

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2021.0001

ZHANG Yulan, KANG Shichang, SHI Guitao, et al. Research progress on nitrogen records from glaciers in the Tibetan Plateau[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2021, 43(1):135-144. [张玉兰, 康世昌, 史贵涛, 等. 青藏高原冰川氮记录研究进展[J]. 冰川冻土, 2021, 43(1):135-144.]

青藏高原冰川氮记录研究进展

张玉兰^{1,2}, 康世昌^{1,2}, 史贵涛^{3,4}, 杜文涛¹

(1. 中国科学院西北生态环境资源研究院冰冻圈科学国家重点实验室, 甘肃兰州 730000; 2. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101; 3. 华东师范大学地理科学学院地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200241; 4. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241)

摘要:近年来,青藏高原冰川持续退缩,显著影响区域气候与生物地球化学循环。作为重要的营养元素,氮在生态系统中的循环备受关注。冰川中含氮化合物的迁移转化是冰冻圈地区氮循环的重要环节。基于青藏高原地区冰川氮记录研究,综述了近年来冰芯氮记录的历史变化,指出不同区域的变化趋势存在差异,认为一定程度上受亚洲地区人类活动排放污染物的影响。通过全面的雪冰氮(总氮以及 NO_3^- 、 NH_4^+ 等)数据收集与分析,阐明了冰川雪冰中可溶无机氮北高南低的整体空间分布特征。利用冰川物质平衡数据,评估了气候变化背景下青藏高原冰川氮的释放量,结果表明:可溶无机氮年均释放量可达 $4\,700\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 以上。基于目前的研究与认识,提出了冰冻圈地区冰川雪冰氮研究的薄弱环节并进行了展望。在未来的研究中特别关注有机氮以及氮同位素的研究,加强冰川氮释放迁移对青藏高原冰冻圈地区氮循环的影响研究。

关键词:冰川; 冰芯; 氮记录; 气候变化; 冰冻圈

中图分类号: P343.6; P467 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2021)01-0135-10

0 引言

氮在自然界中的循环转化过程影响区域乃至全球的环境质量以及气候变化,也是生态系统演化的重要环节^[1-2]。大气氮沉降增加是全球变化的重要特征之一,也是水生生态系统营养物质输入的重要途径^[3-4],因此在IPCC第五次评估报告中非常重视氮与气候变化的关系,且IPCC使用的全球海洋生物地球化学模型更明确的考虑了氮循环的影响^[5]。全球范围内氮循环加速,东亚、美国和欧洲是大气氮沉降的重要地区^[2,6]。对于中国大气氮沉降的研究揭示出,氮沉降总量已由以往的快速增长转型为趋稳状态^[3]。而在偏远地区如青藏高原、阿尔卑斯、阿拉斯加等地区氮的沉降速率较小,远低于经济发达的城市区。氮作为一种重要的营养元素,

冰川区氮素的沉降以及释放可影响区域的生态系统初级生产力、多样性以及结构稳定性等^[7-9],是研究冰冻圈地区氮循环的重要环节。全球陆地生态系统氮限制格局显示,冰冻圈地区主要受氮限制^[10]。目前,关于冰川雪冰中氮的研究,主要包括可溶无机氮(dissolved inorganic nitrogen, DIN,通常指 NO_3^- 和 NH_4^+ 的和)和有机氮(dissolved organic nitrogen, DON)含量特征以及稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$)组成,前者主要包括可溶的 NO_3^- (硝态氮)和 NH_4^+ (铵态氮)等。雪冰中 NO_3^- 是大气中 NO_x ($\text{NO}_x=\text{NO}+\text{NO}_2$)的氧化产物,不同排放源的 NO_x 氮同位素组成存在差异^[11-14],因此可依据 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值辨识 NO_3^- 的主要来源和变化^[12,15-16]。

近几十年来气候快速变暖,全球范围内山地冰川呈显著退缩趋势^[17-20]。冰川消融会释放大量的化

收稿日期: 2020-06-09; 修订日期: 2020-08-24

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察研究项目(2019QZKK0605); 国家自然科学基金项目(41671067; 42071082); 中国科学院“西部之光”项目; 冰冻圈科学国家重点实验室自主课题(SKLCSS-ZZ-2020)资助

作者简介: 张玉兰, 副研究员, 主要从事冰冻圈气候与环境记录研究. E-mail: yulan.zhang@lzb.ac.cn

通信作者: 康世昌, 研究员, 主要从事冰冻圈科学研究. E-mail: shichang.kang@lzb.ac.cn

学组分(包括碳、氮、汞以及持久性有机污染物等)进入下游水体,进而影响生物地球化学循环过程^[7,21-24]。研究发现,格陵兰冰盖氮释放在盛夏最高,其中约有一半的氮源于冰盖表面和冰床的沉积物中的微生物活动^[9]。斯瓦尔巴德地区由于冰川区微生物的同化作用,使得冰川融水中 NO_3^- 和 NH_4^+ 径流产生分别提高了5倍和40倍^[23]。对于发源于山地冰冻圈地区的河流而言,冰川融水是河流氮输入的一个重要来源^[8,23]。

青藏高原发育有大量现代冰川,被誉为“亚洲水塔”,是亚洲数条大江大河(如长江、黄河、雅鲁藏布江、印度河等)的水源地^[19]。目前,青藏高原地区冰川融水每年的释放量约为13 Gt^[20],深刻影响区域水文过程以及下游经济社会的发展^[25]。青藏高原主要河流每年的总氮排放量约为 2.7×10^5 t,大部分氮外流是通过长江上游和黄河上游排放的,分别占河流总外流的29%和17%,主要发生在5—10月,并受气候变化的显著影响^[26]。作为河水的重要补给来源,冰川消融导致的氮的释放量及其影响如何,值得关注。鉴于此,本文拟通过搜集青藏高原地区冰芯以及雪冰氮数据(主要包括 NO_3^- 、 NH_4^+ 、可溶无机氮 DIN、以及可溶有机氮 DON 等),厘清雪冰中氮的变化历史以及空间分布特征,基于冰川分布以及变化数据,初步评估青藏高原冰川氮的释放量,并指出研究不足以及未来的研究方向。

1 冰芯氮的历史记录

南北极以及中高纬度地区的冰芯研究发现,雪冰中 NO_3^- 的来源较为复杂,主要包括平流层 NO_x (主要源于 N_2O 的氧化)和对流层闪电,以及土壤过程、粉尘、人类活动、生物质燃烧和太阳活动等^[16,27-30]。另一方面,雪冰中 NO_3^- 可能会受沉积后效应的影响,初始大气沉积信息可能会被改变^[31-33]。而冰芯中 NH_4^+ 主要来自于植被、土壤、动物、细菌分解、生物质燃烧(森林和草地的大火)以及海洋等以气态 NH_3 形式的生物排放^[34-37]。例如,阿尔卑斯山的 Fiescherhorn 冰芯 1930 年前冰芯中 NO_3^- 浓度保持较为稳定的水平,1965—1981 年间达到最大,而后又下降,与 SO_4^{2-} 的变化一致,均来自人类活动排放的影响,表明该冰芯有效的记录了欧洲地区 NO_x 的排放历史,进一步反映了欧洲中部地区的大气污染历史^[38];而瑞士 Colle Gnifetti 冰芯中高分辨率的 NH_4^+ 记录表明 1880—1980 年间 NH_4^+ 浓度增加了 2 倍,揭

示了 20 世纪以来欧洲 NH_3 排放的显著增加^[39]。

青藏高原南部达索普冰芯 NO_3^- 浓度 20 世纪以来显著增长,平均浓度约为 $89.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,1980s 以来浓度约为 $130 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,较工业革命前($49.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)增加约 2 倍。珠峰地区冰芯 NO_3^- 与 NH_4^+ 浓度在 20 世纪之前变化幅度不大,平均浓度分别约为 34.3 和 $49.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,在 1940s 出现短暂下降,之后呈现缓慢上升趋势,至 1980s 出现峰值,分别约为 91.9 和 $99.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 1)。珠峰地区深受南亚污染物传输的影响^[40],跨越喜马拉雅山的高空环流以及局地山谷风可携带大量污染物传输进入高原内部,冰芯 NO_3^- 与 NH_4^+ 的记录一定程度上反映了南亚地区人类活动的影响,包括农业、放牧、生物质燃烧、交通排放等^[41]。

高原中北部冰川区远离人类工业发达地区,冰芯 NO_3^- 浓度自工业革命以来并无明显增加趋势(古里雅、敦德、普若岗日冰芯)(图 1),表明人类活动对于这一地区冰芯 NO_3^- 浓度影响不大^[30]。研究指出,古里雅冰芯中的 NO_3^- 主要来源于太阳活动、平流层 N_2O 的氧化和陆源气团,并且太阳活动对于该冰芯中 NO_3^- 浓度的变化具有重要影响, NO_3^- 浓度的长期变化趋势与太阳活动呈现正相关关系^[30]。但是,最近在青藏高原羌塘 1 号冰川的研究发现,冰芯 NO_3^- 含量在 1950 年后增加显著,其值从 372(1796—1900 年)增加到 $453 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (1950—2011 年);同期,冰芯中 NO_3^- 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值从 8.7‰ 显著下降到 4.2‰ ,而且 $\delta^{15}\text{N}$ 的年际变幅也从 8.8‰ 下降到 3.9‰ ^[15]。通过模型分析发现 1950 年后亚洲区域农田施肥导致的土壤 NO_x 排放增加是引起青藏高原冰芯硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 显著下降的主要原因,而厄尔尼诺-南方涛动(EI Nino-Southern Oscillation)事件所引起的气溶胶酸度的变化则可能是导致 1950 年前冰芯硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 具有较大年际变化的主要原因。也就是说,在 1950 年前冰芯硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 记录一定程度上反映了厄尔尼诺-南方涛动的信息,而 1950 年后这种气候信息由于人类活动的增强而被掩盖^[15]。该研究进一步说明氮稳定同位素对追溯区域大气氮来源及其循环历史、人类活动排放对大气环境的影响有重要的意义。然而,目前对青藏高原不同区域雪冰中 NO_3^- 稳定同位素的研究还非常有限,限制了我们利用高海拔地区冰芯记录对过去大气氮来源及循环过程的理解。

青藏高原高原西北部的慕士塔格冰芯的 NO_3^- 浓度在 1970s 中期突然出现增长(图 1),在 1990s 末

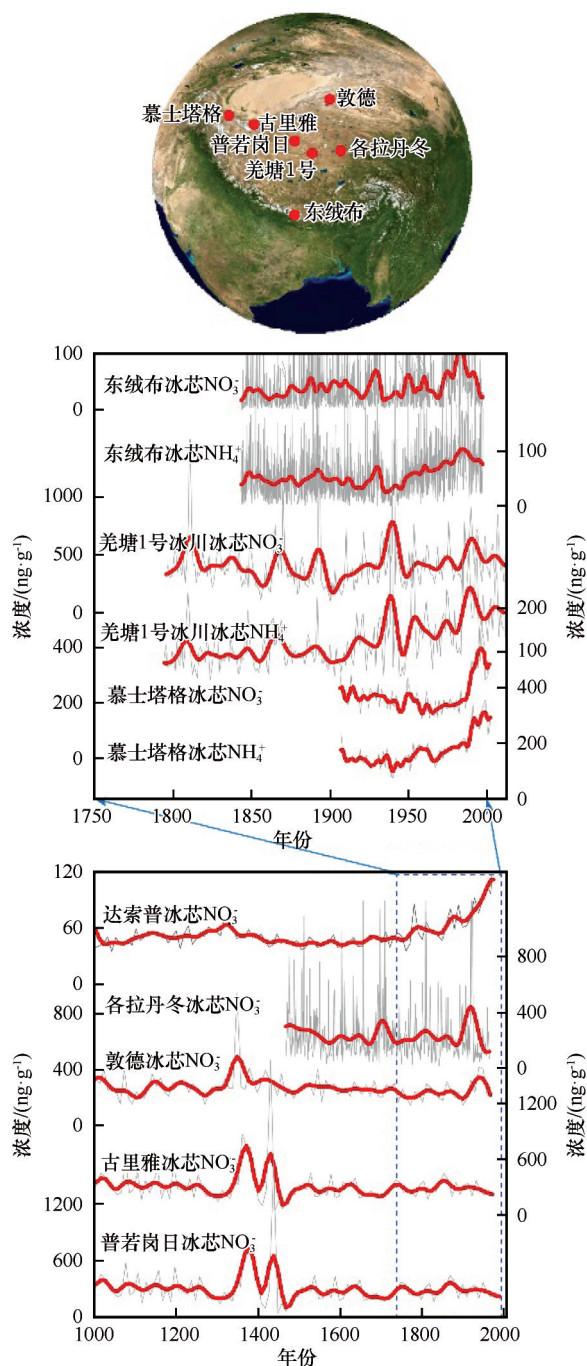


图1 青藏高原冰芯记录的 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度以及硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 历史变化。其中, 古里雅、敦德、普若岗日、珠峰东绒布以及达索普冰芯数据来源于国家青藏高原科学数据中心 (网址 <http://data.tpcd.ac.cn/zh-hans/>); 慕士塔格冰芯数据引自文献[42], 各拉丹冬冰芯数据引自文献[43], 羌塘1号冰川冰芯数据引自文献[15]

Fig. 1 Historical variations of NO_3^- and NH_4^+ concentrations from ice cores retrieved from the Tibetan Plateau. Ice core data for Guliya, Dunde, Puruogangri, East Rongbuk and Dasuopu glaciers were cited from National Tibetan Plateau Data Center (<http://data.tpcd.ac.cn/zh-hans/>); Muztag ice core data from Reference [42]; Gladaindong ice core data from Reference [43]; Qiangtang Glacier No. 1 ice core data from Reference [15]

达到最大, 与该冰芯 SO_4^{2-} 记录并非完全一致, 冰芯中 NO_3^- 浓度的变化与独联体国家的 NO_x 总排放具有相似的变化趋势, 指出 NO_3^- 可能更多来源于交通工具的排放和农业活动的硝酸铵肥料的分解^[38,42]。慕士塔格冰芯 NH_4^+ 年平均浓度在 20 世纪初缓慢下降, 1940s—1960s 期间又逐渐上升, 自 1968 年起呈持续增长趋势。慕士塔格冰芯与东绒布冰芯的 NH_4^+ 浓度在 20 世纪初期至 1940 年均有一定程度的下降, 1940 年后均开始上升, 但达到峰值浓度的时间不同^[41~43] (图 1)。这种不同冰芯中 NH_4^+ 浓度变化的时间差异可能反映了所代表区域的排放源强度和大气环流的差别。1940s 以来, 冰芯 NH_4^+ 浓度的增长, 除因全球变暖导致自然源排放增强外, 可能主要来源于人为排放的增加。人口的快速增长, 促使农业规模扩大以及氮肥的广泛使用。同时, 由于人口增长, 能源消耗 (化石燃料的生产与燃烧、生物燃料燃烧) 增加, 对 NH_3 排放贡献逐年增大^[41,44]。冰芯中 NH_4^+ 与硝酸根离子具有相似的变化趋势, 一方面表明大气中的酸浓度制约着 NH_4^+ 的含量, 另一方面也表明了它们的气态前体物 (NH_3 、 SO_2 、 NO_x) 均与人为排放污染密切相关。慕士塔格冰芯中 NH_4^+ 浓度变化与西风环流途经地区尤其是西欧地区的降水率和可降水量存在一定的负相关关系, 这说明西风携带的远源 NH_x 污染物有一部分在传输途中被降水湿清除^[42]。此外, 随着近几十年青藏高原年平均温度的升高, 植被叶面积指数 (NDVI) 也出现增大趋势, 导致自然生态系统 NH_3 排放增加, 也可能是冰芯中 NH_4^+ (如藏色岗日冰芯) 变化的一个影响因素^[45]。

2 雪冰中氮含量的空间分布

实测研究结果显示, 雪冰中 DIN (这里指 NO_3^- 和 NH_4^+ 中氮含量的和) 整体上呈现从北向南大致降低的趋势 [图 2(a)], 雪冰中 DIN 含量分布在 27~730 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。雪冰中 DIN 高值出现在高原中部以及以北地区, 低值主要出现在高原南部喜马拉雅山 (珠峰东绒布、达索普) 以及高原东南部边缘 (包括贡嘎山) 冰川区。硝态氮 (NO_3^- -N) 和铵态氮 (NH_4^+ -N) 的空间分布特征与 DIN 的大致相同, 体现出北高南低的态势 [图 2(b) 和 2(c)], 低值主要分布在喜马拉雅山以及藏东南, 而距离人类活动区较近的玉龙雪山以及贡嘎山冰川硝态氮含量较高。这说明, 雪冰中 NO_3^- 的含量除受来源影响外, 还受多种气候环

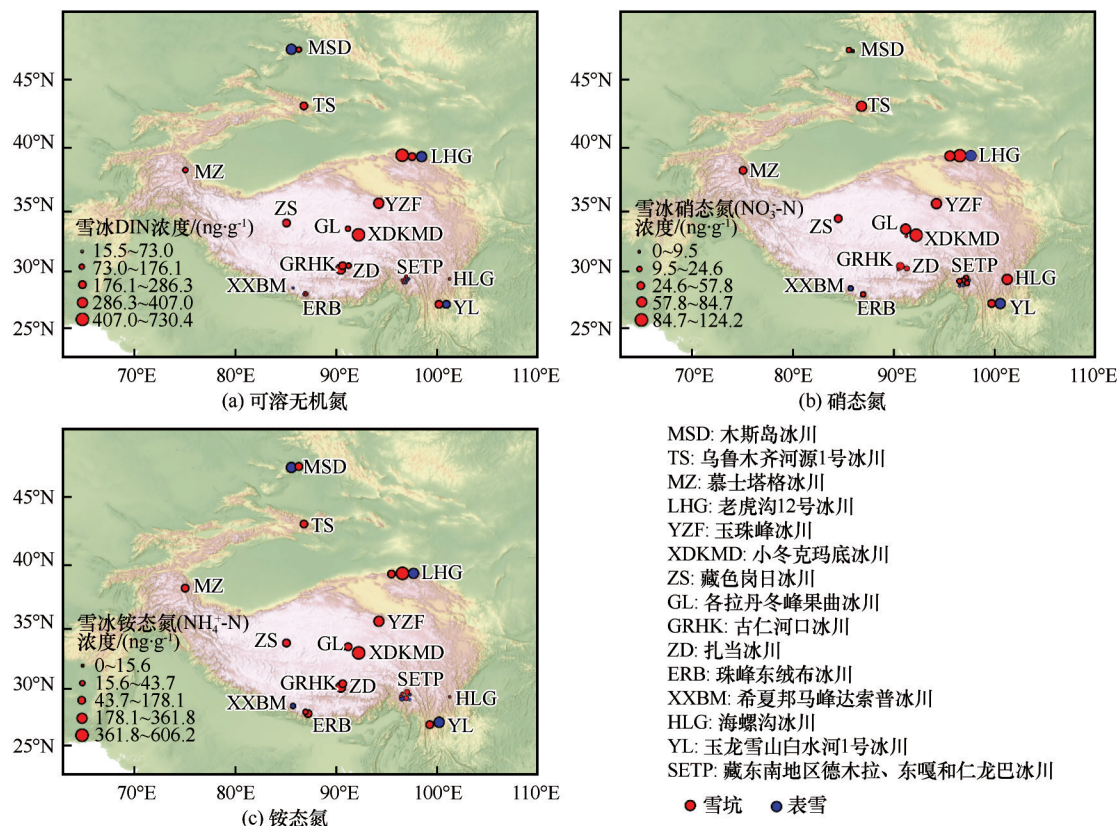


图2 青藏高原以及周边地区冰川雪冰中可溶无机氮(DIN)(a)、硝态氮 NO_3^- -N(b),以及铵态氮 NH_4^+ -N的分布(c) (木斯岛冰川^[46];乌鲁木齐河源1号冰川^[47-48];慕士塔格冰川^[47];老虎沟12号冰川^[47,49];玉珠峰冰川、小冬克玛底冰川和古仁河口冰川^[50];藏色岗日冰川^[45];各拉丹冬果曲冰川^[47,51];扎当冰川^[47];珠峰东绒布冰川^[47,52];希夏邦马峰达索普冰川^[53];海螺沟冰川^[54];玉龙雪山白水河1号冰川^[47,55];藏东南地区冰川^[47,56])

Fig. 2 Spatial distributions of nitrogen concentrations for DIN (a), NO_3^- -N (b), and NH_4^+ -N (c) from glaciers in the Tibetan Plateau and its surroundings (Musidao Glacier^[46]; Urumqi Glacier No. 1^[47,48]; Muztagh Ata Glacier^[47]; Laohugou Glacier No. 12^[47,49]; Yuzhufeng Glacier, Xiaodongkemadi Glacier, and Gurenhekou Glacier^[50]; Zangsegangri Glacier^[45]; Geladandong Guoqu Glacier^[47,51]; Zhadang Glacier^[47]; East Rongbuk Glacier^[47,52]; Dasuopo Glacier^[53]; Hailuoguo Glacier^[54]; Baishui Glacier No. 1 in Yulong Snow Mountain^[47,55]; Glaciers in the southeast Tibet^[47,56])

境要素的影响,包括太阳辐射、大气环流传输、沉积后过程、雪积累率等^[57-59]。此外,全球含氮化合物大气沉降空间分布显示^[60],高海拔冰冻圈地区氮沉降远小于其他地区,青藏高原地区大气氮沉降较大的地区位于高原南部(喜马拉雅山脉一带),高原中部和北部大气氮沉降均较小,这可能是导致雪冰和降水中氮含量整体上小于其他地区降水中氮含量的一个重要影响因素。青藏高原地区含氮化合物大气沉降空间趋势与雪冰中含量的空间趋势总体相反,降水中N含量分布与雪冰N含量也存在差异,进一步表明该地区雪冰氮来源的复杂性,例如粉尘的影响、后沉积过程等不可忽视^[42]。

图2数据还显示,相对于冰川积累区的雪坑记录而言,冰川表层雪中DIN的含量偏低。特别是雪冰消融强烈的藏东南冰川区,表雪中 NO_3^- 以及 NH_4^+

离子因受后沉积过程(光化学过程以及淋溶作用)影响,而发生一系迁移转化。以藏东南冰川为例,冰川积累区雪坑中DIN浓度要比消融区表雪浓度偏高,这说明相对于冰川积累区消融微弱的雪坑而言,积累区表雪中 NO_3^- 以及 NH_4^+ 离子存在淋洗清除,导致其含量偏低,也说明雪冰消融可能导致冰川中氮的大量释放。乌鲁木齐河源1号冰川研究也显示,雪冰界面附近含氮离子的迁移受到气温和融水等因素的综合影响^[48]。而在木斯岛冰川,可能受到冰川周边大量粉尘沉降的影响,使得表雪中的氮含量表雪坑要偏高,且DIN含量随海拔的升高而降低[图3(a)],DIN与陆源粉尘指标 Ca^{2+} 也呈显著正相关[图3(b)],也说明在木斯岛冰川,陆源粉尘来源的氮沉降会在很大程度上影响雪冰氮含量的变化^[61]。这与南极地区雪冰中氮的变化存在明显不

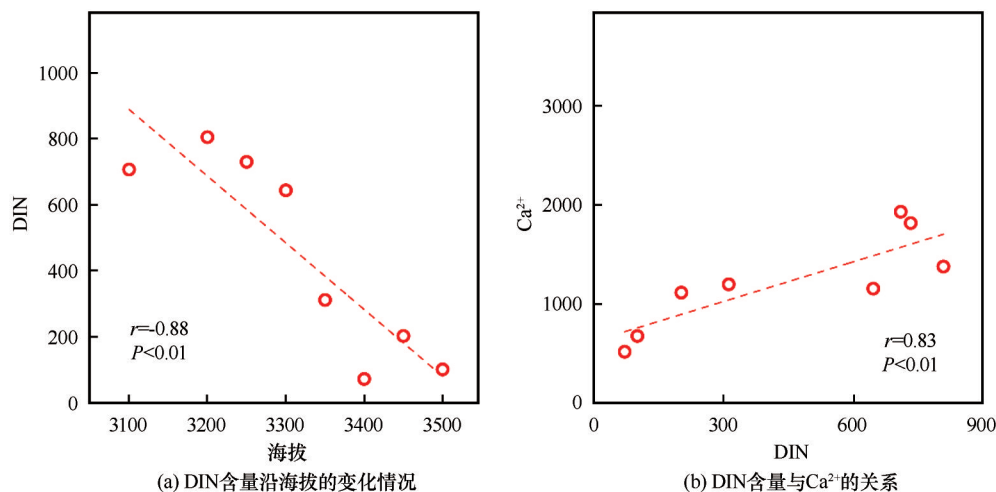


图3 木斯岛冰川表雪中DIN含量($ng \cdot g^{-1}$)沿海拔(m a. s. l.)的变化关系以及与 Ca^{2+} ($ng \cdot g^{-1}$)的关系(数据引自文献[46])

Fig. 3 Correlations among the glacial DIN concentrations ($ng \cdot g^{-1}$), elevations (m a. s. l.) and Ca^{2+} ($ng \cdot g^{-1}$) from surface snow of Muz Taw glacier (Data cited from Reference [46])

同, 南极地区氮主要受对流层输送及极地平流层输入的影响, 陆源粉尘对雪冰中氮的贡献微弱, 而南极冰盖不同区域雪冰 NO_3^- 含量与沉积后过程存在密切关系^[16]。对南极地区雪冰 NO_3^- 的研究指出, 年降雪量较大时 NO_3^- 沉积后过程可能较弱^[59]。而目前, 在青藏高原地区对于 NO_3^- 沉积后过程的研究尚不完善。

此外, 冰川雪冰采样时间也会显著影响雪冰化学组成分布。以珠峰东绒布冰川为例, 2009年5月采集的雪坑样品中DIN浓度可达 $151 ng \cdot g^{-1}$, 显著高于1998年8—9月的雪冰样品 ($38.9 ng \cdot g^{-1}$), 特别是 NO_3^- 的含量相差一个数量级。对雪坑而言, 其淋溶作用微弱, 可以反映雪冰化学的季节变化规律, 比如在高原东南部(如玉龙雪山), 冰川雪坑化学离子整体上表现出季风期呈低值、非季风期呈高值的特征; 而高原西北部(如慕士塔格冰川), 雪坑化学离子整体上在夏季略呈高值^[47]。这种差异也说明, 采样时间的不同可能会导致雪冰N含量空间分布的变化。

Neff等^[62]指出, 大气有机氮的来源、沉降也是生态系统氮循环的一个重要方面。目前, 对于青藏高原雪冰DON的报道仍比较局限, 萨吾尔山木斯岛冰川雪坑和表层雪DON的浓度约为 178 和 $254 ng \cdot g^{-1}$, 与DIN的含量水平大致相当^[46]。而在青藏高原其他冰川未见相关报道, DON的研究亟待进一步加强。

3 青藏高原冰川氮释放及潜在影响

目前, 青藏高原冰川普遍处于退缩状态^[19-20]。

IPCC海洋与冰冻圈特别报告指出, 青藏高原及周边地区冰川物质亏损约为 $190 kg \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$ ^[17]。基于青藏高原典型地区冰川面积、冰川物质平衡、以及雪冰DIN的平均浓度数据, 计算了冰川消融导致的DIN的释放量。其中, 青藏高原冰川雪冰中DIN的算数平均浓度为 $217 ng N \cdot g^{-1}$, 利用整体上青藏高原冰川物质平衡值(约为 $190 kg \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$), 计算发现青藏高原冰川DIN的年均释放量可达 $4700 t \cdot a^{-1}$ 以上(表1)。特别是, 由于冰川面积较大, 冰川消融强烈, 喜马拉雅以及念青唐古拉山地区冰川的N释放量较大。而在高原北部的祁连山冰川区, 由于雪冰中DIN的平均含量水平较高, 雪冰DIN的产量可高达 $403 kg \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$, 但是年均DIN的冰川消融释放量与喜马拉雅山冰川相比则较小。阿尔卑斯冰川区硝态氮以及DON的产量约为 220 和 $210 kg \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$ ^[22]。格陵兰冰盖总可溶氮(total dissolved nitrogen, TDN)产量为 $236 kg N \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$, 该数据约为北极河流年均TDN产量的2倍^[9]。平均而言, 青藏高原冰川N的产量偏低, 这可能是由于该地区大气N的沉降量小有关。但是目前, 对于该结果的评估存在很大的不确定性。首先, 青藏高原冰川DIN的含量水平采用的是平均值, 而不同季节雪冰DIN的含量变化如何, 也会对结果产生显著差异。其次, 由于缺乏DON的数据, 尚无法估算冰川总氮的释放量。

通常, 冰川补给为主的河流或者湖泊的N含量较高, 冰川释放的大量N进入水生生态系统可能会改变其水生链(Aquatic chain), 并可能增加初级生

表1 青藏高原典型冰川区无机氮(DIN)释放量以及产量评估表
Table 1 Estimation of DIN export from glaciers in the Tibetan Plateau

区域	冰川面积/km ²	冰川消融量(物质平衡)/ (mm·a ⁻¹)	DIN浓度/(ng N·g ⁻¹)	DIN释放量/(t N·a ⁻¹)	DIN产量/ (kg N·km ⁻² ·a ⁻¹)
祁连山	1 931	900(-483)	448	779±418	403
唐古拉山	2 213	700(-302)	282	436±188	197
念青唐古拉山	9 120	900(-530)	243	1 995±1 175	219
横断山	1 579	2 000(-1 463)	28.0	88.9±65	56.3
喜马拉雅山	33 050	900(-430)	85.3	2 537±1 212	76.8
青藏高原及周边地区整体	冰川物质亏损:190 kg·km ⁻² ·a ⁻¹ (*); 冰川总面积:约114 151 km ²		217±167	4 706±3 622	41.2±31.7

注:冰川面积数据引自文献 [19, 64-65];冰川物质平衡数据引自文献 [19];*引自IPCC海洋与冰冻圈特别报告 [17]。

产力^[9,63]。例如,在美国落基山高海拔地区,冰川补给的湖泊生态系统主要受限于磷,也就是说冰川融水中的水生营养物质的大量输入可以向湖泊湖水下层传播,改变营养物限制模式和藻类群落,从而在整个景观中形成异质模式^[63]。在阿拉斯加中部以及安第斯山中部冰川区也发现,磷对于植物和微生物光合产物演替速率的作用大于N^[66]。最近的模式研究发现,由于高海拔高纬度对气温以及陆地生态系统的影响,冰冻圈地区生态系统受N的限制相对于磷更为明显^[10]。北极斯瓦尔巴德冰川区的研究发现,大气中活性氮的间歇性输入可直接影响北极高集水区的生物地球化学循环^[23]。青藏高原河流氮的产量约为202 kg N·km⁻²·a⁻¹^[26],比由于冰川消融导致的融水径流DIN的产量偏高。这种情况下,N释放增多对青藏高原区域生态系统演替等的潜在影响如何,尚亟待深入研究。

4 研究展望

虽然在青藏高原已经开展大量关于冰川氮的研究,但目前对于硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 以及有机氮仍缺乏系统认识,使得我们对于冰川氮循环以及环境效应的认识具有很大不足。针对目前研究现状以及存在的问题,提出以下展望:

(1) 加强青藏高原以及周边地区冰川有机氮的研究

在青藏高原地区,雪冰有机氮的研究仍比较缺乏,冰川有机氮的研究可以为我们准确评估冰川氮释放提供基础。与无机氮相比,有机氮的化学组分复杂。目前,大气气溶胶有机氮的研究主要利用湿氧化法(WCO)、紫外光氧化法(UV)或者高温催化氧化法(HTCO),但量化效果并不理想。对于雪冰有机氮分析方法的改进也是首要解决的问题。有

机氮可分为还原态氮、氧化态氮,以及含氮生物颗粒等,有机氮不同成分的解析及其环境意义研究亟待加强。

(2) 开展更广泛的长时间序列冰芯氮同位素的研究

目前关于青藏高原冰芯中氮来源的研究多基于含量变化的定性分析,缺乏更有力证据的支持。近年来随着痕量硝酸盐稳定同位素分析技术的发展,冰芯 NH_4^+ 、 NO_3^- 氮氧稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$; $\Delta^{17}\text{O} \approx \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$)分析已经实现,利用稳定同位素手段可从来源辨识、大气氧化过程(NO_3^- 经不同途径氧化生成 NO_3^-)及传输过程及相态转换(气相 HNO_3 和颗粒相 NO_3^- 转化)等方面深入揭示人为活动对青藏高原雪冰氮负荷的影响及其机制。目前,虽然已对羌塘1号冰川冰芯硝酸盐氮同位素进行了研究,但由于青藏高原雪中硝酸根含量和来源可能存在显著的空间差异,单点的研究结果可能难以概括不同区域的变化特征。此外,平流层 NO_3^- 输送也可能是青藏高原高海拔冰川(如珠峰地区)氮的一个来源,但目前对平流层中 NO_3^- 的稳定同位素组成认识基本为空白,因此需加强平流层输入 NO_3^- 的观测研究,结合化学模型模拟,可有助于进一步认识青藏高原地区氮循环和雪冰氮沉降的演变特征。

(3) 加强冰川氮释放迁移对青藏高原冰冻圈地区氮循环的影响研究

在全球变化背景下,冰冻圈地区流域尺度氮循环研究引起广泛关注,特别是冰冻圈地区氮沉降的变化对于区域生态系统产生显著影响(图4)。冰川消融在一定程度上改变流域的水文过程,特别是在冻土广泛分布的青藏高原地区,冰川、积雪与冻土退化的协同作用影响河流氮的输出,这对青藏高原

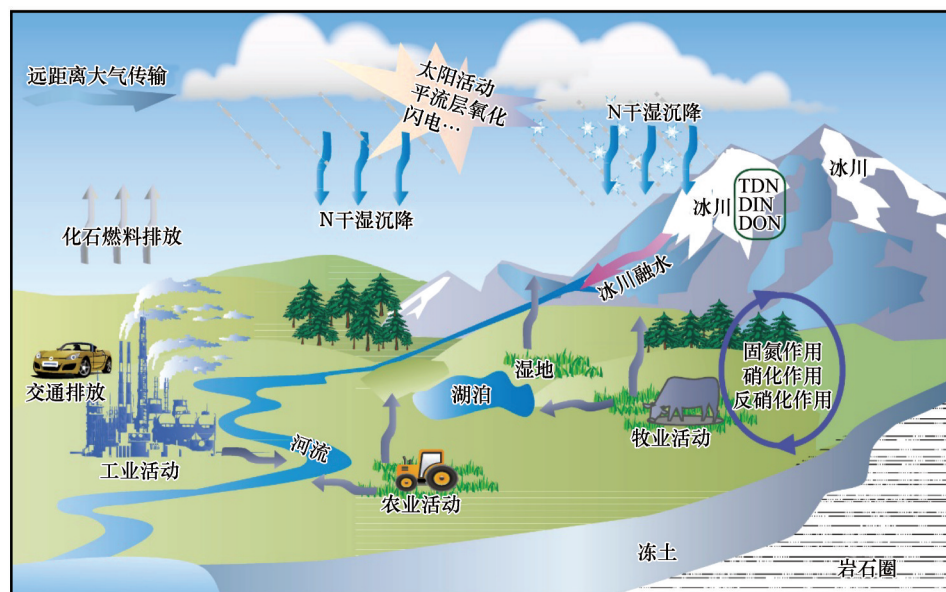


图4 冰川参与和影响下的青藏高原地表N循环示意图

Fig. 4 A sketch map of N cycling on the land surface of the Tibetan Plateau under the influence of glaciers

江河源区的氮平衡和生态系统产生潜在影响。目前,对于青藏高原冰冻圈地区氮的迁移转化规律、驱动机制以及潜在来源与影响等方面的系统认识,特别是与碳耦合作用下的氮循环过程是未来需要重点关注的研究方向。

参考文献(References):

- [1] Gao Zhengmin, Zhang Fuzhu. Research progress and perspectives on nitrogen cycle and pollution in the environment[J]. Environmental Science Series, 1982, 4(4): 7-12. [高拯民, 张福珠. 环境中氮循环与氮污染研究现状与展望[J]. 环境科学丛刊, 1982, 4(4): 7-12.]
- [2] Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle[J]. Science, 2010, 330(6001): 192-196.
- [3] Yu Guirui, Jia Yanlong, He Nianpeng, et al. Stabilization of atmospheric nitrogen deposition in China over the past decade[J]. Nature Geoscience, 2019, 12(6): 424-429.
- [4] Zhou Nianqing, Zhao Shan, Shen Xinping. Research progress on nitrogen cycle in succession zone of natural wetland[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(18): 1688-1699. [周念清, 赵珊, 沈新平. 天然湿地演替带氮循环研究进展[J]. 科学通报, 2014, 59(18): 1688-1699.]
- [5] IPCC. Climate Change 2014: Mitigation of climate change. contribution of working group iii to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[R]//Edenhofer O, Pichs-Madruga R, Sokona Y, et al. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2014.
- [6] Jia Yanlong, Yu Guirui, Gao Yanni, et al. Global inorganic nitrogen dry deposition inferred from ground- and space-based measurements[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 19810.
- [7] Brighenti S, Tolotti M, Bruno M C, et al. Ecosystem shifts in Alpine streams under glacier retreat and rock glacier thaw: A review[J]. Science of the Total Environment, 2019, 675: 542-559.
- [8] Milner A M, Khamis K, Battin T J, et al. Glacier shrinkage driving global changes in downstream systems[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(37): 9770-9778.
- [9] Wadham J L, Hawkings J, Telling, et al. Sources, cycling and export of nitrogen on the Greenland Ice Sheet[J]. Biogeosciences, 2016, 13(22): 6339-6352.
- [10] Du Enzai, Terrer C, Pellegrini A F A, et al. Global patterns of terrestrial nitrogen and phosphorus limitation[J]. Nature Geoscience, 2020, 13(3): 221-226.
- [11] Fibiger D L, Hastings M G. First measurements of the nitrogen isotopic composition of NO_x from biomass burning[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50: 11569-11574.
- [12] Hastings M G, Casciotti K L, Elliott E M. Stable isotopes as tracers of anthropogenic nitrogen sources, deposition, and impacts[J]. Elements, 2013, 9: 339-344.
- [13] Miller D J, Chai J, Guo F, et al. Isotopic composition of in situ soil NO_x emissions in manure-fertilized cropland[J]. Geophysical Research Letters, 2018, 45: 12058-12066.
- [14] Yu Zhongjie, Elliott E M. Novel method for nitrogen isotopic analysis of soil-emitted nitric oxide[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51: 6268-6278.
- [15] Li Zhenjie, Hastings M G, Walters W W, et al. Isotopic evidence that recent agriculture overprints climate variability in nitrogen deposition to the Tibetan Plateau[J]. Environment International, 2020, 138: 12.
- [16] Shi Guitao, Qin Rui, Ma Hongmei, et al. A review of the stable isotopic composition of nitrate in Antarctic snow and ice[J]. Chinese Journal of Polar Research, 2019, 31(2): 117-127. [史贵涛, 秦瑞, 马红梅, 等. 南极雪冰中硝酸根稳定同位素研究进展[J]. 极地研究, 2019, 31(2): 117-127.]
- [17] Hock R, Rasul G. Chapter 2: High Mountain Ares. In IPCC 2019: IPCC special report on the ocean and cryosphere in a changing climate[R]//Pörtner H O, Roberts D C, Masson-Delmotte V, et al. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2019
- [18] Huss M, Hock R. Global-scale hydrological response to future

- glacier mass loss [J]. *Nature Climate Change*, 2018, 8(2): 135-140.
- [19] Yao Tandong, Thompson L, Yang Wei, et al. Different glacier status with atmospheric circulations in Tibetan Plateau and surroundings [J]. *Nature Climate Change*, 2012, 2(9): 663-667.
- [20] Zemp M, Huss M, Thibert E, et al. Global glacier mass changes and their contributions to sea-level rise from 1961 to 2016 [J]. *Nature*, 2019, 568: 382-386.
- [21] Chen Mengke, Wang Chuanfei, Wang Xiaoping, et al. Release of Perfluoroalkyl substances from melting glacier of the Tibetan Plateau: insights into the impact of global warming on the cycling of emerging pollutants [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2019, 124(13): 7442-7456.
- [22] Colombo N, Bocchiola D, Martin M, et al. High export of nitrogen and dissolved organic carbon from an Alpine glacier (Indren Glacier, NW Italian Alps) [J]. *Aquatic Sciences*, 2019, 81(4): 13.
- [23] Hodson A, Roberts T J, Engvall A C, et al. Glacier ecosystem response to episodic nitrogen enrichment in Svalbard, European High Arctic [J]. *Biogeochemistry*, 2010, 98(1/2/3): 171-184.
- [24] Zhang Qianggong, Huang Jie, Wang Feiyue, et al. Mercury distribution and deposition in glacier snow over western China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(10): 5404-5413.
- [25] Immerzeel W W, Lutz A F, Andrade M, et al. Importance and vulnerability of the world's water towers [J]. *Nature*, 2020, 577(7790): 364-369.
- [26] Tong Yindong, Chen Long, Chi Jie, et al. Riverine nitrogen loss in the Tibetan Plateau and potential impacts of climate change [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 553: 276-284.
- [27] Mayewski P A, Lyons W B, Spencer M J, et al. An ice core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate [J]. *Nature*, 1990, 346: 554-556.
- [28] Thompson L G, Yao Tandong, Davis M E, et al. Tropical climate instability: the last glacial cycle from a Qinghai-Tibetan ice core [J]. *Science*, 1997, 276(5320): 1821-1825.
- [29] Wang Ninglian, Thompson L G, Dai C J. Characteristics of Maunder minimum solar activity recorded in Guliya ice core in the Tibetan Plateau [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(16): 1697-1704. [王宁练, Thompson Lonnie G, Dai Cole J. 青藏高原古里雅冰芯记录所揭示的Maunder极小期太阳活动特征 [J]. *科学通报*, 2000, 45(16): 1697-1704.]
- [30] Wang Ninglian, Yao Tandong, Thompson L G. NO_3^- concentrations and solar activity recorded from the Guliya ice core in the Tibetan Plateau [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(3): 309-312. [王宁练, 姚檀栋, Thompson L G. 青藏高原古里雅冰芯中 NO_3^- 浓度与太阳活动 [J]. *科学通报*, 1998, 43(3): 309-312.]
- [31] Shi Guitao, Buffen A M, Ma Hongmei, et al. Distinguishing summertime atmospheric production of nitrate across the East Antarctic Ice Sheet [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2018, 231: 1-14.
- [32] Wolff E W. Nitrate in polar ice [M]//Delmas R J. *Ice core studies of global biogeochemical cycles*. New York: Springer, 1995: 195-224.
- [33] Zhao Zhongping, Li Zhongqin, Edwards Ross, et al. Atmosphere-to-snow-to-firm transfer of NO_3^- on Urumqi Glacier No. 1, eastern Tien Shan, China [J]. *Annals of Glaciology*, 2006, 43: 239-244.
- [34] Kaufmann P, Fundel F, Fischer H, et al. Ammonium and non-sea salt sulfate in the EPICA ice cores as indicator of biological activity in the Southern Ocean [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29: 313-323.
- [35] Meeker L D, Mayewski P A, Twickler M S, et al. A 110 000-year history of change in continental biogenic emissions and related atmospheric circulation inferred from the Greenland Ice Sheet Project Ice Core [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102(12): 26489-26504.
- [36] Pasteris D R, McConnell J R, Das S B, et al. Seasonally resolved ice core records from West Antarctica indicate a sea ice source of sea-salt aerosol and a biomass burning source of ammonium [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2014, 119: 9168-9182.
- [37] Savarino J, Legrand M. High northern latitude forest fires and vegetation emissions over the last millennium inferred from the chemistry of a central Greenland ice core [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(7): 8267-8280.
- [38] Schwikowski M, Brüttsch S, Gäggeler H W, et al. A high-resolution air chemistry record from an alpine ice core: Fiescherhorn glacier, Swiss Alps [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(11): 13709-13719.
- [39] Döschner A, Gäggeler H W, Schotterer U. A historical record of ammonium concentrations from a glacier in the Alps [J]. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23(20): 2741-2744.
- [40] Kang Shichang, Zhang Qianggong, Qian Yun, et al. Linking atmospheric pollution to cryospheric change in the Third Pole region: current progress and future prospects [J]. *National Science Review*, 2019, 6(4): 796-809.
- [41] Kang Shichang, Mayewski P A, Qin Dahe, et al. Twentieth century increase of atmospheric ammonia recorded in Mount Everest ice core [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002, 107(20): 10.
- [42] Zhao Huabiao, Xu Baiqing, Yao Tandong, et al. Records of sulfate and nitrate in an ice core from Mount Muztagata, central Asia [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2011, 116: 10.
- [43] Zhang Yulan, Kang Shichang, Zhang Qianggong, et al. A 500 year atmospheric dust deposition retrieved from a Mt. Geladaindong ice core in the central Tibetan Plateau [J]. *Atmospheric Research*, 2015, 166: 1-9.
- [44] Olivier S, Blaser C, Brutsch S, et al. Temporal variations of mineral dust, biogenic tracers, and anthropogenic species during the past two centuries from Belukha ice core, Siberian Altai [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2006, 111(5): 13.
- [45] Zou Xiang, Hou Shugui, Zhang Wangbin, et al. An increase of ammonia emissions from terrestrial ecosystems on the Tibetan Plateau since 1980 deduced from ice core record [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114314.
- [46] Gao Tanguang, Kang Shichang, Zhang Yulan, et al. Characterization, sources and transport of dissolved organic carbon and nitrogen from a glacier in the Central Asia [J]. *The Science of the total environment*, 2020, 725: 138346.
- [47] Zhang Yulan, Kang Shichang, Zhang Qianggong, et al. Chemical records in snow pits from high altitude glaciers in the Tibetan Plateau and its surroundings [J]. *Plos One*, 2016, 11(5): 0155232.
- [48] Wang Shengjie, Zhang Mingjun, Wang Feiteng, et al. Observed nitrogen-containing ion transportation at the firn-ice interface of the Urumqi Glacier No. 1 in the Tianshan Mountains

- [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2011, 32(6): 699-706. [王圣杰, 张明军, 王飞腾, 等. 乌鲁木齐河源1号冰川雪-冰界面含氮离子迁移研究[J]. *地球学报*, 2011, 32(6): 699-706.]
- [49] Dong Zhiwen, Ren Jiawen, Qin Dahe, et al. Chemistry characteristics and environmental significance of snow deposited on the Laohugou glacier No. 12, Qilian Mountains[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2013, 35(2): 327-335. [董志文, 任贾文, 秦大河, 等. 祁连山老虎沟12号冰川积雪化学特征及环境意义[J]. *冰川冻土*, 2013, 35(2): 327-335.]
- [50] Wu Xiaobo, Li Quanlian, Wang Ninglian, et al. Regional characteristics of ion concentration in glacier snow pits over the Tibetan Plateau and source analysis [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4): 971-975. [武小波, 李全莲, 王宁练, 等. 青藏高原冰川雪坑中离子浓度的区域特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2011, 32(4): 971-975.]
- [51] Hu Zhaofu, Kang Shichang, He Xiaobo, et al. Carbonaceous matter in glacier at the headwaters of the Yangtze river: concentration, sources and fractionation during the melting processes [J]. *Journal of Environmental Science*, 2020, 87(1): 389-397.
- [52] Kang Shichang, Mayewski P A, Qin Dahe, et al. Seasonal differences in snow chemistry from the vicinity of Mt. Everest, central Himalayas [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 2819-2829.
- [53] Kang Shichang, Qin Dahe, Yao Tandong, et al. A study on precipitation chemistry in the late summer in the northern slope of Mt. Xixiabangma [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5), 574-581. [康世昌, 秦大河, 姚檀栋, 等. 希夏邦玛峰被迫地区夏末降水化学特征探讨[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(5), 574-581.]
- [54] Li Zongxing, He Yuanqing, Pang Hongxi, et al. Sources of major anions and cations of snow packs in the typical monsoonal temperate glacial region of China [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(9): 992-1001. [李宗省, 何元庆, 庞洪喜, 等. 我国典型季风海洋性冰川区雪坑中主要阴、阳离子的来源[J]. *地理学报*, 2007, 62(9): 992-1001.]
- [55] Niu Hewen, He Yuanqing, Kang Shichang, et al. Chemical compositions of snow from Mt. Yulong, southeastern Tibetan Plateau [J]. *Journal of Earth System Science*, 2016, 125(2): 403-416.
- [56] Zhang Yulan, Kang Shichang, Li Gang, et al. Dissolved organic carbon in glaciers of the southeastern Tibetan Plateau: insights into concentrations and possible sources [J]. *Plos One*, 2018, 13(10): 0205414.
- [57] 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 Urumqi 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.]
- [58] Frey M M, Savarino J, Morin S, et al. Photolysis imprint in the nitrate stable isotope signal in snow and atmosphere of East Antarctica and implications for reactive nitrogen cycling [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(22): 8681-8696.
- [59] Shi Guitao, Hastings M G, Yu J, et al. Nitrate deposition and preservation in the snowpack along a traverse from coast to the ice sheet summit (Dome A) in East Antarctica [J]. *The Cryosphere*, 2018, 12: 1177-1194.
- [60] Chang Yunhua, Liu Xuejun, Li Kaihui, et al. Research progress in atmospheric nitrogen deposition [J]. *Arid Zone Research*, 2012, 29(6): 972-979. [常运华, 刘学军, 李凯辉, 等. 大气氮沉降研究进展[J]. *干旱区研究*, 2012, 29(6): 972-979.]
- [61] Wang Shengjie, Zhang Mingjun, Wang Feiteng, et al. A review of the concentration records of nitrate in snow and ice [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2010, 32(6): 1162-1169. [王圣杰, 张明军, 王飞腾, 等. 雪中 NO_3^- 浓度记录的研究进展[J]. *冰川冻土*, 2010, 32(6): 1162-1169.]
- [62] Neff J C, Holland E A, Dentener F J, et al. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? [J] *Biogeochemistry*, 2002, 57(1): 99-136.
- [63] Warner K A, Saros J E, Simon K S. Nitrogen subsidies in glacial meltwater: Implications for high elevation aquatic chains [J]. *Water Resources Research*, 2017, 53(11): 9791-9806.
- [64] Farinotti D, Longuevergne L, Moholdt G, et al. Substantial glacier mass loss in the Tien Shan over the past 50 years [J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(9): 716-722.
- [65] Guo Wanqin, Liu Shiyin, Xu Junli, et al. The second Chinese glacier inventory: data, methods and results [J]. *Journal of Glaciology*, 2015, 61(226): 357-372.
- [66] Darcy J L, Schmidt S K, Knelman J E, et al. Phosphorus, not nitrogen, limits plants and microbial primary producers following glacial retreat [J]. *Science Advances*, 2018, 4: 0942.

Research progress on nitrogen records from glaciers in the Tibetan Plateau

ZHANG Yulan^{1,2}, KANG Shichang^{1,2}, SHI Guitao^{3,4}, DU Wentao¹

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. CAS Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. Key Laboratory of Geographic Information Science (Ministry of Education), School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 4. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: The glaciers in the Tibetan Plateau has been experiencing rapid retreat during recent decades, which may significantly influence the regional climate change and biogeochemical cycles. As an important nutrient matter, the role of nitrogen in the ecosystems has caused many attentions. The migration and transformation of nitrogen components from glaciers are the important linkage of nitrogen cycle in cryospheric regions. Based on the glacier nitrogen (including total dissolved nitrogen, NO_3^- , NH_4^+) studies in the Tibetan Plateau, this paper synthesized the different trends of historical nitrogen variations from ice cores in different regions, which indicated the potential impact of anthropogenic emissions from Asia. We also illustrated the spatial distribution features of dissolved inorganic nitrogen from glaciers, which showed high level in the northern Tibetan Plateau, and vice versa. Based on the collected data of glacier mass balance, we estimated the export of nitrogen from Tibetan glaciers under climate change. The results revealed that the annual average dissolved inorganic nitrogen can reach to about $4\,700\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$. Upon to the present studies and understandings, we also provided the perspectives on further research on glacial nitrogen. In future, studies on the dissolved organic nitrogen and nitrogen isotopes should be strengthened. The transport and transform of nitrogen from the glacier melt and their impact on the nitrogen cycle in the cryospheric regions of the Tibetan Plateau should also be focused.

Key words: glacier; ice core; nitrogen records; climate change; cryosphere

(责任编辑: 张强弓; 编辑: 周成林, 庞瑜)