中生物有机酸的测试分析方法研究[J]. 冰川冻土, 2001, **23**(1): 85-91.]
- [20] Zhao Zhongping, Li Zhongqin, Edwards R, *et al.* Atmosphere-to-snow-to-firn transfer of NO_3^- on Ürümqi glacier No. 1, eastern Tianshan, China [J]. Annals of Glaciology, 2006, **43**: 239-244.
- [21] Lee Xinqing, Qin Dahe, Hou Shugui, *et al.* Changes in chemical and isotopic properties near infiltrated cracks an ice core from Ürümqi glacier No. 1, Tianshan, China [J]. Annals of Glaciology, 2002, **35**: 162-166.
- [22] Lee Xinqing, Qin Dahe, Jiang Guibin, *et al.* Atmospheric pollution of a remote area of Tianshan Mountain: Ice core record [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, **108**(D14): 1-10.
- [23] Li Xinqing, Qin Dahe, Jiang Qian, *et al.* Changes in atmospheric chemistry as revealed by oxalate record in ice core of Glacier 1, Tianshan, China [J]. Earth and Environment, 2005, **33**(1): 1-5. [李心清, 秦大河, 蒋倩, 等. 中国天山过去 43 年大气环境变化: 来自冰芯草酸根记录得证据[J]. 地球与环境, 2005, **33**(1): 1-5.]
- [24] Li Xiangying, Li Zhongqin, Chen Zhenghua, *et al.* Seasonal variations and elution processes of pH and electrical conductivity in snowpits on Glacier No. 1 at the Ürümqi River Head, Tianshan [J]. Advances in Earth Science, 2006, **21**(5): 488-495. [李向应, 李忠勤, 陈正华, 等. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川雪坑中 pH 值和电导率的季节变化及淋溶过程[J]. 地球科学进展, 2006, **21**(5): 488-495.]

Chemical Characteristics of the Surface Snow on Glacier No. 1 at the Ürümqi River Head: Organic Acids and Inorganic Anions

DING Wen-ci^{1, 2}, LI Xin-qing¹, LI Zhong-qin³, WANG Fei-teng^{2, 3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guizhou Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10004, China; 3. Tianshan Glaciological Station and

State Key Laboratory of Cryospheric Science, CAREERI, CAS, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: Surface snow links the atmosphere and the ice core in geochemical compositions, thus, it is a benchmark for identifying post depositional changes of the geochemical constituent in the ice forming processes. For monitoring the variations of chemical composition in the transforms from snow to ice, snow samples collected during March 2004 to March 2005 field campaign from the accumulation zone of the Glacier No. 1 at the Ürümqi River head, Tianshan Mountains, China, were analyzed for low molecular weight organic acids and inorganic anions. The organic acids in the snow include HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ and $(\text{COO})_2^{2-}$, while the inorganic anions are F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} . Most of the organic acids, except for $(\text{COO})_2^{2-}$ and high-con-

centration inorganic anions as Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} , demonstrate seasonal variations from April to September, which are caused primarily by strong local atmospheric circulations and the prevailing westerly in the seasons, with much even concentrations in the winter. All the anions change considerably from the late spring to early autumn, and reveal both the lowest and highest concentrations in a year. On the other hand, $(\text{COO})_2^{2-}$ and low-concentration inorganic anions as F^- , NO_2^- and PO_4^{3-} show high variations in the whole year. Analyzed results indicate that the majority of high concentration anions can be preserved in the surface snow for a long time (at least half a year) without change in their concentrations if the weather condition remains relatively stable.

Key words: organic acid; formic acid; acetic acid; oxalic acid; atmospheric pollution; glaciers in Tianshan Mountains