

祁连山老虎沟冰芯草酸根和氟离子的记录及环境意义^{*}

崔晓庆^{1,2**} 任贾文¹ 秦翔^{1,2} 余光明¹ 刘伟刚³ 谢爱红¹

- (1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州, 730000;
2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 祁连山冰川与生态环境综合观测研究站, 兰州, 730000;
3. 中国气象局兰州干旱气象研究所, 甘肃省干旱气候变化与减灾重点实验室, 兰州, 730020)

摘 要 2006年6月,在祁连山老虎沟12号冰川海拔5040 m的粒雪盆钻取的20.12 m冰芯,该冰芯定年至1960年.本文分析了冰芯样品中草酸根和氟离子含量,冰芯所记录的过去46年草酸根的平均含量为 $(18.52 \pm 2.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其含量变化与气温变化具有很好的一致性,表明气温可能是影响草酸根浓度变化的因素之一.20世纪80年代中期以来冰芯中草酸根含量波动中呈现明显的上升趋势,可能与周边地区石油燃料、工业生产等人类活动的加剧有关.自1980年以来冰芯中氟离子也呈现明显的上升趋势,分析显示,老虎沟12号冰川的氟离子主要为局地自然来源和工业生产来源,1980年以来高于背景值的氟离子含量主要受人类工业生产的影响.

关键词 草酸根, 氟离子, 冰芯, 祁连山, 老虎沟12号冰川.

草酸常以草酸盐形式存在于植物的细胞中,几乎所有的植物都含有草酸钙^[1].自20世纪40年代草酸开始被工业化生产,并主要用于制造抗菌素和冰片药物以及有机合成工业化工原料^[2-3].草酸对人体有较大的危害.目前知道的草酸根自然本地来源为生物的释放和大气中烃类物质的氧化等^[4].草酸根 $((\text{COO})_2^-)$ 是主要的双羧酸类有机酸根,虽然总体上含量不高,但它广泛地存在于大气对流层中,被认为是一种重要的云凝结核^[5-6].草酸根主要以气溶胶颗粒形态存在于大气中,雾滴中水溶相和气态方式仅占很少一部分^[7].大气中草酸根的来源包括直接来源和间接来源两种,直接来源有森林大火、机动车辆燃油的尾气排放和土壤的释放等,此类来源直接向大气中释放草酸根;间接来源是指由不饱和碳氢化合物经过大气化学反应而生成草酸根.石油燃料,四氯乙烯的光化学氧化是人类活动间接来源的一个重要途径,人类活动,尤其是工业生产会释放大量的碳氢化合物,这些碳氢化合物经过若干大气化学光学反应生成草酸化合物,成为草酸根的一个重要来源^[8-11].

氟是自然环境中广泛分布的与人畜健康有密切关系的化学元素,其性质活泼,各种条件都会对其迁移和富集产生影响,因此,因氟分布不平衡造成的氟过剩或不足引发的地方病,在世界范围内广泛流行,危害较大,其中以氟过剩为特征的龋齿主要集中于干旱及半干旱区^[12].在我国西北干旱区内陆河流域,氟中毒性疾病是分布广、危害程度大的一种地域性病症^[13].认识氟的分布规律、来源及其形成环境特征,可以有效地控制病原水体,保护人畜健康.

冰川雪冰中草酸根的相关研究,在国内目前只在喜马拉雅山中段的珠穆朗玛峰远东绒布冰川和天山乌鲁木齐河源1号冰川上进行过,祁连山冰川区草酸根的研究仍是空白,而冰川中氟离子的研究也极少.本文以祁连山西段老虎沟12号冰川为研究对象,分析草酸根和氟离子在冰芯中的变化特征,探讨近几十年来其变化过程.

1 样品采集和分析

老虎沟冰川区位于祁连山西段边缘的北坡,地理位置为北纬 $39^{\circ}05'—39^{\circ}40'$,东经 $96^{\circ}07'—97^{\circ}04'$,

2011年1月19日收稿.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2007CB411501);科技部科技基础性专项项目(2006FY1102003);冰冻圈科学国家重点实验室自主课题(SKLCS09-04)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: xiaoqing@lzb.ac.cn

该区受亚洲中部荒漠影响,具有典型的大陆性气候特征. 该区 12 号冰川(以下简称老虎沟 12 号冰川)处于山系边缘的北坡,是祁连山冰川区发育最具代表的冰川,该冰川由东西两支构成,于 4560 m 处汇合,呈 NNW 向流出山谷. 其风向受局地地形影响较大,常年盛行东南风,同时受西风环流控制. 纬向西风环流所携带的大西洋水汽是其主要的水汽来源. 夏季,由于强对流作用,降水丰沛,占全年降水量的 69%,但同时期的降雪只在粒雪盆得以部分保存,其它地方均被消融、蒸发. 虽然冬春降水较夏季少,但由于气温较低,恰是全年重要的补给时期^[14].

2006 年 6 月在老虎沟 12 号冰川(39°25.7'N,96°33.4'E)海拔 5040 m 的粒雪盆钻取了一支 20.12 m 的冰芯. 所有样品低温状态下运抵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. 冰芯样品处理在低温(−5℃)净化室内进行,首先将冰芯以 3—5 cm 长度连续切样,共获得 606 个样品,所获得样品用洁净的不锈钢手术刀将外层 1.5 cm 刮下做稳定同位素测试,内层冰样放入以超纯水洗净并晾干的样品瓶中密封保存做可溶性离子测试. 处理后的样品以冷冻状态保存于 −20℃ 的冷库中.

冰芯样品的离子测试使用 Dionex 公司的 ICS-2500 型离子色谱仪,色谱条件见参考文献[15]. 分析前,取出样品置于室温下自然融化后,立刻进行分析测试,测试仪器所有操作均在 100 级洁净环境中进行,且分析过程中严格控制以避免可能的污染,离子的检测限为 1 ng·g^{−1}. 氧稳定同位素(δ¹⁸O)及 β 活化度的分析也在同实验室进行,δ¹⁸O 利用 MAT-253 型气体稳定同位素质谱仪进行分析测试,其精度为 0.2‰,β 活化度采用堪培拉欧洲系统测量公司生产的 MINI20 型低本底 α/β 计数系统进行分析.

2 结果与讨论

2.1 冰芯定年

冰芯定年采用的是多参数法,通过对 20.12 m 浅冰芯的 β 活化度、δ¹⁸O 和 Ca²⁺、SO₄^{2−} 含量变化曲线以及污化层的特征对老虎沟 12 号冰川的冰芯进行了定年,并以 1963 年核试验产生的 β 活化度峰值作为参考层位确定具体年代,由此恢复了冰芯的年代为 1960—2006 年(图 1).

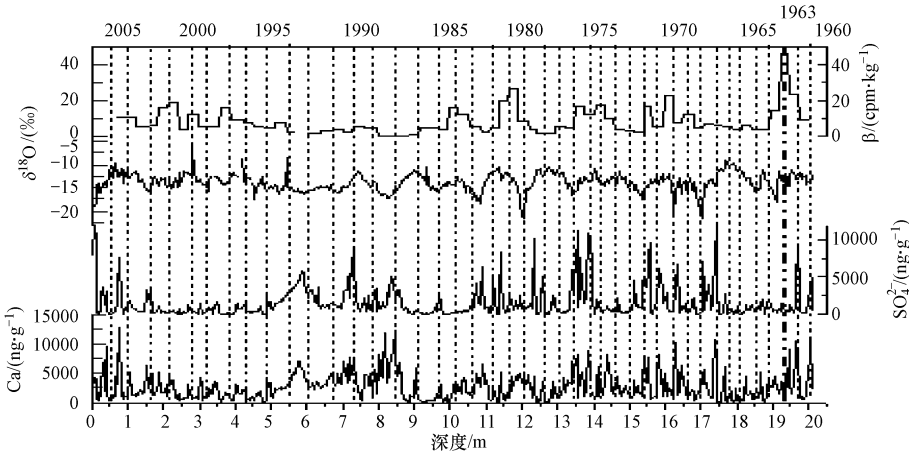


图 1 冰芯定年
Fig. 1 Dating result of the ice core in the Laohugou Glacier 12

2.2 老虎沟 12 号冰川冰芯中(COO)₂^{2−}变化特征

通过冰芯定年,计算出近 46 年老虎沟 12 号冰川冰芯中(COO)₂^{2−}平均值为 18.52 ng·g^{−1}(表 1),远高于南极和格陵兰冰芯,其浓度与珠穆朗玛峰绒布冰川冰芯中(COO)₂^{2−}含量相当^[18]. 图 2(a)为 12 号冰川 20.12 m 冰芯(COO)₂^{2−}的浓度变化图,图 2(b)图中的曲线为同期距离 12 号冰川最近的玉门气象站(40°16'N,97°02'E,海拔 1527 m)记录的气温变化. 12 号冰川冰芯中(COO)₂^{2−}的浓度变化图曲线显示,(COO)₂^{2−}自 1985 年以来呈现明显的增加趋势,1987 年左右达到最高峰,自 1995 年以来出现了缓慢下降的趋势,其中 1962、1977、1982、1987、1990、2004、2006 年为(COO)₂^{2−}主要的 7 个峰值年.

表 1 全球冰芯中 $(\text{COO})_2^{2-}$ 浓度对比

Table 1 Concentrations of $(\text{COO})_2^{2-}$ in ice cores from different regions of the world

冰芯来源	草酸/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$
格陵兰(1800—1980 年) ^[16]	0.4
南极洲 ^[11]	0.1
天山一号冰川(1981—1998 年) ^[17]	6.9
珠峰绒布冰川(1814—1997 年) ^[18]	13.7
12 号冰川冰芯(1960—2006 年)	18.52

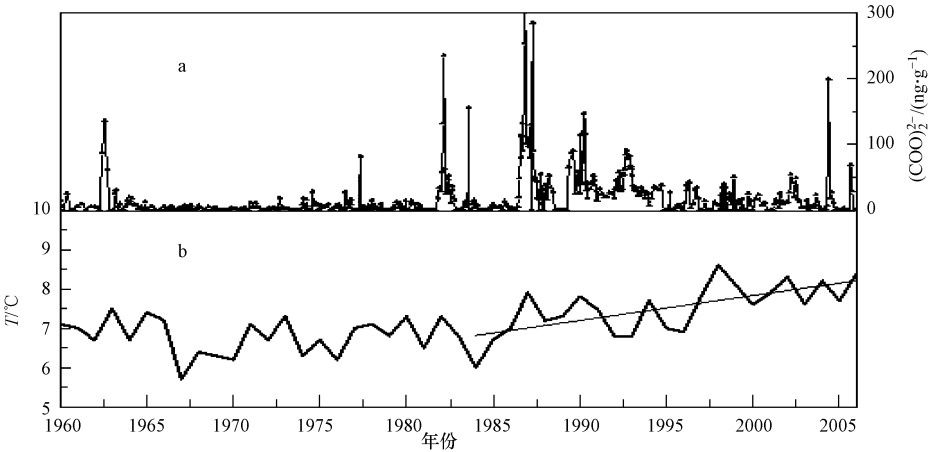


图 2 老虎沟 12 号冰川冰芯中草酸根的浓度变化(a)与玉门气象站的温度变化曲线(b)

Fig. 2 Variation of $(\text{COO})_2^{2-}$ concentration in ice core of Laohugou Glacier 12 (a), and temperature change in Yumen station(b)

草酸遍布于自然界,常以草酸盐形式存在于植物的细胞膜,几乎所有的植物都含有草酸钙.草酸在 100 ℃开始升华,125 ℃时迅速升华,157 ℃时大量升华,并开始分解.1958—1959 年,大跃进和大建设时期的大量砍伐,导致祁连山的天然森林和植被遭到严重的破坏,祁连山森林总蓄积量下降了 53 万立方米,减少比率达 25%^[19].此后随着经济逐渐回复,祁连山地区开始焚烧森林、开山耕地,使得大片的森林被破坏,当燃烧温度达到 100 ℃以上时,燃烧的树木等生物质就会向大气中直接释放草酸及草酸盐^[20],这些草酸盐随着大气环流通过干湿沉降在冰川上沉积,由此导致了冰芯中草酸根峰值的出现.20 世纪 80 年代中期以来,祁连山地区的工业矿业随着经济的发展也得以迅速发展,尤其酒泉市周边开发了玉门油田和众多的有色金属矿厂.石油燃料的燃烧、四氯乙烯等工业的生产释放出大量的碳氢化合物,这些碳氢化合物经过大气光化学反应生成了大量的有机酸,同时期气温的上升作为草酸盐的催化剂加剧了反应的进程.我们对同时期距老虎沟 12 号冰川最近的玉门气象站的气温资料分析可以看出(图 2b),自 1985 年以来,玉门地区的气温呈明显的增加趋势,同时,20 世纪以来全球温度也呈现明显的上升趋势.由于大气中有机物的光化学作用是大气中草酸的来源之一,20 世纪的全球升温 and 祁连山区的升温有可能加强这种作用^[18],说明气温的升高对 $(\text{COO})_2^{2-}$ 浓度的增加具有促进作用.另外,人为活动污染物的排放加剧也增强了大气光化学反应能力,从而加速了有机酸的生成^[21],因而导致了 1980 年以来 $(\text{COO})_2^{2-}$ 的增长趋势.1995 年以来, $(\text{COO})_2^{2-}$ 的浓度又出现了略微降低的趋势,20 世纪 90 年代以来,虽然西北地区经济和社会高速发展,但同时政府和社会的环境保护意识也在增强,并且实施了相关的环境保护措施,老虎沟 12 号冰川冰芯中的草酸根自 1995 年以来的降低可能与环境保护有关.

目前国内冰芯中草酸根的研究主要在珠穆朗玛峰的远东绒布冰芯和乌鲁木齐河源的天山一号冰芯中,图 3 为老虎沟 12 号冰川、天山一号冰川和珠峰远东绒布冰川冰芯中 $(\text{COO})_2^{2-}$ 的浓度变化图,从图中可以看出 3 支冰芯中草酸根变化趋势基本一致,在 20 世纪 60 年代初期和 80 年代中期均出现了相对较高的峰值.前人的研究^[18,22]认为,冰芯 60、80 年代草酸根浓度的高值主要来源于世界各地草酸的工业化大规模生产排放物.而本文分析表明,老虎沟 12 号冰川冰芯 $(\text{COO})_2^{2-}$ 在 60 年代中期的峰值主要来源于

生物质的燃烧释放;80 年代中期的浓度峰值主要是人类活动排放对大气环境污染造成的.

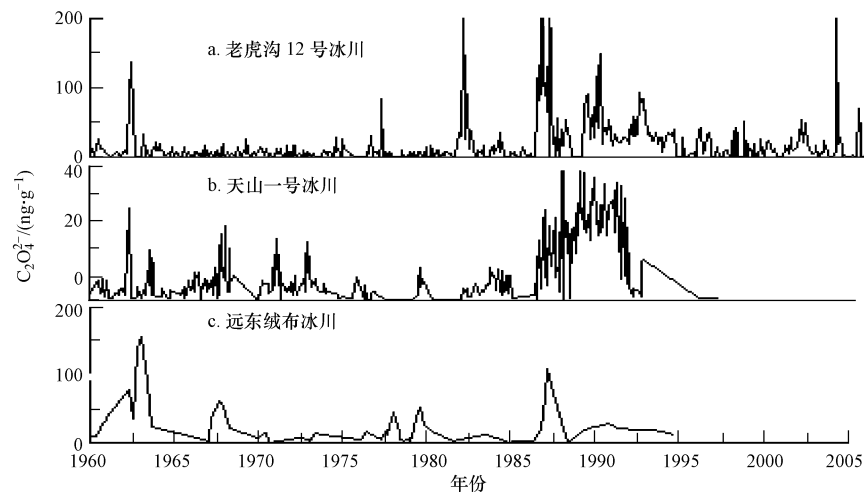


图 3 老虎沟 12 号冰川、天山一号冰川和远东绒布冰川草酸根变化对比
Fig. 3 Variation of $(\text{COO})_2^{2-}$ concentration in ice cores from Laohugou Glacier 12, Tianshan Glacier 1 and Rongbu Glacier in the Far East

3 支冰芯草酸根变化趋势为何基本一致? 通常用 HYSPLIT 模型来跟踪气流所携带的粒子或气体的移动方向,可以实时预报风场形势,分析降水,研究路径^[23]. HYSPLIT_4 模型采用全球再分析每日格点资料^[24]. 用模型模拟的采样点 1986 年 3 月的 500 hPa 大气层的后向空气轨迹(图 4),从后向轨迹的 5 d 时间来看,大气气团主要发源地是南亚,然后经我国的西藏和新疆,最终到达祁连山地区. 由此,大气气团为南亚地区所产生的化学物质被传送到中纬度地区提供了条件,在传输过程中还可以把途经地的大气草酸盐携带并沉降,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^[22],它可以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. 青藏高原山地冰川雪冰化学研究表明^[25-26],珠峰地区冰芯中的化学离子主要来源于南亚地区,天山地区的大气气溶胶来源于中亚粉尘和印度洋水汽. 这可能表明我国西部冰川雪冰中草酸根的来源在长距离传输上具有相同的大气相互作用. 但是由于数据有限,不能对其作出肯定的结论,还需更多的雪冰数据资料来进行验证.

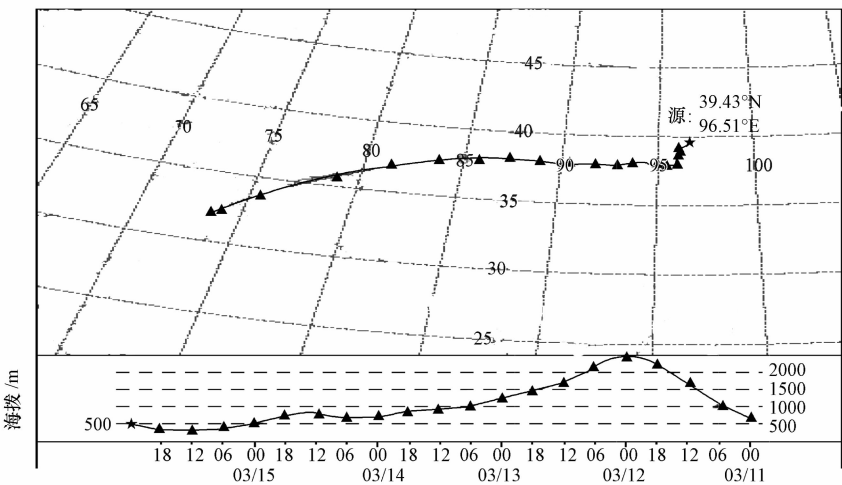


图 4 祁连山冰川区大气气团后向轨迹变化图
Fig. 4 Backward trajectory analysis of air mass in Mt. Qilian

2.3 老虎沟 12 号冰川 F^- 的变化特征

祁连山的构造山系主要由变质岩类、岩浆岩类和沉积岩类构成. 据测定,岩石中黑云母、绢云母及云母石英中氟含量很高,局部地带还分布萤石(CaF_2)、磷灰石($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$)等含氟矿物. 而且在干旱

区广泛分布着原生盐渍化土壤、盐土和风沙土等,这些土壤都含有丰富的水溶性氟^[27]. 干旱区内陆流域平原地带 F⁻ 主要为以蒸发浓缩为主的 F⁻ 地球化学成因类型,含氟矿物经风化由大气降水淋溶,氟呈离子态或络合态随径流向下迁移^[28].

图 5 为老虎沟 12 号冰川冰芯中 F⁻ 的浓度变化图,F⁻ 在冰芯上部波动大于冰芯下部,自 1985 年以来,F⁻ 浓度迅速升高. 王根绪、巴建文等人^[12,29] 对西北干旱区水中氟进行了分析,指出西北干旱区水体中的 F⁻ 与矿化度呈近似正相关关系. 但是在老虎沟 12 号冰川冰芯中 F⁻ 与矿化度没有很好的相关关系(图 6),尤其是在矿化度大于 15 mg·L⁻¹ 的情况下,F⁻ 的含量极不稳定,这反映了冰芯中影响 F⁻ 稳定存在的化学因素与液体自然水中影响 F⁻ 因素有所不同. 在冰芯中,含氟化合物及气溶胶粉尘等在以干、湿沉降方式降落到冰川表面,并且经过一系列渗侵-冻结等成冰过程后,发生了大量的物理化学作用,其很容易与冰芯中的其它物质发生化学反应及形成络合物. 12 号冰川冰芯 20 世纪 60 年代到 80 年代中期,F⁻ 出现了相对降低的变化趋势,甚至有一些样品中,其浓度值低于检测限. 这是由于随着雪冰中化学物质溶解度、浓度的不断变化,F⁻ 易与 Ca²⁺、Mg²⁺ 发生如下化学反应:



生成较难溶于水的氟化钙、氟化镁而减少了 F⁻ 的含量,因而在冰芯的下部 F⁻ 的浓度比较低.

氟是非金属中最活泼的元素,氧化能力很强,能与很多化学物质起反应. 因此,氟是重要的化工原料,氟及氟化物家族几乎成了各行各业生产添加剂、制冷剂等的重要物质,用途较广,在钢铁、铝厂、油田开采、磷肥、水泥、砖瓦、陶瓷、玻璃等行业均存在不同程度的氟污染^[30]. 老虎沟冰川区周边拥有着我国最早玉门石油基地、酒泉钢铁、水泥厂等有色金属开采企业,这些企业在生产加工过程中会向大气和地下水中排放氟化物,这些氟化物以干湿沉降方式被保存在冰川上,由此分析,1980 年以来冰芯中大于背景值的 F⁻ 含量主要来源于人类工业活动.

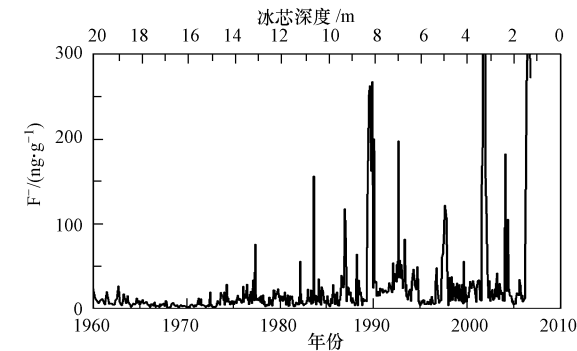


图 5 老虎沟 12 号冰川冰芯中 F⁻ 的浓度变化图
Fig. 5 Changes of F⁻ concentration in the Glacier 12

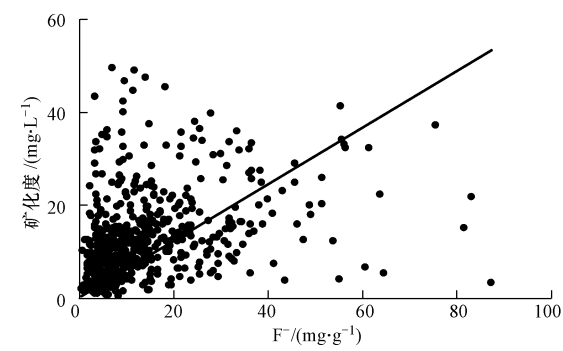


图 6 老虎沟 12 号冰川冰芯中 F⁻ 与矿化度散点关系图
Fig. 6 Scatter diagram of F⁻ and salinity in Glacier 12

老虎沟 12 号冰川所属的大雪山是昌马河、疏勒河及野马河的主要补给来源,而这些流域的高氟病发病率也很高,了解源头区的氟离子含量的变化特征可以更好地分析和控制其下游水源中氟的浓度.

3 结论

本文通过研究祁连山老虎沟 12 号冰川冰芯中的 (COO)₂²⁻、F⁻ 近 50 年来的浓度变化,分析了其主要来源和大气环境意义. 结果表明,冰芯中的 (COO)₂²⁻ 主要来源于生物质的燃烧和人类活动的影响. 气温的加速上升,加强了大气中有机物的光化学作用,促进了大气中烃类化合物的氧化,从而加速了有机酸的生成,说明气温的升高对 (COO)₂²⁻ 浓度的增加具有促进作用. 通过对老虎沟 12 号冰川、珠峰东绒布冰川和天山一号冰川中草酸根的对比研究发现,南亚、中亚干旱地区的人类生产活动很可能影响整个

中国西部冰川中草酸根的浓度变化. 而冰芯中的 F^- 主要来源于局部的含氟矿物和周围广泛分布的原生盐渍化土壤、盐土和风沙土等. 1980 年以来 F^- 的增加与祁连山周边地区的钢铁冶炼、油田开采、有色金属矿藏的开发有很大的关系, 由于雪冰中的 F^- 相关研究文献较少, 更进一步的研究还需更多的数据和相关资料进行验证.

参 考 文 献

- [1] 章思规. 实用精细化学品手册: 有机卷(下)[M], 北京: 化学工业出版社, 1996: 1894-1896
- [2] 洪仲苓. 化工有机原料深加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 421-438
- [3] Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C, et al. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperature site [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1988, 93: 1638-1652
- [4] Lefer B L, Talbot R W, Harriss R C, et al. Enhancement of acidic gases in biomass-burning impacted air masses over Canada [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99: 1721-1737
- [5] Kawamura K, Ikushima K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere [J]. *Environment Science Technology*, 1993, 27: 2227-2235
- [6] Kavouras I G, Mihalopoulos N, Stephanou E G. Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: Insitu-evidence for the chemical coupling between monoterpene-acidic photo-oxidation products and new particle formation over forests [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 1028-1037
- [7] 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]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(11): 1931-1946
- [8] Jacob D J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic and peroxymonosulfate [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(D9): 9807-9826
- [9] Norton R B, Robert S J M, Huebert B J. Tropospheric oxalate [J]. *Geophysical Research Letters*, 1983, 10(7): 517-520
- [10] Sempere R, Kawamura K. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(3): 449-459
- [11] Legrand M, De Angelis M. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(D1): 1445-1462.
- [12] 王根绪, 程国栋. 西北干旱区水中氟的分布规律及环境特征[J]. *地理科学*, 2000, 20: 153-158
- [13] 周天骥. 塔里木河干流流域水体中氟的含量及其分布特征的初步研究[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 1994, 11(1): 84-90
- [14] 施雅风. 中国冰川与环境[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 9-30
- [15] 刘肖. 使用淋洗液自动发生装置对硼酸化的水中痕量阴离子的分析[J]. *环境化学*, 2005, 24(5): 628-630
- [16] 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]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(D2): 4129-4145
- [17] 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的证据[J]. *地球与环境*, 2005, 33(1): 1-5
- [18] 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): 203-206
- [19] 甘肃省地方志编纂委员会编. 甘肃省志·林业志[M], 兰州: 甘肃人民出版社, 1999, 4: 23081
- [20] 杨丽华, 李明灿, 周雅璇. 草酸生产的实验方法研究[J]. *河北农业大学学报*, 2002, 25(1): 83-85
- [21] 李心清, 秦大河, 周会. 天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯中生物有机酸记录及其与南北极地区的差异[J]. *科学通报*, 2000, 45(13): 1419-1423
- [22] 李心清, 秦大河, 周会. 天山与珠峰冰芯草酸根的一致性及其环境意义[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(1): 1-6
- [23] Draxler R R, Hess G D. An overview of HYSPLIT_4 modeling system for trajectories, dispersion and deposition [J]. *Australian Meteorological Magazine*, 1998, 47: 295-308
- [24] GLOBAL REANALYSIS [EB/OL]. [2011-01-04]. <http://www.cdc.noaa.gov/climate/diagnostics/center>
- [25] 耿志新, 侯书贵, 张东启, 等. 公元 1844 以来珠穆朗玛峰地区大气环境变化高分辨率冰芯记录[J]. *冰川冻土*, 2007, 29(5): 694-703
- [26] 董志文, 李忠勤, 张明军, 等. 哈密庙尔沟平顶冰川积雪中粉尘微粒沉积特征[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 352-357
- [27] 周天骥, 刘志辉. 塔里木河干流流域地下水氟的分布及形成高氟地下水的环境因素[C]. *新疆地理学会, 塔里木河流域水资源、环境与管理文集*, 1997: 154-158
- [28] 金琼, 王元定. 甘肃河西走廊地区水中氟的分布规律及环境特征[J]. *甘肃农业大学学报*, 2001(3): 310-315
- [29] 巴建文, 闫成云. 河西走廊平原地区地下水中氟的富集规律及成因探讨[J]. *干旱区资源与环境*, 2010, 24(3): 93-97
- [30] 杨林峰, 彭明霞, 文琛, 等. 氟污染现状及其治理技术研究进展[J]. *江西科学*, 2010, 28(5): 641-645

OXALATE, FLORIDE RECORD AND THEIR ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE IN LAOHUGOU GLACIER 12 QILIAN MOUNTAINS

CUI Xiaoqing^{1,2} REN Jiawen¹ QIN Xiang^{1,2} YU Guangming¹
LIU Weigang³ XIE Aihong¹

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Cold and Arid Region Environment and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China; 2. Qilian Shan Station of Glaciology and Ecologic Environment, Lanzhou, 730000, China; 3. Institute of Arid Meteorology, China Meteorological Administration, Key Laboratory of Arid Climatic Change and Reducing Disaster of Gansu Province, Lanzhou, 730020, China)

ABSTRACT

In June 2006, a 20.12m ice core was obtained at an elevation of 5040 m from the Laohugou Glacier 12, Qilian Mountains, which was dated back to 1960. Oxalate and fluoride historic records were analyzed. The result shows that average oxalate concentration is $(18.52 \pm 2.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ in the past 46 years, and its variation is consistent with temperature change, indicating that temperature influences oxalate concentration. The abrupt increase of oxalate concentration since mid 1980's reflects atmospheric pollution by human and industrial activities. Fluoride in Glacier 12 showed an obvious upward trend since 1980s. Analysis indicated that fluoride in glacier 12 was mainly from the local area, such as fluoride-bearing minerals surrounding Qilian Mountains. Since 1980's, the rapid increase of fluoride was mainly affected by industrial production activities.

Keywords: oxalate, fluoride ion, ice core, Qilian Mountains, Laohugou Glacier 12.