

喀斯特森林雨水的地球化学特征

——以贵州茂兰国家级自然保护区为例

韩贵琳¹, 唐 杨², 谭 秋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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 贵州师范大学 地理与生物科学学院, 贵阳 550001

摘要: 贵州茂兰喀斯特原始森林地区 25 个雨水样品的化学组成研究表明, 该区雨水的 pH 值为 4.4~7.2, 平均为 5.1。雨水样品富 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 。 NH_4^+ 是最主要的阳离子, 平均值为 $56.8 \mu\text{mol/L}$, 占阳离子组成的 26%~74%, Ca^{2+} 次之, 平均值为 $14.8 \mu\text{mol/L}$, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 之和占了阳离子组成的 71%~94%, SO_4^{2-} 是最主要的阴离子, 平均值为 $39.2 \mu\text{mol/L}$, 占了阴离子组成的 69%~91%, Cl^- 次之, 平均值为 $9.5 \mu\text{mol/L}$ 。 SO_4^{2-} 和 Cl^- 占了阴离子组成的 71%~96%。与中国其他地区的雨水样品相比, 茂兰地区雨水离子含量要低 1~2 个数量级; 物质来源分析表明茂兰地区雨水中溶质主要来源于自然过程的输入, 人为活动输入可以忽略不计。

关键词: 雨水; 喀斯特森林; 茂兰国家级自然保护区; 贵州

中图分类号: P592 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2008)04-0363-06

Geochemical Composition of Rainwater in Karst forest: Case Study of Maolan Nature Reserve, Guizhou Province

HAN Gui-lin¹, TANG Yang^{1,2}, TAN Qiu³

1. The State Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Geography and Biology Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China

Abstract: Twenty-five rainwater samples from Maolan National Natural Reserve, Guizhou Province, have been characterized for their chemical compositions. The pH value varies from 4.4 to 7.2 (mean value is 5.1). NH_4^+ and Ca^{2+} are the principal cations in the rainwater samples and their mean values are 56.8 and 14.8 $\mu\text{mol/L}$, respectively. The sum of NH_4^+ and Ca^{2+} accounts for 71%–94% of the total cations in the studied rainwater samples. SO_4^{2-} with a mean content of 39.2 $\mu\text{mol/L}$ is the predominant anion, and Cl^- with a mean content of 9.5 $\mu\text{mol/L}$ is the second important one. The sum of SO_4^{2-} and Cl^- together accounts for 71%–96% of the total anions. Compared with rainwater samples of other areas in China, the ion contents of the rainwater samples of Maolan National Natural Reserve are relatively lower in 1 to 2 order of magnitude, which may suggest that the contribution of human activities is negligible and the natural inputs are the major atmospheric sources in Maolan.

Key words: rainwater; karst forest; Maolan National Natural Reserve; Guizhou Province

近年来, 由于世界工业化所导致的酸沉降问题越来越受到人们的重视, 大量研究表明这些酸性物质将会对生态系统造成直接的破坏从而影响人体健康^[1~3]。上世纪 70 年代以来, 我国对煤燃烧导致的

酸雨问题进行了一系列研究^[4~6], 但对喀斯特森林地区降雨的地球化学研究较少。贵州茂兰国家级自然保护区内的喀斯特森林是世界上同纬度地带所独有的珍贵森林资源, 对喀斯特地貌的发育理论、水文

收稿日期: 2008-07-24 收到

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-306), 国家自然科学基金资助项目(40673010)

第一作者简介: 韩贵琳(1971—), 女, 博士, 研究员, 专业方向: 地球化学, 获第 12 届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖。

地质效应和森林群落的研究有重要价值。笔者研究了贵州茂兰国家级自然保护区雨水的化学组成,以了解雨水中溶质的物质来源及其对生态-水文系统的潜在影响,并为整个西南喀斯特水循环系统的水文地球化学研究提供背景值。

1 样品采集和分析

荔波县位于贵州省黔南布依族苗族自治州,地处亚热带南部,属亚热带季风湿润气候,四季分明,雨量充沛,雨热同季。根据荔波县气象站(海拔423.9 m)记录,年均气温18.3℃,年均降水量1320 mm,每年4~10月降水量为1162 mm,占年降水量的80%^[7]。茂兰国家级自然保护区在荔波县境内黔、桂交界地带,地理位置为东经107°52′10″~108°05′40″,北纬25°09′20″~25°20′50″,总面积2万公顷,是世界同纬度地区独有的残存原生性强、相对集中、相对稳定的喀斯特原始森林生态系统。由石炭系、二叠系碳酸盐岩组成的茂兰向斜南北贯穿全区,控制着地层、岩石的分布。茂兰喀斯特森林区的岩石主要为石灰岩和白云岩,仅个别地点有石英砂岩及夹于其中的少量页岩。

采样点位于茂兰西北部喀斯特森林湿地保护项目点(拉桥水族寨)。从2007年5月到2008年3月共收集雨水样品25件。样品多收集于雨季的6~8月。样品分析前均储存于4℃的冰箱中。

降雨结束后现场测定雨水温度(T)、电导(EC)、酸碱度(pH),用酸碱滴定法测定雨水中 HCO_3^- 含量。雨水样品过滤(0.22 μm Millipore 滤膜)后装入100 mL预净化处理过的聚乙烯瓶中,在实验室中用离子色谱(Dionex DX-120)测定阴离子含量(F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)。用于测定阳离子的样品立即加入超纯 HNO_3 ,将样品酸化到 $\text{pH} < 2$ 保存,用原子吸收光谱(PE-601)测定其中阳离子(K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})含量。 NH_4^+ 用纳氏试剂分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 主要离子的组成变化特征

样品的各主要理化指标和离子浓度组成见表1。雨水pH值普遍较低(4.41~7.2),平均值为5.1。研究^[8,9]表明,由于 CO_2 、 NO_x 和 SO_2 常常溶解于云层的水滴中,使即便无污染的雨水也都偏酸

表1 茂兰地区雨水样品的化学组成
Table 1 The chemical composition in rainwater samples from Maolan

样品编号	采样日期	pH	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\mu\text{mol/L}$
LB-01	2007-5-12	5.23	37.78	10.72	10.65	35.75	7.61	3.91	37.96	3.40	50.37	
LB-02	2007-5-20	5.80	241.17	3.44	9.50	28.35	5.60	5.07	14.20	9.19	135.72	
LB-03	2007-5-24	4.41	43.56	7.15	2.83	33.60	4.59	1.66	5.04	4.70	67.05	
LB-04	2007-5-29	5.11	45.50	3.44	2.86	13.85	5.80	1.26	6.06	2.45	40.49	
LB-05	2007-6-1	5.37	30.00	2.35	2.06	6.40	0.82	0.10	2.64	2.06	15.80	
LB-06	2007-6-6	4.95	31.94	3.82	3.35	6.80	1.19	1.02	8.51	2.13	18.18	
LB-07	2007-6-12	5.04	30.00	2.00	1.49	7.18	1.23	0.35	3.47	1.07	18.72	
LB-08	2007-7-1	5.06	55.22	5.65	6.30	10.43	2.06	1.19	7.22	2.08	32.38	
LB-09	2007-7-2	5.54	68.78	7.69	10.76	9.33	2.51	2.82	12.97	2.49	36.36	
LB-10	2007-7-6	5.21	57.83	6.05	9.26	29.05	4.24	9.27	10.21	3.83	59.57	
LB-11	2007-7-12	5.34	19.89	5.70	6.75	12.55	3.17	0.62	10.64	0.80	9.95	
LB-12	2007-7-24	7.20	49.33	5.47	8.81	10.75	1.28	1.43	10.04	1.77	13.73	
LB-13	2007-7-26	5.12	69.22	6.42	33.20	19.53	5.35	2.04	40.82	2.92	40.29	
LB-14A	2007-8-21(上午)	5.19	42.22	8.95	4.09	12.83	1.40	1.16	0.56	4.03	13.29	
LB-14	2007-8-21(晚上)	5.26	53.11	5.82	6.00	39.51	2.35	1.04	6.27	2.75	38.87	
LB-15	2007-8-22	4.56	56.89	4.92	3.35	8.23	1.11	0.61	3.75	2.96	54.55	
LB-16	2007-8-23	4.59	35.11	3.95	3.87	5.45	0.91	0.33	3.06	1.24	34.63	
LB-17	2007-8-23	4.96	27.50	2.03	1.49	2.65	0.37	0.07	2.18	0.85	15.58	
LB-18	2007-8-24	5.21	37.00	3.74	2.52	4.93	0.78	0.55	2.74	1.20	16.75	
LB-19	2007-8-26	5.43	22.78	0.68	0.80	3.95	0.21	0.68	3.55	0.55	6.03	
LB-20	2007-9-8	4.81	42.67	5.49	1.91	6.23	0.66	1.11	4.88	2.85	35.94	
LB-21	2007-12-21	4.90	63.56	11.85	2.17	26.98	4.24	0.84	9.70	3.68	61.56	
LB-22	2007-12-22	5.36	67.33	15.90	6.96	16.13	2.06	0.74	10.21	2.55	41.98	
LB-23	2008-3-9	4.41	126.11	16.77	6.87	17.10	3.05	1.16	16.36	9.50	93.99	
LB-24	2008-3-21	4.51	64.44	9.54	2.52	5.60	0.86	0.63	5.08	2.81	28.13	

性,pH 值为 5.0~5.6。雨水 pH 值低于 5.0 可能是受人为活动输入的酸性污染物的影响,而 pH 值高于 5.6 表明有碱性物质存在。样品中只有 1 个样品的 pH 值高于 7.0,大部分样品的 pH 值在 5.0~5.2,约有 40%的样品的 pH 值低于 5.0。低 pH 值也许与雨水中天然的 H₂SO₄、弱的有机酸或人为活动带来的 H₂SO₄、HNO₃ 有关。从表 1 可以看出,阳离子组成(TZ⁺=K⁺+Na⁺+Ca²⁺+Mg²⁺)超出阴离子组成(TZ⁻=F⁻+Cl⁻+NO₃⁻+SO₄²⁻),其差别可以归因于未检测雨水样品中的有机酸。表 1 还表明,茂兰地区雨水样品中离子浓度变化范围较大,采样期间的离子平均含量顺序为: NH₄⁺>SO₄²⁻>Ca²⁺>Cl⁻>Na⁺>K⁺>NO₃⁻。NH₄⁺ 是最主要的阳离子,变化范围为 24.7~241 μmol/L(平均值为 56.8 μmol/L)。其次是 Ca²⁺(2.7~35.8 μmol/L),平均为 14.8 μmol/L。NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 之和占总

阳离子的 71%~94%。SO₄²⁻ 是最主要的阴离子,变化范围为 15.6~135.7 μmol/L(平均值为 39.2 μmol/L),其次为 Cl⁻(0.6~40.8 μmol/L),平均值为 9.5 μmol/L,SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 之和占总阴离子的 71%~96%。表明这 4 种离子是影响茂兰地区雨水化学性质的主导性离子。

表 2 列出了雨水样品中离子间的相关关系。Na⁺ 与 Cl⁻ 之间有非常好的相关关系;由于 SO_x 和 NO_x 在大气化学性质中的相似性,NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 之间也有非常好的相关关系。NH₄⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 之间的相关系数分别为:0.88,0.61,0.59 以及 0.85,0.52,0.47,这表明 NaCl、MgCl₂、NH₄SO₄、(NH₄)₂SO₄、CaSO₄、MgSO₄ 和 NH₄NO₃ 是茂兰雨水中的主要化合物,往往形成于大气沉降过程。

表 2 茂兰雨水样品中主要离子的相关系数

Table 2 The correlation coefficients of ionic concentrations in rainwater samples from Maolan

	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
H ⁺	1									
NH ₄ ⁺	0.03	1								
K ⁺	0.33	0.25	1							
Na ⁺	-0.21	0.27	0.18	1						
Ca ²⁺	0.01	0.37	0.38	0.32	1					
Mg ²⁺	-0.08	0.39	0.30	0.50	0.81	1				
F ⁻	-0.22	0.41	0.07	0.35	0.57	0.55	1			
Cl ⁻	-0.14	0.24	0.35	0.84	0.48	0.71	0.37	1		
NO ₃ ⁻	0.35	0.85	0.49	0.18	0.52	0.47	0.40	0.27	1	
SO ₄ ²⁻	0.30	0.88	0.36	0.20	0.61	0.59	0.50	0.30	0.89	1

2.2 主要离子的来源

一般大气气溶胶主要来源于海相输入、陆生输入(矿物尘)、火山灰、生物材料以及人为活动的输入,而雨水溶质的主要化学组成受大气化学组成的影响^[10~12]。通常受人为活动或沙尘影响的雨水样品富集 Ca²⁺,而受海相输入影响的雨水样品富集 Na⁺ 和 Cl⁻,而相对亏损 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻。

阴阳离子三角图不仅可以表示雨水中主要离子组成的变化,还可以初步判别溶质的主要来源。阴离子三角图上,受海相输入影响的雨水的溶质通常富含 Cl⁻,而 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 含量较低,因此数据点应落在靠近 Cl⁻ 离子一端;人为活动产生较高的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻,数据点应落在 SO₄²⁻-NO₃⁻ 线上;人为活动或尘埃影响大的雨水数据点通常应落在靠近 Ca²⁺ 一端或 Ca²⁺-Mg²⁺ 线上,海相输入影响大的雨水数据点通常落在靠近 Na⁺+K⁺ 一端。阴阳离

子三角图(图 1)显示了茂兰地区雨水中主要离子组成的变化,所引用的中国其他地区雨水的化学组成特征以供对比。与南宁、广州等城市雨水相比,茂兰地区雨水样品 Ca²⁺ 的相对含量较低,而 NH₄⁺ 相对高得多,这是由于雨水中的 Ca²⁺ 主要来源于局地尘土的贡献,表明城市建设施工产生的尘埃往往使城市雨水中 Ca²⁺ 的相对含量较高;NH₄⁺ 主要来源于农业活动中农药和化肥的使用以及碱性土壤中 NH₃ 的释放。茂兰原始森林植被覆盖密度大,气候湿润,扬尘对雨水中的 Ca²⁺ 贡献小,而周边农业活动对雨水中的 NH₄⁺ 贡献大;与中国东南部(福建地区)雨水相比,茂兰雨水中 K⁺+Na⁺ 相对含量低得多,这与福建的地理位置有关,K⁺+Na⁺ 受海相输入的影响较大,而茂兰地处内陆输入的 K⁺+Na⁺ 自然少得多。与贵阳、南宁、广州等城市雨水的阴离子组成特征相比,城市地区雨水的 NO₃⁻ 相对含量远高

于茂兰地区,这主要归因于城市工厂高温燃烧过程、汽车的尾气排放等因素;而东南部(福建地区)雨水的 Cl^- 相对含量远高于茂兰雨水样品,同样是因为地理

环境之使然,海相输入的 Cl^- 是其最主要的阴离子。茂兰雨水样品的高 NH_4^+ 以及相对较高的 Ca^{2+} 含量主要是受区内农业活动和局地飞尘的影响。

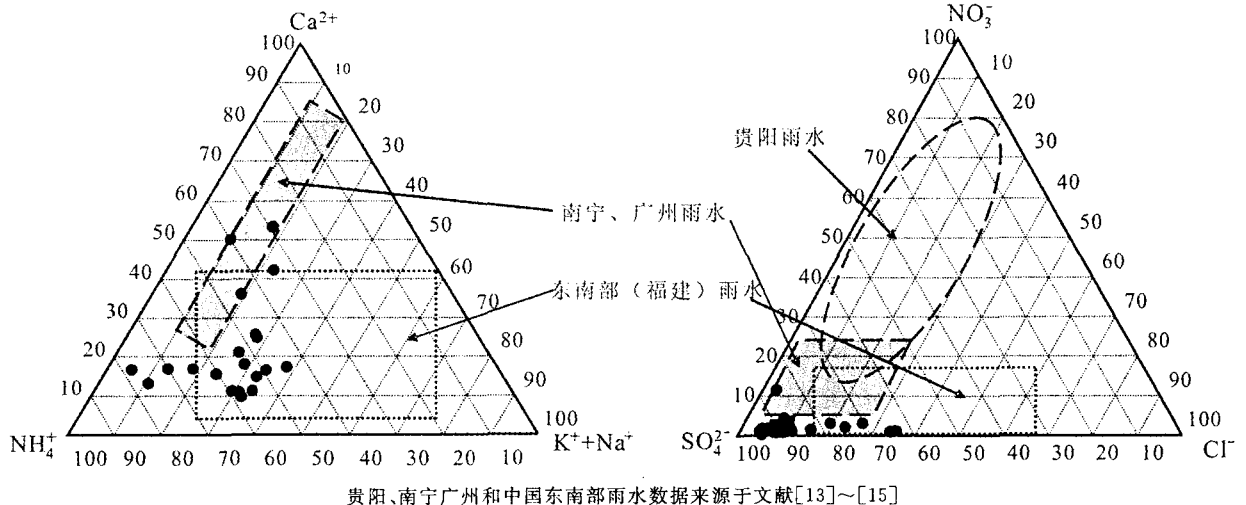


图1 茂兰地区雨水的阳离子和阴离子组成三角图

Fig. 1 Ternary diagrams showing cation and anion compositions in rainwater from Maolan

2.3 阴离子的主要来源

Na 一般可以作为海相来源气溶胶的指示剂,陆生成因的 Na 对雨水的贡献非常小。因此,可以用其他元素与 Na 的离子浓度比值来鉴别雨水中溶质的海洋来源。图2为茂兰地区雨水样品的元素- Na 标准化图。由图2可知,大部分样品的 Cl^-/Na^+ 值高于海水($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.17^{[16]}$),表明有其他来源的 Cl^- 输入。 Cl^- 可能来源于含氯有机化合物(如聚氯乙烯)的燃烧和分解^[17],造纸工业的漂白剂也会产生 HCl 气体。采样点周围没有造纸厂和垃圾场,因此雨水中的 Cl^- 只能来源于自然过程或含 Cl^- 污染物质的远距离输送。

一般而言, NO_3^- 及 SO_4^{2-} 为主要的致酸物质,由硫氧化物(SO_2)与氮氧化物(NO , NO_2)转化而来。雨水中的 NO_3^- 归因于工厂高温燃烧过程和汽车尾气排放的输入,因此 NO_3^- 可以作为人为活动的示踪剂^[18,19]。茂兰雨水样品的 NO_3^- 浓度非常低,表明人为活动对茂兰雨水的影响较小。相反, SO_4^{2-} 的来源较复杂,既有海洋来源(海水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.12^{[20]}$),也有人为活动的输入。由图2可知,所有样品的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 值都高于海水,表明雨水中海相输入的 SO_4^{2-} 贡献很小。研究表明,中国燃煤占能源的70%,大量 SO_2 气体的释放是中国酸雨的最主要成因^[6]。采样点周围居民很少,几乎没有什么与燃煤有关的工业活动,因此虽然样品中 SO_4^{2-} 含量较高,但不可能是当地燃煤所致;应该是来自其

他地区燃煤产生的 SO_2 的远距离输送,也可能来自原始森林生物地球化学产物的输入。考虑到贵阳—柳州—南宁一带是南方主要的酸雨沉降带,因此样品中相对高含量的 SO_4^{2-} 应该主要来自 SO_2 的远距离输送。生物地球化学产物的输入量尚需同位素研究工作的验证。

2.4 阳离子的主要来源

通常雨水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 以硫酸和硝酸的形式存在,因此雨水样品的酸度取决于 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相对浓度,高的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度通常导致低的 pH 值。但茂兰地区雨水样品中 H^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子相关关系不明显, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度高, pH 值未必低。这主要是 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 等碱性离子的中和作用。 NH_4^+ 主要源于农药和化肥的使用^[21]。另外, NH_3 的浓度随土壤 pH 值的增加而增高,茂兰喀斯特森林地区的土壤 pH 值为 $7\sim 8^{[7]}$,使雨水样品中的 NH_4^+ 也较高。

雨水中 Ca^{2+} 来源的鉴别对研究酸雨问题极其重要,因为 Ca^{2+} 不仅是中和酸性物质最主要的离子,也是植物生长不可缺少的元素。雨水中的 Ca^{2+} 主要来自:1)人为活动,如城市建设、交通、水泥厂的尘埃均会释放出大量的 Ca^{2+} ,建筑物释放出的 Ca^{2+} 也会形成气溶胶在大气圈中传播^[19];2)岩石、土壤的风化,如碳酸盐岩的风化和土壤中 CaCO_3 的溶解;3)长距离土壤尘的传输。但风能吹起的颗粒物直径远远大于 $2.5\ \mu\text{m}$,而大的颗粒物很快从大气

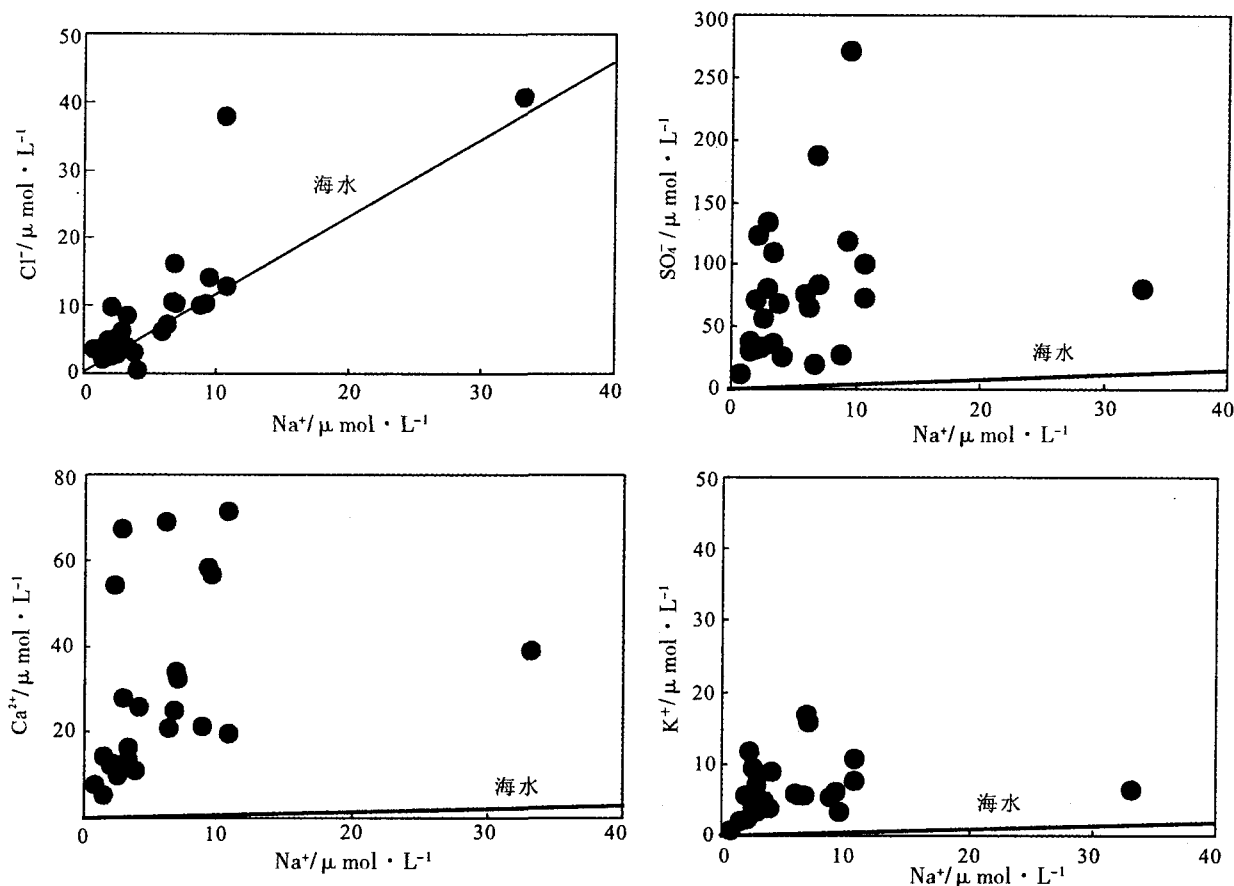


图2 茂兰地区雨水样品的元素-Na 标准化图

Fig. 2 Element-to-Na⁺ ratios of rainwater composition from Maolan

圈中沉积下来,从而导致大的颗粒物在大气中驻留时间较短^[22],因此 CaCO₃ 一般都是当地来源。土壤尘中方解石的溶解也会导致高浓度的 Ca²⁺,茂兰地区的石灰岩和白云岩应该是雨水中高 Ca²⁺ 的主要原因。

3 小 结

表3列出了中国其他城市雨水的 pH 值和离子

组成。从表3可见,除北京外,茂兰地区的 pH 值最高,几乎等同于未受污染的天然雨水的 pH 值。同样,茂兰雨水样品中的所有离子浓度均远低于其他城市的雨水样品。即使茂兰雨水样品中 SO₄²⁻ 含量远高于其他阴离子,但相对于其他城市雨水来说,还是低一个数量级以上,这表明研究区几乎未受人为活动的影响。笔者认为茂兰地区雨水样品的化学组成代表了典型的喀斯特原始森林雨水的地球化学特

表3 中国部分地区雨水的化学组成和 pH 值

Table 3 Comparison of the major ions concentration in Maolan with other sites in China

地区	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	文献
北京	6.74	59.1	81	168.8	224.4	38.2	77.4	380	—	[4]
成都	4.4	42.3	30.4	215.8	250.7	20.8	22.6	96	16.6	[23]
重庆	4.6	40.3	43.2	210.9	386.6	15.2	39.8	103.6	6.6	[23]
贵阳	4.53	21.2	48.2	94	—	11	4	56.6	12.7	[13]
长沙	4.32	9.6	21.8	71.5	70.4	3.8	3.9	31	2.8	[24]
南京	5.09	154	34.5	106	289	10.5	13	143.5	15	[24]
上海	4.49	58.3	49.8	99.8	80.9	14.9	50.1	102	14.8	[25]
南宁	4.95	39.1	45.15	142.6	131.26	12.08	27.36	91.2	9.93	[14]
广州	4.48	41.93	37.89	170.7	177.62	28.64	31.77	150.4	11.68	[14]
茂兰	5.14	9.5	2.9	39.2	56.8	6.85	6.0	14.8	2.6	本次研究

注：“—”表示未检出

征,可以作为西南喀斯特地区水文地球化学的基础数据。目前看来,尽管 SO_4^{2-} 相对含量较高,但绝对浓度并不高,pH 值表明雨水没有明显的酸化趋势,但茂兰处在贵阳—柳州—南宁强酸雨沉降区之间,人为活动引起的水体酸化将可能导致这片独有的喀斯特原始森林的退化和破坏,应当引起高度关注。

参考文献 (References):

- [1] Lara L B L S, Artaxo P, Martinelli L A, *et al.* Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4937—4945.
- [2] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 747—755.
- [3] Mouli P C, Mohan SV, Reddy, S J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: Influence of terrestrial sources on ionic composition[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 999—1008.
- [4] Zhao D, Xiong J, Xu Y, *et al.* Acid rain in southwestern China [J]. *Atmospheric Environment*, 1988, 22: 349—358.
- [5] Larssen T, Lydersen E, Tang D, *et al.* Acid rain in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 418—425.
- [6] 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: 1706—1716.
- [7] 周政贤. 茂兰喀斯特森林科学考察集[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1987.
Zhou Zhengxian. Scientific survey of the Maolan Karst Forest [M]. Guiyang: Guizhou Renmin Press, 1987(in Chinese).
- [8] Charlson R J, Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater[J]. *Nature*, 1982, 295: 683—685.
- [9] Galloway J N, Savoie D L, Keene W C, *et al.* The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulfate, nitrate, methanesulfonate, and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27: 235—250.
- [10] Roy S, Negrel P A. Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France) [J]. *Science of Total Environment*, 2001, 277: 225—239.
- [11] Chetelat B, Gaillardet J, Freydisier R, *et al.* Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 235 (1—2): 16—30.
- [12] Negrel P, Guerrot C, Millot R. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in France: Influence of sources and Hydrogeochemical implications[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2007, 43(3): 179—196.
- [13] Han G, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China [J]. *Science of Total Environment*, 2006, 165—174.
- [14] 齐立文,王文兴. 我国低纬度、亚热带地区的降水化学及其雨水酸化趋势分析[J]. *环境科学研究*, 1995, 8(1): 12—20.
Qi Liwen, Wang Wenxing. Precipitation chemistry and trends of rainwater acidification at the low latitude and subtropics of China[J]. *Res. Environ. Sci.*, 1995, 8(1): 12—20. (in Chinese)
- [15] Yu S, Gao C, Cheng Z, *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, 47—48: 245—269.
- [16] Berner E K, Berner R A. *The Global Water Cycle. Geochemistry and Environment*[M]. Prentice-Hall, New York, 1987: 394.
- [17] Sigg, Stum W, Zobrist J, *et al.* The chemistry of fog factors regulating its composition[J]. *Chimia*, 1987, 41: 159—165.
- [18] Colin J L, Renard D, Lescoat V, *et al.* Relationship between rain and snow acidity and air mass trajectory in eastern France[J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23: 1487—1498.
- [19] Sanusi A, Wortham H, Millet M, *et al.* Chemical composition of rainwater in eastern France[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(1): 59—71.
- [20] Jacob D J, Waldman J M, Muncer J W, *et al.* Chemical composition of fogwater collected along the California coast[J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 8: 730—739.
- [21] Galloway J N. Acid deposition: Perspectives in time and space [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 85: 15—23.
- [22] Andreae M O, Andreae T W, Ferek R J, *et al.* Long-range transport of soot carbon in the marine atmosphere[J]. *The Science of the Total Environment*, 1984, 36: 73—80.
- [23] 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: 851—861.
- [24] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea[J]. *Atmospheric Research*, 2007, 85: 84—97.
- [25] Huang K, Zhuang G, Xu C, *et al.* The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Research*, 2008, 89: 149—160.