

西南喀斯特农村降水化学研究：以贵州普定为例

吴起鑫^{1,2}, 韩贵琳^{1*}, 陶发祥¹, 唐杨^{1,2}

(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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:对我国西南喀斯特地区农村(普定)2008 年的降水样品化学组成研究表明, 该区降水 pH 值在 4.6 ~ 7.1 之间, 加权平均值为 5.7. Ca^{2+} 是主要的阳离子, 雨量加权平均浓度为 $303.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 占阳离子总数的 34% ~ 88%; SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要的阴离子, 雨量加权平均浓度分别为 $281.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $69.9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 两者占阴离子总量的 63% ~ 93%. 对主要离子相关性以及相对酸度(FA)和中和因子(NF)以及离子相关性研究表明, 导致降水 pH 值偏高的原因是大量碱性离子输入的中和效应. 对主要离子来源分析表明, Ca^{2+} 主要为陆源输入, 如岩石/土壤风化, 人为活动等; NH_4^+ 、 K^+ 主要是土壤和人为活动的输入; 而 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 则主要来源于人为活动的输入.

关键词:喀斯特; 农村地区; 降水; 水化学; 来源分析; 贵州

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)01-0026-07

Chemical Characterization of Rainwater in a Karst Rural Site: A Case Study of Puding, China

WU Qi-xin^{1,2}, HAN Gui-lin¹, TAO Fa-xiang¹, TANG Yang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Rainwater samples of a karst rural site in Puding County, Guizhou Province, China over a period of one year (2008) were collected and the major ion concentrations were measured. The pH of samples varied from 4.6 to 7.1 and volume-weighted mean was 5.7. Ca^{2+} was the dominant cation in rainwater and volume-weighted mean was $303.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. It accounted for 34% - 88% of the total cations in the studied rainwater samples. SO_4^{2-} and NO_3^- were the main anions, and their volume-weighted mean were $281.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ and $69.9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The sum of SO_4^{2-} and NO_3^- accounted for 63% - 93% of the total anions in the studied rainwater samples. Investigations of fractional acidity (FA), neutralization factors (NF), and correlation coefficients among ionic constituents indicated that high pH values were controlled by the neutralization caused by the alkaline materials but not by the absence of acidic materials. Studies of the origins of major ions showed that Ca^{2+} was from the terrestrial source, e. g. crustal dust and human activities, and NH_4^+ and K^+ were from the soils and human activities, while SO_4^{2-} and NO_3^- were mainly originated from anthropogenic sources.

Key words: karst; rural area; precipitation; chemical composition; source; Guizhou Province

随着中国经济的迅速增长, 对能源的需求也不断增加, 同时也带来了严重的空气污染问题^[1]. 从 20 世纪 70 年代起, 我国大面积的酸性降水就引起了广泛的关注, 中国已经成为继欧洲、北美之后第三大酸雨区^[2-4].

西南喀斯特地区面积约 50 余万 km^2 , 在全球三大喀斯特集中分布区中为连片裸露碳酸盐岩面积最大地区, 同时又是我国 4 个主要酸雨沉降区之一, 生态非常脆弱. 西南地区酸雨是我国研究较早的地区, 从 20 世纪 70 年代起, 就有学者对西南地区的降水进行了研究^[5,6], 探讨了酸雨的形成及酸性物质来源. 此后又有不少学者进行了进一步的研究. Han 等^[7,8]结合离子化学和同位素技术对贵阳降水主要离子来源进行了探讨. 文献[9 ~ 11]对该地区降水过程变化特征和季节变化特征进行分析. 目前, 对

西南地区降水的研究主要集中在城市地区^[12,13]以及部分偏远山区^[8,14], 相对缺乏农村地区酸雨的化学组成研究^[15],

本研究通过对贵州农村普定 1 a 降水的酸度和化学成分进行分析, 揭示喀斯特农村地区降水化学特征, 探讨降水中溶质的主要来源及其控制因素.

1 研究区域与方法

普定县位于贵州省中部偏西, 属安顺市(图 1), 处于云贵高原东侧斜坡地带, 北部为绵延云贵两省

收稿日期: 2010-02-18; 修订日期: 2010-07-08
基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403206); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-306); 国家自然科学基金项目(40973088)
作者简介: 吴起鑫(1984 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: wuqixin@mails.gyg.ac.cn
* 通讯联系人, E-mail: hanguilin@vip.skleg.cn

的乌蒙山脉南缘,南部属横亘贵州中部的苗岭山脉西端山群,海拔在1 042 ~ 1 846 m 之间,属于华南台块的一部分,地层出露以二叠系,三叠系为主.全县岩溶发育强烈,岩溶面积占全县总面积的 84.27%.普定县属北亚热带季风湿润气候区,年平均气温 15.1℃,年平均降水1 400 mm.

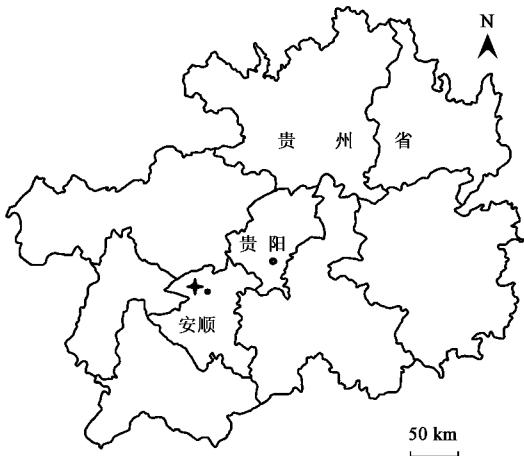


图 1 采样点位置示意
Fig. 1 Map showing the sampling station

采样点位于普定县赵家田村(26°16.150'N, 105°46.896'E, 1 365 m),周围全部是农田,主要农作物有玉米、水稻、小麦、马铃薯、油菜等.从 2008 年 1 ~ 12 月,共收集 24 个水样,每次下雨前将预处理过的聚乙烯桶置于房顶进行收集,雨停后,立即现场测试 pH 值、电导率等基本物理参数.采集的降水用 0.45 μm Millipore 醋酸纤维滤膜过滤,然后用预先处理过的聚乙烯瓶分装.用于分析阳离子的样品加入适量亚沸蒸馏纯硝酸使其 pH < 2.所有样品置于 4℃ 冰箱冷藏保存,并尽快分析.降水阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)用离子色谱(Dionex ICS-90,美国 Dionex 公司)分析,阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)用原子吸收(PE-5100-PC,美国 PE 公司)分析,NH₄⁺用纳氏试剂分光光度法测定.

为保证分析数据质量,现场仪器每次测试前用标准溶液校正,实验室分析项目用国家标准物质进行校正.根据自然水体为电中性原理,常用阴阳离子电荷平衡来评价样品数据的可靠性^[16],此次采集的 24 个水样基本达到电荷平衡,阴阳离子线性相关见图 2.阴离子电荷数(TZ⁻ = F⁻ + Cl⁻ + NO₃⁻ + 2 SO₄²⁻)略低于阳离子电荷数(TZ⁺ = H⁺ + K⁺ + Na⁺ + 2Ca²⁺ + 2Mg²⁺ + NH₄⁺),这主要归因于没有

检测降水中的有机酸.通常有机酸有以下 4 个来源:①植物、土壤直接释放;②碳氢化合物光合作用产生;③生物燃烧;④汽车尾气排放^[17~19].胡敏等^[20]对北京降水的研究表明,有机酸占大气降水阴离子总数的 2%^[20],徐刚等^[21]对贵阳降水有机酸研究也表明其占到阴离子总量的 1.4%.

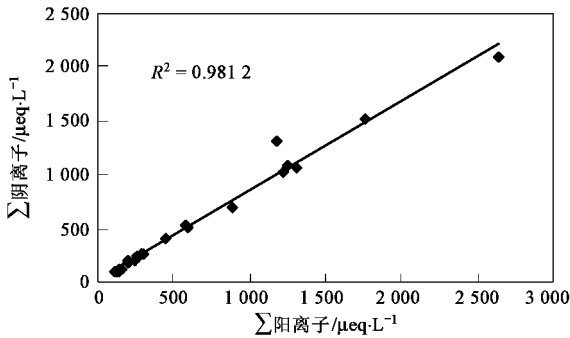


图 2 阴阳离子相关性
Fig. 2 Linear regression of sum of cations vs. sum of anions

2 结果与讨论

2.1 降水 pH 值

研究表明,即使没有污染的大气环境,降水由于溶解了大气中 CO₂、NO_x 和 SO₂ 也会偏弱酸性,pH 值在 5.0 ~ 5.6 之间变化^[22,23].通常在 pH < 5.0 的情况下,意味着有人为酸性物质输入,而 pH > 5.6 则表明有碱性物质的存在.本研究降水 pH 值分布见图 3.由图 3 可知,普定降水 pH 值在 4.6 ~ 7.1 之间,算术平均值为 5.7,加权平均值为 5.4,pH 值 > 5.6 的降水占了 69%,近七成的降水都为非酸性降水.

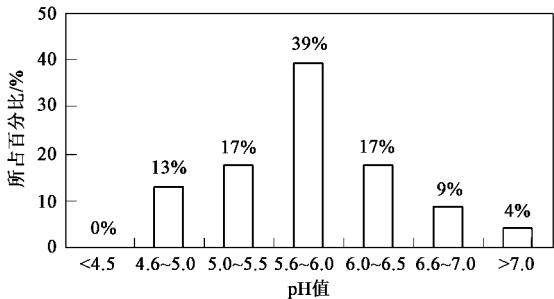


图 3 降水 pH 值频率分布
Fig. 3 Frequency distribution of pH

贵州属于酸雨控制区,其大气降水的大背景为酸性.通常,降水 pH 值偏高可归结为 2 种可能:①酸性离子缺乏,降水中缺乏 NO₃⁻、SO₄²⁻ 等酸性离子;②大气中碱性物质的输入中和了酸性离子.与其

它一些地区的降水相比(表 1),普定降水酸性离子的含量并不低,甚至比部分酸雨地区含量还高,因而初步推测普定地区降水 pH 值偏高不是因为酸性离子缺乏,而是碱性物质的中和效应。

表 1 不同环境背景大气降水化学组成¹⁾/μeq·L⁻¹

Table 1 Comparison of the major ions concentration in Puding with other sites/μeq·L⁻¹

地点	环境	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
普定(本研究)	喀斯特农村	5.4	54.5	69.9	281.2	30.8	20.3	21.4	303.2	17.0
贵阳 ^[7]	喀斯特城市	4.5	21.2	48.2	198.0	—	11.0	4.0	114.0	26.0
茂兰 ^[8]	喀斯特森林	5.5	5.2	3.1	40.6	30.3	3.6	2.4	21.1	3.1
北京 ^[24]	城市	5.1	104.0	109.0	315.8	185.6	17.7	25.0	607.2	40.4
上海 ^[25]	城市	4.5	58.3	49.8	199.6	80.9	14.9	50.1	204.0	29.6
重庆 ^[26]	城市	4.6	40.3	43.2	210.9	386.6	15.2	69.8	103.6	6.6
Waldstein ^[27]	森林	5.3	5.6	26.9	24.5	36.7	1.8	9.9	7.6	1.2
东天山 ^[28]	农村	—	16.0	31.7	106.9	23.2	8.2	16.3	432.2	56.1

1)除贵阳和东天山为算术平均值,其他均为雨量加权平均值

通常,大气中的碱性物质主要是指 NH₃ 和碳酸盐颗粒^[29].可用相对酸度 FA(fractional acidity)来评价降水酸度的中和状况^[30],计算公式如下:

FA = [H⁺] / ([NO₃⁻] + 2[SO₄²⁻])

式中[H]、[NO₃⁻]、[SO₄²⁻]为对应离子的摩尔浓度,单位为μmol/L.若 FA = 1,表明由 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 产生的降水酸度未被碱性物质中和.本次研究 FA = 0.014,表明其降水中由 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 产生的酸 98.6% 都被碱性物质中和.中和因子 NF(neutralization factor)是用来评价降水被碱性物质中和程度的参数^[31],公式如下:

NF_{X_i} = [X_i] / ([NO₃⁻] + 2[SO₄²⁻])

式中[X_i]是碱性离子 X_i 的浓度,单位是μmol/L.计算显示,NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺ 的中和因子分别为 0.09、0.86、0.06 和 0.05,说明 Ca²⁺ 是降水中的最主要中和离子.对主要致酸离子(SO₄²⁻、NO₃⁻)和主要碱性离子(Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺)相关性分析(图 4)也发现,致酸离子 ∑(SO₄²⁻ + NO₃⁻) 和 ∑(Ca²⁺ + Mg²⁺ + NH₄⁺) 有很好(R² = 0.98)的相关性,这也说明普定降水酸度受酸碱离子中和控制。

2.2 降水主要离子分析

采样期间,样品离子平均含量顺序为:Ca²⁺ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > NH₄⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > F⁻. Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 是主要的离子,两者之和占全部离子的 30% ~ 83%,平均占 60%. Ca²⁺ 是最主要的阳离子,变化范围为 61.8 ~ 1 851.0 μeq·L⁻¹(雨量加权平均值为 303.2 μeq·L⁻¹),占了阳离子总数的 34% ~ 88%,这与贵阳^[7]、北京^[24]、上海^[25] 城市降

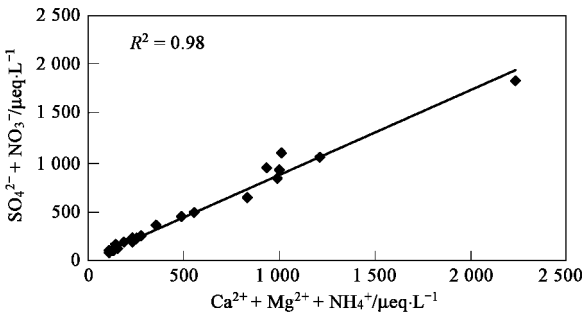


图 4 致酸离子、中和离子相关性

Fig. 4 Relationship between sum of Ca²⁺, Mg²⁺ and NH₄⁺ and sum of SO₄²⁻ and NO₃⁻

水相似(表 1),与茂兰原始森林^[8]、希夏邦马峰^[32]、Waldstein^[27] 等偏远森林地区不同(NH₄⁺ 是最主要的阳离子).和我国大部分地区降水一样,SO₄²⁻ 是最主要的阴离子,含量为 86.8 ~ 1 796.3 μeq·L⁻¹,雨量加权平均值 281.2 μeq·L⁻¹.次主要阴离子是 NO₃⁻,雨量加权平均值为 69.9 μeq·L⁻¹,二者之和占阴离子总量的 63% ~ 93%,平均占 79%.

通常认为 Ca²⁺ 是陆源来源的元素,各地区降水 Ca²⁺ 浓度的对比显示,普定降水 Ca²⁺ 浓度比同为喀斯特环境的贵阳和茂兰高,低于北京^[24]、上海^[25] 等大城市,相比同属于农村地区的东天山^[28],其浓度也不高. NH₄⁺ 主要来源于禽畜养殖、粪便排放、农业耕作以及部分含铵工业的排放,普定地区 NH₄⁺ 比茂兰森林、Waldstein 森林^[27] 和东天山农村都高,可能因为采样点位于农业聚居区,农业耕作和禽畜养殖等都向大气释放 NH₃,此外,喀斯特碱性土壤也可能是大气 NH₃ 的一个重要来源^[8].从表 1 可以看出,农村、森林地区降水的 NH₄⁺ 浓度都远低于城市地

区,这主要归因于城市密集的人口、发达的工业,以及城市周边密集的经济农业和禽畜养殖.

2.3 主要离子来源分析

一些研究表明:降水中相关性较好的离子通常有共同的物质来源或经过了相同的化学反应过程^[33],因而离子相关性是分析离子来源的一个重要的手段.表2列出了普定降水样品中各离子的相关关系. SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 都有较好的相关性,说明 Ca^{2+} 、 K^+ 和 NH_4^+ 在酸中和反应中有较大的贡献^[24],此结论和前面中和因子NF计算的结论一致. Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 具有显著的相关性($r=0.973$)可能因

为 Ca^{2+} 是主要的碱性离子而 SO_4^{2-} 是主要酸性离子,二者中和反应生成 CaSO_4 . SO_4^{2-} 和 NO_3^- 通常有共同的来源,而且它们在大气中又有相似的化学行为,因而它们经常表现出很好的相关性^[34].在本研究中,它们却没有明显的相关关系,其主要原因是采样区域位于农村,工业、交通相对落后, NO_x 的排放较少;而贵州省煤炭储量丰富,火电行业比较发达, SO_2 排放量远远超过 NO_x 的排放量. Na^+ 和 Cl^- 、 Na^+ 和 NO_3^- 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 的相关系数(r)分别为0.939、0.919、0.936,这表明 NaCl 、 NaNO_3 、 K_2SO_4 以及 CaSO_4 是降水中的主要化合物,往往形成于大气沉降过程中^[8].

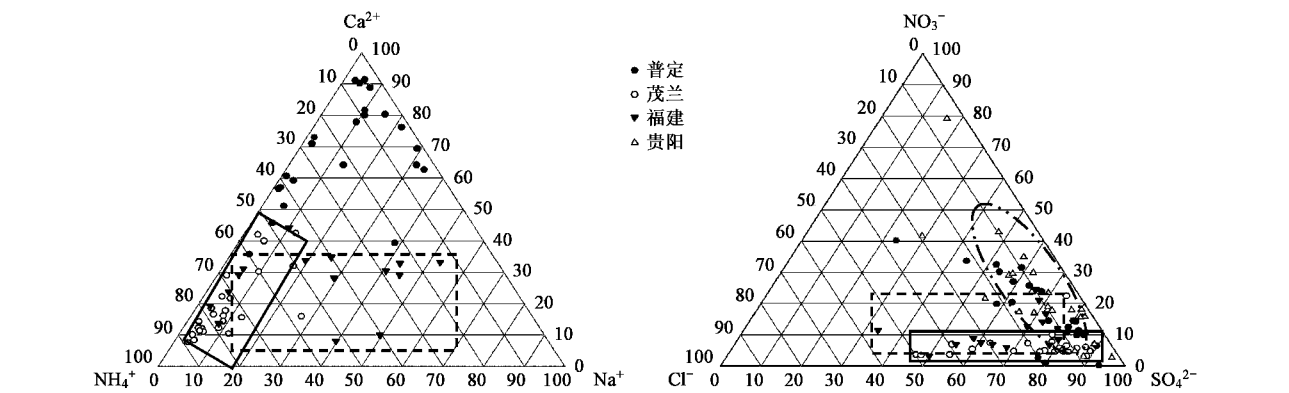
表2 普定降水样品中主要阴阳离子的相关系数(r)⁽¹⁾

	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
H^+	1.000									
NH_4^+	-0.087	1.000								
K^+	-0.290	0.770 **	1.000							
Na^+	-0.195	0.584 **	0.723 **	1.000						
Ca^{2+}	-0.243	0.674 **	0.926 **	0.731 **	1.000					
Mg^{2+}	-0.265	0.321	0.595 **	0.632 **	0.700 **	1.000				
F^-	-0.168	0.221	0.606 **	0.620 **	0.810 **	0.651 **	1.000			
Cl^-	-0.251	0.742 **	0.774 **	0.939 **	0.729 **	0.640 **	0.446 *	1.000		
NO_3^-	-0.196	0.366	0.476 *	0.919 **	0.550	0.612 **	0.540 **	0.861 **	1.000	
SO_4^{2-}	-0.191	0.721 **	0.936 **	0.619 **	0.973 **	0.611 **	0.747 **	0.663 **	0.375	1.000

1) ** 表示显著相关水平 <0.01; * 表示显著相关水平 <0.05

阴阳离子三角图不仅可以直观的进行表示主要离子的组成的变化,还可以初步分析主要离子的主要来源^[7].在阳离子三角图上,受陆源输入控制的降水由于富含 Ca^{2+} ,通常落在 Ca^{2+} 一端,而受海盐输入控制的降水富含 Na^+ ,落在 Na^+ 一端;在阴离子三角图上,受海盐输入控制的降水富含 Cl^- ,而相对缺乏

SO_4^{2-} 、 NO_3^- ,落在 Cl^- 一端,人为活动影响较大的地区由于化石燃料的使用,其样品常落在 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 一端,或在其连线上.从图5可以看出,普定样品点分别落在 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 一端.同时在图上列出福建^[35]、茂兰^[8]、贵阳^[7]的降水进行对比研究.普定降水样品落在 Ca^{2+} 一端,显示了陆源物质的主要影



贵阳、茂兰、福建降水来自文献^[7,8,35]

图5 普定降水阴离子和阳离子组成三角图

Fig.5 Ternary diagrams showing cation and anion compositions in rainwater from Puding

响;茂兰地区人烟稀少、森林繁茂,以自然过程释放的 NH_3 占了主导地位;而处于中国东南沿海的福建的样品则落在 NH_4^+ 和 Na^+ 的连线上,这归因于福建地区受海盐输入和农业活动综合影响. 普定和贵阳降水都落在 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的连线上,贵阳更靠近 NO_3^- 一端,而普定更靠近 SO_4^{2-} 一端. 降水中的 NO_3^- 主要来源于工厂高温燃烧过程和汽车尾气排放,因而 NO_3^- 常作为工业活动影响的标志^[36]. 贵阳属城市地区,工业活动相对发达,汽车尾气的排放也相对较高,因而降水样品中 NO_3^- 含量相对普定高一些. 高的 SO_4^{2-} 比例主要是受当地燃煤,远距离 SO_2 输送以及土壤颗粒 SO_4^{2-} 输入的影响. 福建地区降水落在了 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的连线上,则可认为是人为活动排放 SO_2 和海盐输入大量 Cl^- 离子的共同结果. 茂兰地区被茂密森林覆盖,空气清洁,飞尘稀少,其样品在落在 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的连线上,靠近 SO_4^{2-} 一端,

表 3 大气降水中离子组分相对于海水和土壤的富集系数

Table 3 Enrichment factors for rainwater components relative to the soil and seawater

类型	Cl^-/Na^+	K^+/Na^+	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	类型	$\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$
海水	1. 16	0. 0218	0. 227	0. 121	0. 0439	贵州土壤	0. 249	0. 263	0. 025
普定降水	1. 72	1. 62	0. 265	15. 5	15. 6	普定降水	0. 155	0. 029	0. 184
$\text{EF}_{\text{seawater}}$	1. 48	74. 4	1. 17	127	354	EF_{soil}	0. 622	0. 110	7. 36

如果富集系数 EF 远偏离 1,表明降水中的离子组成相对于参考物质被富集或稀释,即在传输过程有对象离子输入或输出,或参比离子输入或输出. 海洋来源的 NO_3^- 和 NH_4^+ 很少,可以忽略,因而不计算其富集因子. 普定降水的 Cl^- 离子的 $\text{EF}_{\text{seawater}}$ 略大于 1, EF_{soil} 值远大于 1,很明显 Cl^- 离子发生了富集,即除了海洋来源外,还存在其他来源. Cl^- 的来源除海水外,其他主要来源有含氯有机物(如聚氯乙烯)的燃烧和分解^[40]、造纸工业漂白剂、以及含氯化工厂等. 采样点附近没有大型含氯工业,因而其来源应归因于远距离的输送. SO_4^{2-} 对海水的富集系数分别为 127,说明降水中 SO_4^{2-} 绝大部分为人为活动输入. K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 的 $\text{EF}_{\text{seawater}}$ 分别为 74、127、354,远大于 1,说明这 3 种离子相对海水都发生了明显的富集,即其来源主要为陆地来源. Ca^{2+} 的来源有人为输入(如城市建设、交通、采矿等)、岩石/土壤风化以及沙尘的远距离输送,普定地处农村农业区,建筑、交通活动较少,其 Ca^{2+} 的主要来源应该为岩石/土壤风化以及部分的远距离输入. K^+ 主要来源有土壤、岩石风化,另外,生物燃烧也是 K^+ 的一个主要

主要受是远距离输入的 SO_4^{2-} 和海盐输入的少量 Cl^- 离子影响.

富集系数常用于分析大气降水中离子的来源^[37],该系数用大气气溶胶或大气降水中离子浓度比例与参比物质中相同离子浓度比例来解析大气降水中元素来源的重要信息. 通常, Na^+ 被认为是纯海洋来源而被作为海盐性离子的参考元素^[38],而 Ca^{2+} 是典型的亲石元素常被作为陆源离子的参考元素^[24]. 海水 ($\text{EF}_{\text{seawater}}$)、土壤富集系数 (EF_{soil}) 计算公式分别如下:

$$\text{EF}_{\text{seawater}} = [X/\text{Na}^+]_{\text{rainwater}}/[X/\text{Na}^+]_{\text{seawater}}$$
$$\text{EF}_{\text{soil}} = [X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{rainwater}}/[X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{soil}}$$

式中, X 代表不同的离子,海水 X/Na^+ 比值参照文献^[38]的海水成分数据. 土壤富集系数各指标代表意义与海水富集系数相同,其 X/Ca^{2+} 比值参照文献^[39]的贵州土壤数据. 普定降水计算结果见表 3.

来源^[41,42]. 采样点位于农村,农业活动频繁,施肥(钾肥、草木灰)、除草(燃烧法)、秸秆燃烧、做饭等活动都向环境排入钾,因而, K^+ 应主要来源于生物的燃烧和土壤.

3 结论

(1) 普定地区降水 pH 值在 4. 6 ~ 7. 1 之间,雨量加权平均值为 5. 4,大多数降水不是酸性降水. 其降水 pH 值偏高的原因不是致酸离子缺乏,而是大量碱性离子中和的结果.

(2) Ca^{2+} 是主要的阳离子,变化范围为 61. 8 ~ 1 851. 0 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,雨量加权平均值为 303. 2 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,平均占阳离子总数 58%, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要的阴离子,雨量加权平均值分别为 281. 2 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 69. 9 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,二者之和占阴离子总量的 63% ~ 93%.

(3) 绝大部分 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 都是来源于人为输入. Cl^- 主要为海洋输入,但人为输入的贡献也不可忽略. Ca^{2+} 主要为陆源输入,如岩石/土壤风化,人为活动等. NH_4^+ 和 K^+ 主要来源于土壤和人为活动的输入.

参考文献:

- [1] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2000, **110**(1): 89-102.
- [2] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状[J]. *环境科学研究*, 2010, **23**(5): 527-532.
- [3] Larssen T, Lydersen E, Tang D, *et al.* Acid rain in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(2): 418-425.
- [4] Larssen T, Seip H M, Semb A, *et al.* Acid deposition and its effects in China: an overview [J]. *Environmental Science & Policy*, 1999, **2**(1): 9-24.
- [5] Galloway J N, Dianwu Z, Jiling X, *et al.* Acid rain: China, United States, and a remote area [J]. *Science*, 1987, **236**(4808): 1559-1562.
- [6] Zhao D, Xiong J, Xu Y, *et al.* Acid rain in southwestern China [J]. *Atmospheric Environment*, 1988, **22**(2): 349-358.
- [7] Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and chemical compositions of rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68**(11): A461.
- [8] Han G, Tang Y, Wu Q, *et al.* Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(2): 174-181.
- [9] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽, 等. 典型污染城市 9d 连续大气降水化学特征: 以贵阳市为例 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(4): 865-870.
- [10] 李巍, 李佳, 侯锦湘, 等. 贵州龙里实验区酸性降水特征及变化趋势[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(2): 155-160.
- [11] 魏虹, 王建力, 李建龙. 重庆缙云山降水化学组成的季节变化特征分析[J]. *西南师范大学学报: 自然科学版*, 2005, **30**(4): 725-729.
- [12] 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 等. 重庆市降水化学特征分析[J]. *重庆环境科学*, 2003, **25**(11): 112-114.
- [13] Aas W, Shao M, Jin L, *et al.* Air concentrations and wet deposition of major inorganic ions at five non-urban sites in China, 2001-2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(8): 1706-1716.
- [14] 敖子强, 瞿丽雅, 林文杰, 等. 贵州鹿冲关和雷公山酸雨化学特征的对比研究[J]. *中国岩溶*, 2007, **26**(1): 61-66.
- [15] 郑泽厚, 方满. 湖北农村降水中 SO_4^{2-} 浓度变化研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2000, **9**(2): 248-253.
- [16] Zhang M, Wang S, Wu F, *et al.* Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China[J]. *Atmospheric Research*, 2007, **84**(4): 311-322.
- [17] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(24): 4233-4249.
- [18] Keene W, Galloway J, Holden J. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, **88**(C9): 5122-5130.
- [19] 李心清, 秦大河. 生物有机酸的来源及其测试分析方法[J]. *冰川冻土*, 2000, **22**(3): 270-277.
- [20] 胡敏, 张静, 吴志军. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用[J]. *中国科学: B 辑*, 2005, **35**(2): 169-176.
- [21] 徐刚, 李心清, 黄荣生, 等. 贵阳市区大气降水中有机的研究[J]. *地球与环境*, 2007, **35**(1): 46-50.
- [22] Charlson R J, Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater[J]. *Nature*, 1982, **295**(5851): 683-685.
- [23] Galloway J, Savoie D, Keene W, *et al.* The temporal and spatial variability of scavenging ratios for SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3SO_3^- and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean[J]. *Atmospheric Environment; Part A, General Topics*, 1993, **27**(2): 235-250.
- [24] Xu Z, Han G. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(12): 1954-1961.
- [25] Huang K, Zhuang G, Xu C, *et al.* The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2008, **89**(1-2): 149-160.
- [26] Lei H C, Tanner P A, Huang M Y, *et al.* The acidification process under the cloud in southwest China: Observation results and simulation [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(6): 851-861.
- [27] Thalmann E, Burkard R, Wrzesinsky T, *et al.* Ion fluxes from fog and rain to an agricultural and a forest ecosystem in Europe [J]. *Atmospheric Research*, 2002, **64**(1-4): 147-158.
- [28] Zhao Z, Tian L, Fischer E, *et al.* Study of chemical composition of precipitation at an alpine site and a rural site in the Urumqi River Valley, Eastern Tien Shan, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(39): 8934-8942.
- [29] Al-Momani I, Aygun S, Tuncel G. Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin (acid rain) [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, **103**: 8287-8299.
- [30] Balasubramanian R, Victor T, Chun N. Chemical and Statistical analysis of precipitation in Singapore [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2001, **130**(1): 451-456.
- [31] Possanzini M, Buttini P, Di Palo V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition[J]. *Science of the Total Environment*, 1988, **74**: 111-120.
- [32] 康世昌, 秦大河. 希夏邦马峰北城地区夏末降水化学特征探讨[J]. *环境科学学报*, 2000, **20**(5): 574-578.
- [33] Basak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Buyukce kmece Lake, Istanbul [J]. *Atmospheric Research*, 2004, **71**(4): 275-288.
- [34] Al-Khashman O A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan[J]. *Atmospheric Research*, 2005, **78**(1-2): 1-12.
- [35] Yu S C, Gao C T, Cheng Z M, *et al.* An analysis of chemical composition of different rain types in 'Minnan Golden Triangle' region in the southeastern coast of China [J]. *Atmospheric Research*, 1998, **48**: 245-269.
- [36] Colin J, Renard D, Lescoat V, *et al.* Relationship between rain and snow acidity and air mass trajectory in eastern France[J].

- Atmospheric Environment, 1989, **23**(7): 1487-1498.
- [37] Rahn K. Silicon and aluminum in atmospheric aerosols- Crust-air fractionation[J]. Atmospheric Environment, 1976, **10**(8): 597-601.
- [38] Keene W, Pszenny A, Galloway J, *et al.* Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. Journal of Geophysical Research; Part D, Atmospheres, 1986, **91**(6): 6647-6658.
- [39] 刘丛强. 生物地球化学与地表物质循环——西南喀斯特土壤-植被系统生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- 130-131.
- [40] Sigg L, Stumm W, Zobrist J, *et al.* The chemistry of fog: factors regulating its composition[J]. Chimia, 1987, **41**(5): 159-165.
- [41] Das R, Das S N, Misra V N. Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5908-5916.
- [42] Khare P, Goel A, Patel D, *et al.* Chemical characterization of rainwater at a developing urban habitat of Northern India [J]. Atmospheric Research, 2004, **69**(3-4): 135-145.