

doi:10.13866/j.azr.2018.02.04

东天山哈密榆树沟流域夏季降水的化学特征^①

王晓艳, 蒋缠文

(陕西省河流湿地生态环境重点实验室/渭南师范学院化学与环境学院, 陕西 渭南 714000)

摘要: 2013年5—8月按照GB13580.2-92规定的大气降水采样方法,采集了东天山喀尔力克山南坡榆树沟流域32场降水,进行了pH、EC及离子组成的测定,并运用综合描述法、相关性分析、气团来源轨迹、富集因子及端源贡献法探究其来源。结果表明:榆树沟流域夏季降水的pH平均值为6.8,呈弱酸性;电导率在 $3.79 \sim 239 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$,受降水量影响明显;阴阳离子质量浓度的平均值分别是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 和 NH_4^+ 主要来自于人类活动; Cl^- 基本来自海盐源,受地壳源的影响甚微; Na^+ 的来源受海盐源和陆源共同影响; Ca^{2+} 和 K^+ 来自于非海盐源的贡献。

关键词: 大气降水; 化学特征; 离子来源; 气团轨迹; 榆树沟流域; 东天山

大气降水的化学特征作为研究大气化学成分变化的有效手段,是监测人类活动对大气环境影响的可靠指标以及区分大气环境差异的重要依据,能准确反映当地的大气环境质量和污染状况及其对生态系统的潜在影响^[1-6]。远离人类聚集地的大气降水化学特征能够反映大气化学的本底值,有助于研究分析大气中化学物质的转化、传输以及酸雨的形成过程和机制^[5-9]。国外大气降水化学研究较早,已在多个背景地区开展该项研究^[4,7,10-14]。20世纪90年代以来,随着中国冰冻圈研究的深入和发展,西部冰冻圈地区进行了大量的降水化学研究^[15-24],主要是关于降水pH、电导率、主要离子的分布特征和来源等方面的研究,其对研究区域气候环境状况以及气候变迁有重要意义。

东天山位于新疆中部,水汽输送受高大山体影响,降水量由西到东逐渐减少,北坡高于南坡^[25]。榆树沟流域位于东天山的末端、哈尔力克山南坡,是新疆哈密市工农业生产、城市生活的重要水源,降水是这一地区径流的重要来源之一。该流域气候具有时空上的异质性,降水量明显低于东天山西段,且降水量年内分配极不均匀,主要集中在夏季。目前,受观测条件的限制,对东天山西段大气降水的化学特征研究较多,而对更为干旱的东天山末端地区大气降水的化学进行研究尚未见报道。因此,本文选择

位于东天山东端的榆树沟流域作为研究区,对采集于2013年5—8月30个大气降水样品进行常规水化学分析,研究大气环境受工农业活动影响很小的西部高寒山区小流域的降水化学特征,了解该流域大气环境的本底状况,探讨区域夏季大气降水物质来源,为进一步研究流域山区大气环流奠定基础。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

哈密榆树沟流域位于天山山脉东部喀尔力克山南坡,介于 $93^{\circ}57' \sim 94^{\circ}19' \text{E}$ 、 $43^{\circ}02' \sim 43^{\circ}11' \text{N}$ 之间^[26]。流域海拔4050 m以上区域为现代冰川作用区和永久积雪覆盖区,中高山区有季节性积雪。全流域唯一水文监测站——榆树沟水文站(海拔1670 m, $93^{\circ}57' \text{E}$, $43^{\circ}05' \text{N}$)位于流域出山口以上15 km^[26]。地势北高南低,由东北向西南倾斜,流域最高海拔为4886 m,出山口海拔为1300 m^[27]。地质构造主要由华力西期花岗岩、石灰岩组成。土壤由高山、亚高山草甸土、山地栗钙土和石灰岩风化土组成^[27]。总体上讲,区域内大多为光秃山地,因受寒冷和大风的影响,山体受剥蚀作用和风蚀作用十分明显。

榆树沟流域的夏半年降水主要受西风气流的影响

① 收稿日期: 2017-03-28; 修订日期: 2017-11-08

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(超级973项目)(2013CBA01801); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2017JQ6080); 陕西省高校科研青年人才托举计划项目(20170303); 陕西省教育厅重点项目(17JS038); 渭南市创新团队专项计划(2015TCTD-2)资助

作者简介: 王晓艳(1984-),女,讲师,博士,主要从事同位素水化学研究。E-mail: wangxiaoyan_84@163.com

响,降水主要集中在5—9月,该时期的降水占全年降水量的79.6%。10月至次年3月,地面受强大的蒙古高压影响^[26],气候干燥寒冷,此间降水量仅为全年的14.5%,且主要以固态形式分布于山区。随时间的延续,绝大部分固态降水被蒸发。据榆树沟水文站资料统计分析显示,7月份降水量就占全年的24.9%;每年的6—9月为降水量最大的4个月,达到全年降水总量的70.3%。榆树沟水文站多年平均降水量只有143.9 mm,年蒸发量却达到1 232.6 mm,干旱指数8.6^[26-27]。榆树沟流域地形每升高100 m,降水量就增加12.6 mm,基本符合哈密地区天山南坡的年降水量随地形每升高100 m增加13.0 mm的普遍规律^[8]。但蒸发量呈现相反的态势,即地形升高蒸发量则减少。

1.2 样品采集与分析

本研究采集了2013年5—8月榆树沟水文站(图1)大气降水,并对其进行水化学特征的研究。每次降水过程样品的采集都是严格按照气象观测规范的要求进行的,在采集和保存降水时都戴上一次性手套。每次降水开始时,立即打开2个事先置于约0.3 m高支架上套有一次性无色聚乙烯塑料袋的采样盒盖子。降水结束后立即将收集到的降水保存到样品瓶中(一个采样盒中的降水用来清洗水样瓶,另一个采样盒中的降水装入水样瓶),并盖紧水样瓶内外盖以防止蒸发。在降水样品采集的同时,记录每次降水过程开始和结束的时间,并记录降水量和温度等气象信息。共采集样品30个。采集到的所有样品以冷藏方式运回中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈国家重点实验室,并进行低温保存。使用PHJS-4A(0.001)测试水样的pH值;电导率(EC)和TDS用DDS-308A(0.001)电导

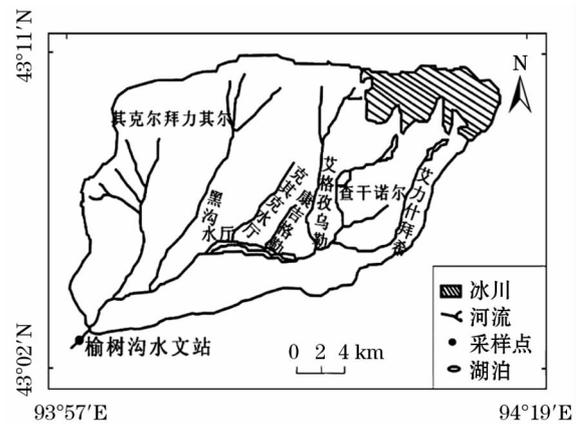


图1 天山榆树沟流域及采样点位置示意图

Fig. 1 Sketch map showing the Yushugou River Basin and the distribution of sampling sites

率仪分析; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等阳离子和 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 F^- 阴离子浓度使用DX320型离子色谱仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 降水 pH 和电导率

自然界降水是一个与大气处于平衡状态的水溶液体系,通常情况下,降水与大气中 CO_2 相平衡的天然酸度 pH 为 5.6, pH < 5.6 的雨水被认为是酸雨, pH 在 5.6 ~ 7.0 为中性降水, pH > 7.0 为碱性降水,其酸性增加认为是由于人为污染所致^[28]。从图 2a 可以看出,榆树沟流域夏季大气降水的 pH 在 5.97 ~ 7.63, 且平均值为 6.8, 呈中性, 远大于 5.6, 说明本研究区降水在采样时段内未发生酸雨的情况。大气降水量与 pH 的相关性 ($r = -0.16$) 非常弱, 几乎不存在, 表明降水量的大小对 pH 的影响不明显。

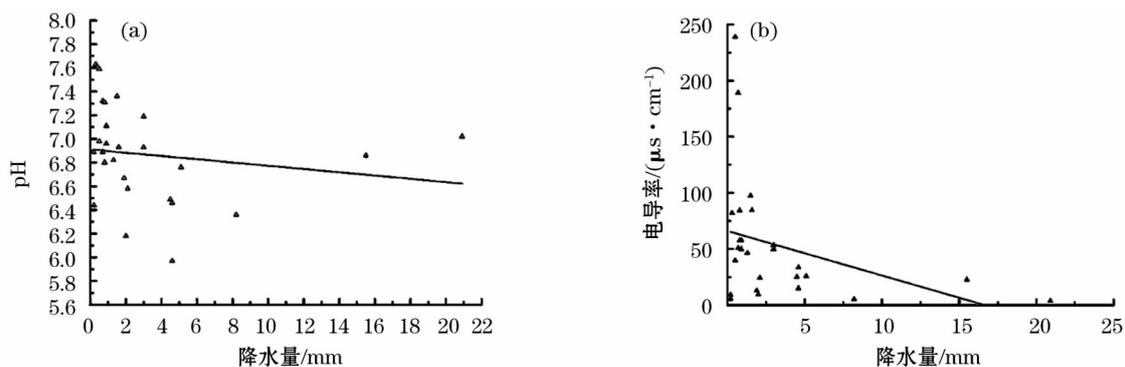


图2 降水量与 pH 值和电导率的关系

Fig. 2 Relationships between precipitation and pH value and conductivity

电导率在 $3.79 \sim 239 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间变化,变化幅度非常大。电导率与降水量之间存在一定的反相关关系($r = -0.35$),高电导率降水多发生于降水量较小的情况,低电导率降水多发生在降水量相对较大时(图 2b)。这是由于降水量增大的同时,云下冲刷作用稀释了降水中的导电离子,降水电导率也相应的减小^[29]。

pH 和电导率之间存在显著的正相关关系($r = 0.7$,图 3),说明研究区导电离子在溶入水中的同时 OH^- 增多,这可能是由于降水中导电离子主要来源于偏碱性物质。这一结果与哈密庙尔沟平顶冰川雪坑中的 pH 和电导率成正相关关系相同^[20],这主要是由于哈密庙尔沟与本研究区位于东天山末端南坡,地理环境极为相似所致。

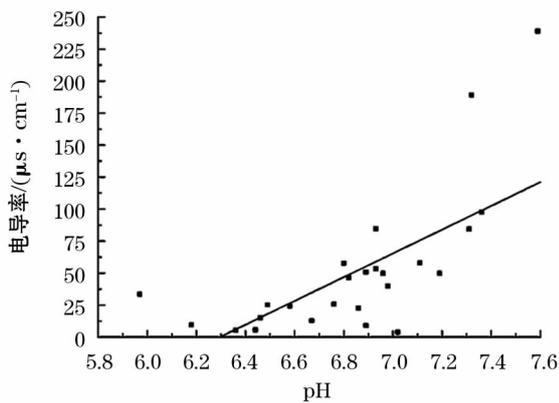


图 3 pH 值和电导率的关系

Fig. 3 Relationship between pH value and conductivity

2.2 降水中主要可溶性离子组成

如表 1 所示,榆树沟流域春夏季大气降水的主要阳离子中 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 NH_4^+ 的质量浓度分别为 36.10%、27.70% 和 21.89%,主要阴离子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 的质量浓度分别为 46.71%、26.50% 和 26.21%。说明榆树沟流域春夏季大气降水的阳离子主要化学组成以 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 NH_4^+ 为主,阴离子主要化学组成以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 为主。阴、阳离子平均质量浓度分别是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 和

$\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。其中阳离子的排列顺序与地壳中元素的丰度顺序完全一致,而与海水中的阳离子浓度排列顺序($\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$)不同。榆树沟流域位于干旱内陆地区,分布有大面积的荒漠沙滩,使得大气降水中的离子浓度顺序受陆源物质控制,该结果与乌鲁木齐河源区大气降水和青藏高原北部雪冰内杂质来源的结论一致^[30-31],与哈密庙尔沟平顶冰川雪坑中的离子浓度及顺序存在差异^[23]。所测阴离子当量浓度总和($\text{TZ}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{F}^-$)为所测阳离子当量浓度总和($\text{TZ}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+$)的 0.5 倍,比值小于 1,根据阴阳离子平衡,认为缺失的阴离子主要为 HCO_3^- ,还有少量的甲酸、乙酸、乙二酸^[32]。

2.3 降水化学成因

2.3.1 相关性分析 降水中离子的相关关系能够反映离子的物质来源或经历的化学反应过程,相关性好的离子之间通常有共同的物质来源或经历了相同化学反应过程^[33]。由于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 是大气降水中的主要致酸离子,因此, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 可用于表示大气降水中酸性降水的致酸类型^[34]。榆树沟流域夏季大气降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值为 1.76(图 4a),表明 SO_4^{2-} 是该地降水中的主要致酸物质。

由于自然降水中的 Na^+ 、 Cl^- 离子主要源自海盐,如果水汽在运输过程中未受外界影响,二者的当量浓度比值应为 1。榆树沟流域大气降水的 Cl^-/Na^+ 平均比值为 0.69(图 4b),这可能是由于气团在远距离传输途中 Cl^- 有所损耗或当地可能存在 Na^+ 的来源,西北地区土壤盐渍化较严重,可能提供了一部分 Na^+ 源。

采用 SPSS 软件进行相关性分析得出的结果中, r 值代表皮尔逊相关系数,显著性水平 α 为 0.05 或 0.01 时,认为两者存在显著性相关。其中, $r > 0$ 代表两变量正相关, $r < 0$ 代表两变量负相关。 $|r| \geq 0.8$ 时,可以认为两变量间显著相关; $0.5 \leq |r| < 0.8$ 时,可以认为两变量间显著相关;

表 1 采样点夏季大气降水中离子浓度特征值

Tab. 1 Eigenvalues of ion concentrations in precipitation at the sampling sites in spring and summer $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-
最大值	19.17	1.29	17.53	6.91	6.83	17.30	8.15	19.09	0.41
最小值	0.03	0.002	0.02	0.004	0.20	0.07	0.06	0.09	0.004
标准差	4.16	0.37	4.45	1.41	1.51	4.74	3.09	3.83	0.076
平均	3.48	0.30	2.67	1.08	2.11	4.83	2.74	2.71	0.06

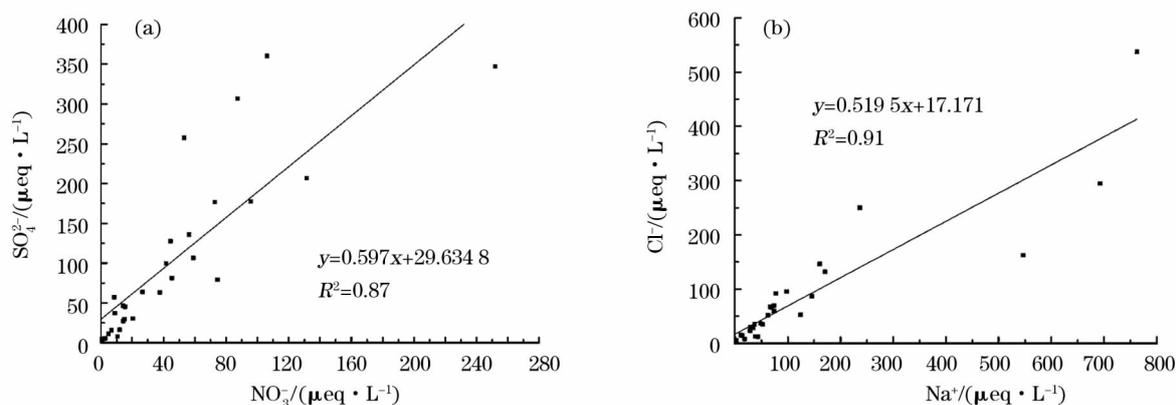
图4 春夏季大气降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 和 Cl^-/Na^+ 的关系Fig. 4 Relationship between $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ and Cl^-/Na^+ in precipitation in spring and summer

表2 采样点春夏季大气降水中离子之间的相关系数

Tab. 2 Correlation coefficients of ions in precipitation in spring and summer

	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH
F^-	1									
Cl^-	0.46**	1								
NO_3^-	0.53**	0.56**	1							
SO_4^{2-}	0.52**	0.78**	0.84**	1						
Na^+	0.34	0.91**	0.42*	0.78**	1					
NH_4^+	0.55**	0.85**	0.54**	0.79**	0.85**	1				
K^+	0.46**	0.97**	0.44*	0.72**	0.92**	0.89**	1			
Mg^{2+}	0.39*	0.81**	0.69**	0.92**	0.86**	0.72**	0.74**	1		
Ca^{2+}	0.36*	0.57**	0.86**	0.82**	0.50**	0.43*	0.42*	0.82**	1	
pH	-0.12	-0.02	-0.42*	-0.37*	-0.08	-0.19	-0.04	-0.22	-0.30	1

注: **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; *表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

0.8时,可以认为两变量中度相关; $0.3 \leq |r| < 0.5$ 时,可以认为两变量低度相关。 $|r| < 0.3$ 说明相关程度弱,基本不相关。运用 SPSS 软件对榆树河流域夏季大气降水中的各组分离子做相关性分析(表2)。在采样点 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 呈较高的相关关系,表明二者存在一定的共源性。但 Ca^{2+} 与 Na^+ 和 K^+ 之间的相关性相对较低,这是由于 Na^+ 和 K^+ 除部分与 Ca^{2+} 一样来源于陆源尘埃外,可能还有其他来源,包括海盐源和人为源的影响。 Mg^{2+} 与 Cl^- 之间的相关性较高(0.81),可能 MgCl_2 是 Mg^{2+} 的一种重要的存在形式。 K^+ 与 SO_4^{2-} 间较强的相关性可能是由于大气中偏碱性的 K_2CO_3 与 H_2SO_4 发生了化学反应。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 较高的相关系数,可能是由于二者的化学性质、光化学过程和氧化机制相似,共同决定了降水酸度的大小。 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 4 种离子有较强的相关性,这可能是由于空

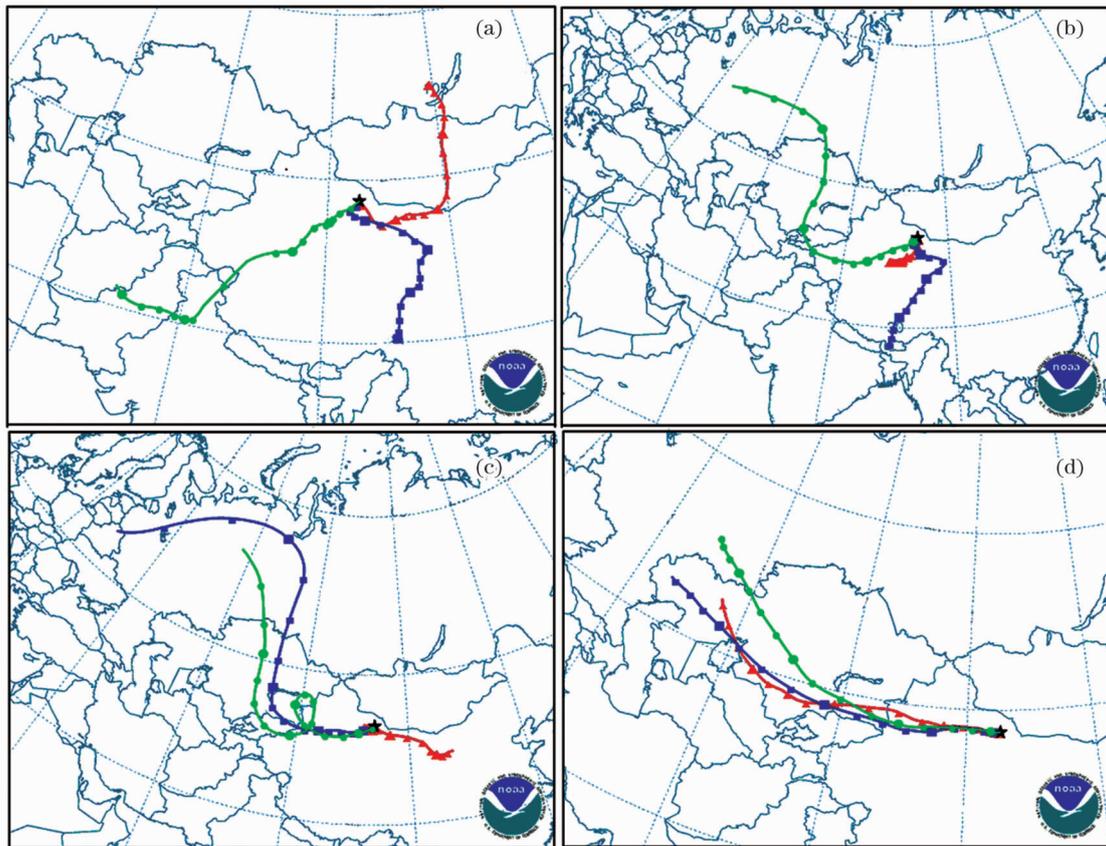
气颗粒中的各阳离子与大气中的 H_2SO_4 发生了化学变化,从而以硫酸盐的形式进入降水,也可能是大气颗粒物本身就含硫酸盐较多的陆壳物质,受降水淋洗而存在雨水中。pH 与 NO_3^- 和 Ca^{2+} 呈较弱的负相关性,而与其他各离子的相关性都非常弱,表明 pH 值大小受 NO_3^- 和 Ca^{2+} 的影响大于其他离子,但并不只受某种离子成分的控制,降水酸性受多种阴阳离子的共同作用。 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相关性较大,表明这 3 种离子在降水中的存在形式有一定的共性。 NH_4^+ 的含量也较低,表明人类活动的影响很小。

2.3.2 典型降水的气团轨迹分析 利用 NOAA 提供的 HYSPLIT 4.0 气团轨迹模型,结合美国国家环境预报中心(NCEP)的全球再分析资料(global reanalysis),计算了采样期间每次降水 96 h 以前水汽来源的气团轨迹(见表3),气团高度设置为采样点地

面以上 500 m、2 000 m、3 500 m。由于有些降水事件的气团轨迹非常相似,这里只给出特殊路径和代表性降水事件(碱性降水)的气团轨迹图。结果显示(图 5),研究区的降水输送路径有西北、西南、东南、偏北 4 条路径。其中,除 6 月 19 日一场降水外(图 5a),其他场次降水都有来自西北路径的水汽(图 5b,5c,5d),而西南路径的降水仅有 2 场(6 月 19 日,6 月 20 日)(图 5a,b),东南路径降水有 2 场(6 月 19 日,6 月 21 日)(图 5a,5c)。西北路径气团起源于俄罗斯西部和哈萨克斯坦,途经新疆西部;偏北路径水汽起源于蒙古国,途经内蒙古西部,所经地区人口密度小、经济相对不发达,工业活动相对较少,但农业活动频繁,因此存在人类活动影响;西北和偏北路径沿途分布着大面积的沙漠,土壤偏碱性,大气中携带着大量的碱性物质,能够中和降水中的酸性物质;西南路径水汽来自我国西南内陆地区,经过青藏高原东部沿线,所经地区植被较完好,受人类活动影响较小;东南路径气团来自于我国中西部区域,沿途植被覆盖率很低,受陆源物质影响较大。6

月 19 日(图 5a)降水气团有西南、东南和偏北 3 条路径,其中东南和偏北路径受陆源影响较大,3 条路径受人类活动影响都很小,使得本次降水的 pH 值(6.89)接近于中性。6 月 20 日(图 5b)和 21 日(图 5c)降水水汽除受西北路径影响外,分别还有来自西南和东南的水汽,虽然水汽来源有所不同,但其 pH 值(6.67,6.47)仍没有偏离平均值(6.8)。这可能是由于 2 场降水都受西北水汽团影响,而且西北水汽团的影响占据主要地位。观测期内,共出现了 5 次碱性降水(图 5d),其 pH 值分别是 7.36(6 月 6 日)、7.02(6 月 7 日)、7.59(7 月 25 日)、7.27(7 月 27 日)、7.12(7 月 29 日)。这 5 次降水的水汽团全都来自于西北路径(图 5d),所经地区人口稀少、工业活动很少,受人类活动影响小,而且沿途分布着大面积的沙漠,大气气溶胶中携带大量碱性物质,使得降水偏碱性。

2.3.3 离子来源解析 大气降水中离子来源主要包括土壤岩石风化、海盐随水汽输送和人为活动排放。富集因子(environment factors, EF)方法运用雨



注:红色、蓝色、绿色曲线分别代表地面以上 500 m、2 000 m、3 500 m 高度气团轨迹。

图 5 后向气流轨迹示意图

Fig. 5 Sketch map of backward air trajectory

表 3 32 场降水过程的气团轨迹相关参数

Tab. 3 The backward air trajectory parameters of 32 precipitation events

采样日期	经纬度	海拔高度/m	气团高度(地面上)/m	运行时间/h
2013-05-07	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-05-15	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-05-22	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-01	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-06	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-07	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-08	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-12	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-19(1)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-19(2)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-19(3)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-20(1)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-20(2)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-21(1)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-21(2)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-21(3)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-25	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-06-28	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-02	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-06	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-09	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-13	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-14	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-20	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-25	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-27(1)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-27(2)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-29(1)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-07-29(2)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-08-26	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-08-27(1)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96
2013-08-27(2)	93°57'E, 43°05'N	1 670	500,2 000,3 500	96

表 4 降水中各离子相对于海盐和土壤成分的富集因子

Tab. 4 The enrichment factors of ions in precipitation compared with those in sea salt and soil

来源	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	Na/Cl^-	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	K^+/Cl^-
海水	0.104	0.000 017	0.038	0.86	0.195	0.019
降水	1.316	0.579	2.289	1.355	0.329	0.368
EF_{sea}	12.65	34 058.82	60.24	1.58	1.69	19.37
	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$
土壤	0.018 8	0.002 1	0.003 1	0.569	0.561	0.504
降水	0.575	0.253	0.437	0.592	0.144	0.161
EF_{soil}	30.59	120.48	140.96	1.04	0.27	0.32

水与参照物之中的离子比率,来判断雨水中的离子来源^[35-37]。根据肖辉等^[38]总结的判定标准,选取 Cl^- 为地壳源的参考元素。由于 Ca 元素大量存在于地壳中,是一种亲石性元素,成分不易改变,因此常用来作为陆地源的参照元素^[35]。根据以下公式计算降水离子的富集因子(EF):

$$EF_{\text{sea}} = \frac{[X/\text{Cl}^-]_{\text{rain water}}}{[X/\text{Cl}^-]_{\text{sea}}} \quad (1)$$

$$EF_{\text{soil}} = \frac{[X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{rain water}}}{[X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{soil}}} \quad (2)$$

式中: X 为降水离子成分,海水中 $[X/\text{Na}^+]$ 参照 Keene 等^[39]的研究结果,土壤中 $[X/\text{Ca}^{2+}]$ 参考 Taylor 等^[40]的研究。

当 EF 值大于 1 时表明该离子被富集,小于 1 时则表明被稀释。由公(1)和式(2)计算出研究区各降水离子的富集因子(表 4)。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的 EF_{sea} 和 EF_{soil} 均远高于 1,说明海盐源和陆源的贡献非常小,基本没有,主要是人为活动(煤炭燃烧和机动车尾气排放)造成的。 Cl^- 的 EF_{soil} 值为 140.96,远大于 1,说明 Cl^- 相对于土壤被富集,降水中 Cl^- 含量几乎未受地壳源的影响,其主要来源于海盐源的贡献。通常情况下, Ca^{2+} 受海盐源的影响可以被忽略,且本研究中 Ca^{2+} 的 EF_{sea} 较高(60.24),远大于 1,表明其主要源于空气中悬浮的土壤颗粒、建筑活动以及来往机动车和风所带起的路边尘土^[34]。 Mg^{2+} 的 EF_{sea} 和 EF_{soil} 分别为 1.69 和 0.27,表明其存在海盐源和陆源的影响。 Na^+ 的 EF_{sea} 和 EF_{soil} 分别为 1.58 和 1.04,表明 Na^+ 相对于海盐源和陆源均被富集,受二者的共同影响。 K^+ 的 EF_{sea} 为 19.37,表明海洋源对其有非常弱的影响;而 EF_{soil} 为 0.32,证明其来源有相当一部分是陆源物质(生物质燃烧)。通常认为, NH_4^+ 和 F^- 全部来源于人类活动,而本研究结果显示,降水中存在 NH_4^+ 和 F^- ,但二者含量很低,表明有人类活动的影响,但影响很小。

降水中离子的来源主要有海盐源、陆源和人为源 3 种。端元贡献法可以估算各来源对降水中各离子贡献的大小。本文按下列公式计算各源的贡献率,方程式如下^[41-42]:

$$\text{SSF}\% = 100\% (X/\text{Cl}^-)_{\text{sea}} / (X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}} \quad (3)$$

$$\text{CF}\% = 100\% (X/\text{Ca}^{2+})_{\text{soil}} / (X/\text{Ca}^{2+})_{\text{rain}} \quad (4)$$

$$\text{AF}\% = 1 - \text{SSF}\% - \text{CF}\% \quad (5)$$

表 5 不同来源对降水中各离子的贡献

Tab.5 Contributions of different ionic sources to ions in precipitation

离子成分	本研究区降水			哈密庙尔沟平顶冰川雪坑	
	海盐源	非海盐源		海盐源	非海盐源
		地壳源	人为源		
SO_4^{2-}	7.9	3.48	88.62	8	92
NO_3^-	0.003	0.83	99.17	1	99
Cl^-	99.29	0.71	0.71	22	78
Ca^{2+}	1.66	98.34	98.34	0	100
K^+	5.16	94.84	94.84	10	90
Na^+	63.45	36.55	36.55	71	29
Mg^{2+}	59.28	40.72	40.72	56	44
F^-	0.00	0.00	100.00	/	/
NH_4^+	0.00	0.00	100.00	0	100

注:哈密庙尔沟平顶冰川雪坑各离子来源比例来自文献^[23]。

式中:SSF% 代表海盐源贡献;CF% 代表陆源贡献;AF% 代表人为源贡献; X 为要计算的降水离子组分。计算结果显示(表 5), Ca^{2+} 和 K^+ 主要来自于非海盐贡献; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 和 NH_4^+ 几乎全部由人类活动所贡献; Cl^- 主要受海盐源影响,而陆源和人为源对其影响微乎其微; Na^+ 的来源受海盐源的影响,同时,气团所经地区有大面积的盐渍土,使得 Na^+ 有相当一部分受陆源影响。这与本文分析的结果一致,即降水气团所经地区分布着大面积的沙漠地带和土壤盐渍化较严重地区,而且农业活动较频繁,使得非海盐源对研究区的降水离子影响较大。本研究结果与陈物华等^[23]对哈密庙尔沟平顶冰川雪坑中主要离子来源比例(Cl^- 除外)结果相似,其主要原因是二者均位于东天山末端、哈尔力克山南坡,榆树沟流域与庙尔沟流域相邻,其地理位置相近,均受西风环流带来的大西洋气流和北冰洋气流影响;两地 Cl^- 的来源出现差异,一方面是由于局地的气候和环境不同,另一方面是哈密庙尔沟平顶冰川雪层在消融期出现淋融引起的结果。本结果与侯书贵^[18]对东天山西段的乌鲁木齐河源区大气降水化学特征研究的结果存在较大差异,可能与榆树沟流域处于塔克拉玛干沙漠、鄯善沙漠和古尔班通古特沙漠的下风向相关,其离子来源受沿途地表环境影响。

3 结论

(1) 榆树沟流域夏季大气降水的 pH 值为 6.8,呈弱酸性,远大于 5.6,采样时段内未发生酸雨的情

况,受降水量大小的影响不明显。电导率在 $3.79 \sim 239 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间变化,变化幅度非常大,受降水量大小的影响显著。

(2) 阴、阳离子平均质量浓度分别是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 阳离子主要化学组成以 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 NH_4^+ 为主,阴离子主要化学组成以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 为主。降水中的酸性物质以硫酸盐为主。榆树沟流域夏季大气降水受人为污染影响非常小。

(3) 夏季降水中不同离子的来源有所不同: SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 和 NH_4^+ 为人为源,主要来源于煤炭燃烧、汽车尾气排放以及农业生产活动; Cl^- 几乎全部来自海盐源,而地壳源对其影响微乎其微; Na^+ 的来源受海盐源影响的同时,有相当一部分受陆源影响; Ca^{2+} 和 K^+ 来自于非海盐源,即主要受地壳和人为活动的影响。

参考文献(References):

- [1] 康世昌,丛志远. 青藏高原大气降水和气溶胶化学特征研究进展[J]. 冰川冻土,2006,28(3):371-379. [Kang Shichang, Cong Zhiyuan. Progress in study on precipitation and aerosol chemistry in the Tibetan Plateau[J]. Journal of Glaciology and Geocryology,2006,28(3):371-379.]
- [2] Tiwaria S, Kulshrestha U C, Padmanabhamurty B. Monsoon rain chemistry and source apportionment using receptor modeling in and around National Capital Region (NCR) of Delhi, India [J]. Atmospheric Environment,2007,41(27):5595-5604.
- [3] Wang Y, Wai K M, Gao J, et al. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in North-eastern China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(13): 2959-2970.
- [4] Calvo A I, Olmo F J, Lyamani H, et al. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Viznar Granada, Spain (2002-2006) [J]. Atmospheric Research, 2010, 96(2/3):408-420.
- [5] 韩茜,钟玉婷,陆辉,等. 乌鲁木齐市碳质气溶胶季节变化及其对霾形成的影响[J]. 干旱区研究,2016,33(6):1174-1180. [Han Xi, Zhong Yuting, Lu Hui, et al. Seasonal variation of carbonaceous aerosol and its effect on haze formation in Urumqi [J]. Arid Zone Research, 2016, 33(6): 1174-1180.]
- [6] 阿衣古丽·艾力亚斯, 玉米提·哈力克, 迈迪娜·吐尔逊. 阿克苏市空气污染及其变化分析[J]. 干旱区研究, 2016, 33(3): 649-654. [Ayiguli Ailiyas, Yummit Halik, Maidina Tursun. Air pollution and its change trend over Aksu City [J]. Arid Zone Research, 2016, 33(3): 649-654.]
- [7] Galloway J N. The composition of precipitation in remote area [J]. Journal of Geophysical Research, 1982, 87(11): 8771-8786.
- [8] Al-Khashman O A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan [J]. Atmospheric Research, 2005, 78(1/2): 1-12.
- [9] Li Y, Yu X L, Cheng H B, et al. Chemical characteristics of precipitation at three Chinese regional background stations from 2006 to 2007 [J]. Atmospheric Research, 2010, 96(1): 173-183.
- [10] Satsangi G S, Lakhani A, Khare P, et al. Composition of rainwater at a semi-arid rural site in India [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(21): 3783-3793.
- [11] Lehmann C M B, Bowersox V C, Larson S M. Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985-2002 [J]. Environmental Pollution, 2005, 135(3): 347-361.
- [12] Zimmermann F, Matschullat J, Brüggemann E, et al. Temporal and elevation-related variability in precipitation chemistry from 1993 to 2002, eastern Erzgebirge, Germany [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2006, 170(1/4): 123-141.
- [13] Namrata D, Ruby D, Gautam R C, et al. Chemical composition of precipitation at background level [J]. Atmospheric Research, 2010, 95(1): 108-113.
- [14] Roy A, Chatterjee A, Tiwari S, et al. Precipitation chemistry over urban, rural and high altitude Himalayan stations in eastern India [J]. Atmospheric Research, 2016, 181: 44-53.
- [15] 田立德, 姚檀栋, 张寅生, 等. 希夏邦马夏季降水中水化学特征 [J]. 环境科学, 1998, 19(6): 1-5. [Tian Lide, Yao Tandong, Zhang Yinsheng, et al. Chemical characteristics of summer precipitation at Xixiabangma, Tibetan Plateau [J]. Environmental Science, 1998, 19(6): 1-5.]
- [16] 任贾文. 祁连山党河南山扎子沟 29 号冰川区雪、降水和地表水化学特征研究 [J]. 冰川冻土, 1999, 21(2): 151-154. [Ren Jiawen. A study of chemical characteristics of snow, precipitation and surface water in the basin of the glacier No. 29 in Danghe Nanshan, Qilian Mountains [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1999, 21(2): 151-154.]
- [17] 康世昌, 秦大河, 姚檀栋, 等. 希夏邦马峰北坡地区夏末降水化学特征探讨 [J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 574-578. [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): 574-578.]
- [18] 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. [Hou Shugui. Chemical characteristics of precipitation at the headwaters of the Urumqi River in the Tianshan Mountains [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2001, 23(1): 80-84.]
- [19] 章典, 师长兴, 假拉. 西藏降水化学分析 [J]. 干旱区研究, 2005, 22(4): 471-475. [Zhang Dian, Shi Changxing, Jia La. Analysis on chemical composition of rainfall on the Tibet Plateau [J]. Arid Zone Research, 2005, 22(4): 471-475.]
- [20] 李向应, 丁永建, 刘时银, 等. 天山哈密庙尔沟平顶冰川和奎屯河哈希勒根 51 号冰川成冰带与雪层 pH 值和电导率对比研究 [J]. 冰川冻土, 2007, 29(5): 710-716. [Li Xiangying, Ding Yongjian, Liu Shiyin, et al. A preliminary study of the stratigraphy profiles, pH and electrical conductivity in snowpits on the Miaogou Flat-Topped Glacier in Hami and the Glacier No. 51 at Haxilegen of the Kuytun River, Tianshan Mountains [J]. Journal of

- Glaciology and Geocryology, 2007, 29(5): 710-716.]
- [21] 李向应, 秦大河, 韩添丁, 等. 中国西部冰冻圈地区大气降水化学的研究进展[J]. 地理科学进展, 2011, 30(1): 3-16. [Li Xiangying, Qin Dahe, Han Tianding, et al. Progress in precipitation chemistry in cryosphere regions of Western China [J]. Progress in Geography, 2011, 30(1): 3-16.]
- [22] 张占峰, 王红磊, 德力格尔, 等. 瓦里关大气降水的化学特征[J]. 大气科学学报, 2014, 37(4): 502-508. [Zhang Zhanfeng, Wang Honglei, Dili Geer, et al. Chemical characteristics of atmospheric precipitation in Waliguan [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2014, 37(4): 502-508.]
- [23] 陈物华, 李忠勤, 怀保娟. 天山哈密庙尔沟平顶冰川雪坑离子浓度特征[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2 307-2 309. [Chen Wuhua, Li Zhongqin, Huai Baojuan. The concentration of ion concentration of snow pit of flat-top glacier in Miaogou River Basin, Eastern Tianshan [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2 307-2 309.]
- [24] Li Z J, Song L L, Tian Q, et al. Characteristics and sources of atmospheric composition based on precipitation chemistry in the Shiyang River Basin, Northwestern China [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2017, 10(2): 40.
- [25] 魏文寿, 胡汝骥. 中国天山的降水与气候效应[J]. 干旱区地理, 1990, 13(1): 29-36. [Wei Wenshou, Hu Ruji. Precipitation and climate conditions of Tianshan Mountains [J]. Arid Land Geography, 1990, 13(1): 29-36.]
- [26] 骆光晓, 艾力, 祁先明, 等. 榆树沟流域水文特征[J]. 新疆气象, 2002, 25(5): 19-20, 37. [Luo Guangxiao, Ai Li, Qi Xianming, et al. Hydrological characteristics of the Yushugou Valley [J]. Xinjiang Meteorological, 2002, 25(5): 19-20, 37.]
- [27] 张洪艳, 刘虹. 新疆榆树沟流域水文水资源分析[J]. 黑龙江水利科技, 2011, 39(5): 8-9. [Zhang Hongyan, Liu Hong. Analysis of hydrology and water resources in Yushugou River Basin, in Xinjiang [J]. Heilongjiang Science and Technology of Water Conservancy, 2011, 39(5): 8-9.]
- [28] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 365-446. [Tang Xiaoyan, Zhang Yuanhang, Shao Min. Atmosphere Environmental Chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 365-446.]
- [29] 王璟. 大气降水中离子化学特征及来源分析[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(3): 73-92. [Wang Jing. Chemical characteristics of ions in atmospheric precipitation and their source analysis [J]. Environmental Science and Management, 2012, 37(3): 73-92.]
- [30] 冯芳, 李忠勤, 张明军, 等. 天山乌鲁木齐河源区径流水化学特征及影响因素分析[J]. 资源科学, 2011, 33(12): 2 238-2 247. [Feng Fang, Li Zhongqin, Zhang Mingjun, et al. Hydrochemical characteristics and controls of runoff at the headwaters of the Urumqi River, Eastern Tianshan Mountain [J]. Resources Science, 2011, 33(12): 2 238-2 247.]
- [31] 姚檀栋, 盛文坤, 杨志红, 等. 青藏高原的雪冰化学研究[C]//青藏高原冰川气候与环境. 北京: 科学出版社, 1993: 8-15. [Yao Tandong, Sheng Wenkun, Yang Zhihong, et al. The Study of Snow Ice in Tibet Plateau[C]//Glacial Climate And Environment in Tibet Plateau. Beijing: Science Press, 1993: 8-15.]
- [32] 牛彧文, 顾骏强, 俞向明, 等. 有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 30(2): 150-154. [Niu Yuwen, Gu Junqiang, Yu Xiangming, et al. Impact of organic acids on rainwater acidification in the background air of the Yangtze River Delta [J]. China Environmental Science, 2010, 30(2): 150-154.]
- [33] 吴起鑫, 韩贵琳. 三峡水库库首地区大气降水化学特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(3): 385-390. [Wu Qixin, Han Guilin. Chemical characteristics of rainwater collected in the head region of Three Gorges Reservoir [J]. China Environmental Science, 2012, 32(3): 385-390.]
- [34] 蔺晖钧. 四川三个典型地区大气降水化学特征初步探讨[D]. 四川: 四川农业大学, 2011. [Lin Huijun. Preliminary Study on the Chemistry Features of Atmospheric Precipitation of Three Typical Regions in sichuan [D]. Sichuan: Sichuan Agricultural University, 2011.]
- [35] 任丽红, 陈建华, 白志鹏, 等. 海南五指山和福建武夷山降水离子组成及来源[J]. 环境科学研究, 2012, 25(4): 404-410. [Ren Lihong, Chen Jianhua, Bai Zhipeng, et al. Ionic composition and source analysis of precipitation at Wuzhi Mountain in Hainan Province and Wuyi Mountain in Fujian Province [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(4): 404-410.]
- [36] 赵亮, 鲁群岷, 李莉, 等. 重庆万州区大气降水的化学特征[J]. 三峡环境与生态, 2013, 32(2): 9-15. [Zhao Liang, Lu Qunmin, Li Li, et al. Chemical characteristics of atmospheric precipitation at Wanzhou District of Chongqing [J]. Environment and Ecology in the Three Gorges, 2013, 32(2): 9-15.]
- [37] 卢爱刚, 王少安, 王晓艳. 渭南市降水中常量无机离子特征及其来源解析[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2 187-2 194. [Lu Aigang, Wang Shao'an, Wang Xiaoyan. Characteristics and source apportionment of constant inorganic ions in precipitation in Weinan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(6): 2 187-2 194.]
- [38] 肖辉, 沈志来, 黄美元. 西太平洋热带海域降水化学特征[J]. 环境科学学报, 1993, 12(2): 143-149. [Xiao Hui, Shen Zhilai, Huang Meiyuan. Chemical characteristics of tropical Western Pacific precipitation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1993, 12(2): 143-149.]
- [39] Keene W C, Pszenny A A P, Galloway J N, et al. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91(D6): 6 647-6 658.
- [40] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(8): 1 273-1 285.
- [41] Ahmed A F M, Singh R P, Elmubarak A H. Chemistry of atmospheric precipitation at the Western Arabian Gulf Coast [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, 24(12): 2 927-2 934.
- [42] Anatolaki C, Tsiouridou R. Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation: A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece [J]. Atmospheric Research, 2009, 92(1): 100-113.

Chemical Properties of Summer Precipitation in the Yushugou River Basin in the East Tianshan Mountains

WANG Xiao-yan, JIANG Chan-wen

(College of Chemistry and Environment Sciences, Weinan Normal University/Key Laboratory for Ecology and Environment of River Wetlands in Shanxi Province, Weinan 714000, Shanxi, China)

Abstract: As an effective means to study the change of atmospheric chemical composition, atmospheric precipitation chemistry could accurately reflect the local atmospheric environmental quality and air pollution. The precipitation chemical properties far away from human colonies can reflect the background value of atmospheric chemistry, and can also help us to study the atmosphere chemical conversion, transmission and the formation process and mechanism of acid rain. Restricted by the seasonal precipitation distribution and the observation conditions in drainage basin, the pH value, EC and ion composition in precipitation in the Yushugou River Basin in the east Tianshan Mountains from May to August 2013 were analyzed. The ionic sources were simultaneously investigated. The results showed that precipitation was neutral with mean pH value of 6.8. It suggested that there was no acid rain during the sampling period in the study area. The EC was in a range of $3.79 - 239 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$, and it was obviously affected by precipitation. With the increase of rainfall, the under cloud wash action diluted the conductive ions in precipitation, and the precipitation conductivity decreased correspondingly. The concentrations of cations and anions were in the orders of $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ and $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ respectively. The cationic order was exactly the same as that of the elements in crust and different from that of cation concentration in seawater ($\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$). It may be due to the geographic location. The Yushugou River Basin is located in an arid area where large deserts are distributed. The $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ ratio (1.76) indicated that SO_4^{2-} was the main acid-causing substance in precipitation. The sources of the different ions in summer precipitation were different. SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- and NH_4^+ came mainly from man-made sources, such as coal burning, vehicle emission and agricultural production activities. Cl^- almost came from the sea salt source and crust source. The sodium concentration was mainly affected by sea salt, and a quite part of which was from terrigenous sources. Ca^{2+} and K^+ came from the non-sea-salt and affected mainly by the earth surface and human activities. In the study area, there were four water vapor paths including the northwest, southwest, southeast and north paths. Air mass from the northwest path originated from west Russia and Kazakhstan and passed through west Xinjiang. Water vapor originated from Mongolia passed across west Inner Mongolia with low population density and relatively underdeveloped economy. Human activities were frequent along the northwest path. There were the large deserts with alkaline soil along the northwest and north paths. Large amounts of alkaline substances were carried up to the atmosphere where alkaline substances could neutralize acid rain. Water vapor from the southwest path was from southwest inland of China and passed over the east Qinghai-Tibet Plateau. Vegetation in southwest inland grew well and less affected by human activities. Air mass along the southeast path was from the midwest region of China, and the vegetation coverage was very low, so precipitation was greatly influenced by terrigenous sources.

Key words: precipitation; chemical property; ion source; air trajectories; Yushugou River Basin; East Tianshan