

# 三峡水库库首地区大气降水化学特征

吴起鑫<sup>1,2</sup>, 韩贵琳<sup>1\*</sup> (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, 贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 2009年6月~2010年7月对三峡水库库首地区大气降水的水化学特征进行了连续1年的研究。结果表明:三峡库首地区大气降水酸化严重,超过1/3的降水pH值低于4.5。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 为降水中的最主要阴离子,雨量加权平均值分别为161.90, 65.24 $\mu\text{eq/L}$ ,二者分别占无机阴离子总量的66%、27%。 $\text{Ca}^{2+}$ 是最主要的阳离子,离子含量在8.89~932.90 $\mu\text{eq/L}$ 之间,雨量加权平均浓度为108.34 $\mu\text{eq/L}$ ,占无机阳离子总量的43%。季节变化分析表明,夏秋季节降水酸化严重,而冬春季节降水酸化不明显。不同季节相对酸度(FA)和中和因子(NF)分析表明,冬春季节的降水酸度主要受 $\text{Ca}^{2+}$ 离子的中和作用控制。主要离子来源分析表明, $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 主要来源于化石燃料燃烧, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 主要为海源输入的贡献,而 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 主要来源于陆壳颗粒物。

**关键词:** 三峡水库; 大气降水; 化学特征; 来源分析

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2012)03-0385-06

**Chemical characteristics of rainwater collected in the head region of Three Gorges Reservoir.** WU Qi-xin<sup>1,2</sup>, HAN Gui-lin<sup>1\*</sup> (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). *China Environmental Science*, 2012,32(3): 385~390

**Abstract:** Rainwater samples were collected in the head region of Three Gorges Reservoir from June 2009 to July 2010 and the pH and major ion concentrations were measured. The rain in this region were seriously acidized, more than one third of the rain events' pH were lower than 4.5.  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were the main anions, and their volume-weighted mean were 161.90 $\mu\text{eq/L}$  and 65.24 $\mu\text{eq/L}$ , respectively, which account for 66% and 27% of the total measured anions.  $\text{Ca}^{2+}$  was the dominant cation in rainwater with a volume-weighted mean value 108.34 $\mu\text{eq/L}$  (8.89~932.90 $\mu\text{eq/L}$ ). The seasonal variations of the pH show that the rainwater were more acidized in summer and autumn than those in winter and spring. Results of fractional acidity (FA) and neutralization factors (NF) indicated that the acidity of rainwater in winter and spring were neutralization caused by  $\text{Ca}^{2+}$ . Studies of the origins of major ions showed that  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were from fossil fuels, and  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  were from sea sources, while  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from the terrestrial mineral particles.

**Key words:** Three Gorges Dam; rainwater; chemical characteristics; sources

酸雨一直是我国主要的环境问题之一,目前我国酸雨污染区已由“七五”时期的西南等少数地区,扩展到长江以南、青藏高原以东的大部分地区及四川盆地广大地区<sup>[1]</sup>。湖北省地处华中酸雨带的北缘,西部紧邻我国大西南酸雨区,与华南地区同为我国酸沉降通量最大的地区<sup>[2]</sup>。而长江三峡河谷地带已经是目前我国酸雨出现频率高、强度较为严重的区域之一<sup>[3-4]</sup>。三峡水库建成后,形成一个长达600km的巨大狭长型水库,水库下起于湖北宜昌,上止于重庆,库尾属于我国规划的“两控区”的西南酸雨控制区,而库首则处于华中

酸雨控制区北缘<sup>[4]</sup>,因此,酸雨对三峡水库水质、水生态系统的影响不可忽视。

目前,对湖北地区酸雨的研究主要是关注其时空分布特征以及其与气象条件的相互关系<sup>[3-6]</sup>,而对酸降水化学的系统分析相对较少<sup>[7]</sup>。本研究通过对三峡库首区秭归县城1年的大气降水的水化学特征分析,了解大气降水的酸度及其酸化

收稿日期: 2011-06-08

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN109);国家自然科学基金(40973088,40721062)

\* 责任作者, 研究员, hanguilin@vip.skleg.cn

原因,讨论降水中不同组分来源及控制因素,以期作为当地大气污染防治提供依据。

## 1 研究区域与方法

### 1.1 研究区域

秭归县位于湖北省西部(图 1),长江西陵峡畔,110°18'~111°0'E,30°38'~31°11'N,东邻宜昌,南连长阳,西接巴东,背靠兴山,属于长江上游下段的三峡河谷地带。该县地处亚热带季风气候区,气候温和湿润、雨量充沛、四季分明,年平均气温为 13.1~18℃,年平均水量为 1000mm,空气相对湿度 72%。秭归县城茅坪镇是三峡库区移民迁建的一座新城,紧挨三峡大坝,位于三峡大坝右岸,占地约 2 万 km<sup>2</sup>,县城人口约 8 万。

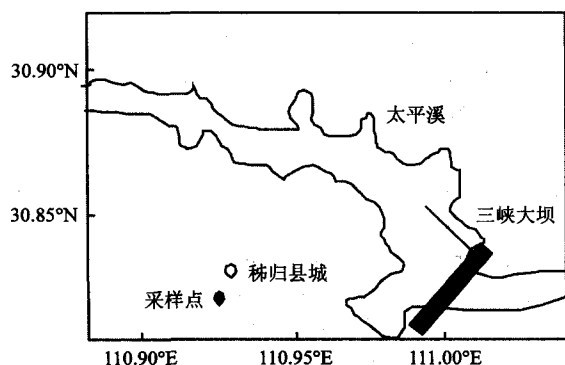


图 1 采样位置示意

Fig.1 Sketch map showing the sampling location

### 1.2 采样方法

采样点设置在秭归县城茅坪镇一 8 层楼顶,房顶周围空旷,附近没有工业排放源。采样设备是聚乙烯桶,固定于一个高于楼顶约 1.5m 的采样平台上,以避免降水溅射带来的影响。使用前,用超纯水反复冲洗,然后用盖子盖住,预防干沉降污染。每次下雨时,将预先处理过的聚乙烯桶置于采样平台收集样品。雨停后,立即测试水样 pH 值、电导、温度等基本参数。收集的降水用 0.45μm 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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)用离子色谱(Dionex ICS-90,美国 Dionex 公司)分析,阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)用原子吸收(PE-5100-PC,美国 PE 公司)分析,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>用纳氏试剂分光光度法测定,各离子测试精度都好于 5%。

### 1.3 数据质量控制

为保证数据质量,样品采集严格按照国家标准<sup>[8]</sup>要求进行。所有离子分析过程都带空白样品、国家标准物质进行质量控制,平行样品数为样品总数 10%。阴阳离子电荷平衡是检测降水数据质量的重要参数指标,它可以提供数据质量信息以及可能漏测重要离子可能性的相关信息。根据美国环境保护署规定,离子浓度范围在 50~100μeq/L 时,可接受的离子差为 30%~60%,而离子浓度大于 100μeq/L 时,可接受的离子差为 15%~30%。按照该标准对所有样品进行检查,所有样品符合标准要求。阴阳离子线性回归的 R<sup>2</sup> 为 0.92,相关性较高,表明分析数据质量可靠。

## 2 结果与讨论

### 2.1 降水酸度及其离子组成特征

2009 年 6 月~2010 年 7 月,共采集了 59 个大气降水样品。样品 pH 值在 3.90~6.98 之间,雨量加权平均值为 4.92,其中 pH<5.6 的降水占有样品的 83%,说明该地区存在降水酸化现象。由图 2 可知,大部分降水样品 pH 值在 4.0~5.5 之间,其中 pH 值 4.0~4.5 的样品约占 1/3,少数样品的 pH 值<4.0,酸化非常严重。1990~2002 年间,宜昌地区降水 pH 均值为 4.42,酸雨出现频率为 77.34%,其中 2000 年最低(54.3%),1990 年最高(88.3%)<sup>[3]</sup>。对比可知,虽然该地区降水中平均 pH 略有升高,但是其酸雨发生频率仍然很高。研究表明,当降水 pH 值小于 4.9 时,将会对森林、农作物和材料产生明显损害,西方发达国家多将降水 pH<4.6 作为确定受控对象的指标<sup>[1]</sup>。该地区超过一半的降水 pH 值低于 4.9,酸性降水将对当地的森林、农田系统的影响不可忽视。

由表 1 可知,2009 年至 2010 年,该地区降水主要离子浓度顺序为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Ca<sup>2+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Cl<sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>为最主要的阴离

子,离子含量分别为 31.39~668.14 $\mu\text{eq/L}$ 、7.56~432.86 $\mu\text{eq/L}$ ,雨量加权平均值分别为 161.90, 65.24 $\mu\text{eq/L}$ ,其对无机阴离子总量贡献分别为 66%、27%。 $\text{Ca}^{2+}$ 是最主要的阳离子,也是离子含量变化最大的离子,最低含量为 8.89 $\mu\text{eq/L}$ ,最高含量为 932.90 $\mu\text{eq/L}$ ,雨量加权平均值为 108.34 $\mu\text{eq/L}$ ,占无机阳离子总量的 43%; $\text{NH}_4^+$ 为次主要的阳离子,离子当量浓度在 8.70~230.52 $\mu\text{eq/L}$ 之间,雨量加权平均值为 88.30 $\mu\text{eq/L}$ ,二者占了阳离子总量的 85%。我国酸雨是以硫酸根占绝对优势的硫酸型酸雨,20 世纪 90 年代硫酸根与硝酸根的当量浓度之比约为 64:1<sup>[1]</sup>。在本研究过程中,硫酸根与硝酸根的当量浓度之比约为 2.5:1,说明近年来  $\text{NO}_3^-$  的排放迅速增加,酸雨由硫酸型逐渐向硫酸-硝酸混合型过渡。郑泽厚等<sup>[7]</sup>在 1996 至 1998 年对湖北农村地区降水  $\text{SO}_4^{2-}$  进行了分析,1996 年、1997 年与秭归相邻的兴山地区的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 (68 $\pm$ 66.82) $\mu\text{eq/L}$ 、(127.0 $\pm$ 93.08) $\mu\text{eq/L}$ 。本研究中的大气降水的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量明显升高,表明二氧化硫的排放量明显增加。与 2001 宜昌市区<sup>[3]</sup>相比,秭归  $\text{SO}_4^{2-}$  略低,而  $\text{NH}_4^+$  明显更低,反映了城市高  $\text{SO}_2$  排放和高  $\text{NH}_3$  排放的特征。 $\text{SO}_2$  主要来源工业,而  $\text{NH}_3$  主要来源于粪便排放以及城市周边的禽畜养

殖、农业施肥等<sup>[9]</sup>。

与中国其他地区降水相比较,三峡水库降水  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  高于茂兰森林、东天山偏远地区<sup>[10-11]</sup>,而低于北京、上海、成都等大城市<sup>[12-14]</sup>,说明  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  主要代表工业、交通等人为活动来源,越发达的地区,其降水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  也越高。而三峡库首地区  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子不仅低于北京、上海等大城市<sup>[12-14]</sup>,也低于北方的偏远地区<sup>[11]</sup>,反映了中国北方地区,干燥气候、风沙扬尘对降水中陆源离子的控制。而相对于沿海的深圳地区,三峡降水  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  离子含量明显偏低,显示了海洋输入对降水水化学的距离效应。

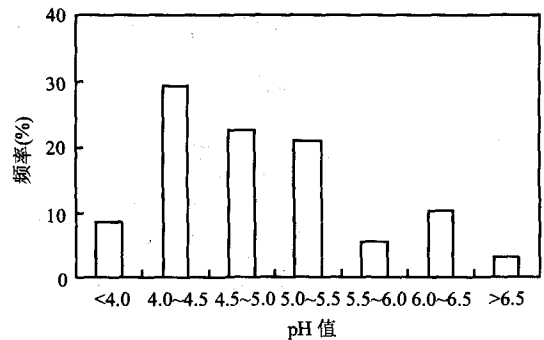


图2 三峡库首地区降水 pH 值频率分布特征

Fig.2 Frequency distribution of pH

表 1 秭归县城降水 pH 值、主要阴阳离子与国内其他地方比较( $\mu\text{eq/L}$ )

Table 1 Comparison of the major ions concentration and pH in Zigui with other sites in China ( $\mu\text{eq/L}$ )

| 地点                  | 采样年份      | pH 值 | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ |
|---------------------|-----------|------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------|---------------|------------------|------------------|
| 秭归(本研究)             | 2009      | 4.85 | 11.82         | 63.22           | 177.20             | 90.64           | 7.54         | 11.65         | 142.59           | 18.31            |
| 茂兰 <sup>[10]</sup>  | 2007      | 5.1  | 9.5           | 2.9             | 39.2               | 56.8            | 6.9          | 6.0           | 14.8             | 2.6              |
| 东天山 <sup>[11]</sup> | 2003      | -    | 16.0          | 31.7            | 106.9              | 23.2            | 8.2          | 16.3          | 432.2            | 56.1             |
| 宜昌 <sup>[5]</sup>   | 2001      | 4.99 | 38.59         | 52.10           | 201.25             | 188.33          | -            | -             | 154.25           | -                |
| 成都 <sup>[14]</sup>  | 2008      | 5.1  | 8.9           | 156.2           | 212.8              | 150.5           | 6.6          | 1.4           | 196.6            | 16.2             |
| 北京 <sup>[12]</sup>  | 2008      | 5.1  | 104.0         | 109.0           | 315.8              | 185.6           | 17.7         | 25.0          | 607.2            | 40.4             |
| 上海 <sup>[13]</sup>  | 2005      | 5.1  | 89.6          | 77.9            | 274.7              | 136.4           | 29.8         | 68.4          | 243.7            | 41.5             |
| 深圳 <sup>[15]</sup>  | 2004-2005 | 4.48 | 62.6          | 63.6            | 83.7               | 48.2            | 9.1          | 35.7          | 112.5            | 11.3             |

注:表中所有数据均为雨量加权平均值,-表示无数据

## 2.2 降水季节变化

从图 3 可知,pH 值具有明显的季节变化特征,冬、春季节 pH 值较高(加权平均值分别为 5.77、5.13),而夏、秋季节较低(加权平均值分别为 5.07、4.45),其中最高 pH 值出现在 2009 年 11 月,而最

低 pH 值发生在 2010 年的 4 月,这一变化特征与我国许多地方研究不太一致<sup>[16]</sup>,其主要原因可能是夏秋季节三峡库首地区降水发生频率很高,冲刷空气中的颗粒物,导致碱性物质大量减少。通常,由于冬春季的供暖等行为,是一年中能源消耗最

大的时期,其  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  的排放量在一年中是最高的,高酸性气体的排放量,通常会导致冬、春季节降水 pH 值降低<sup>[13]</sup>。

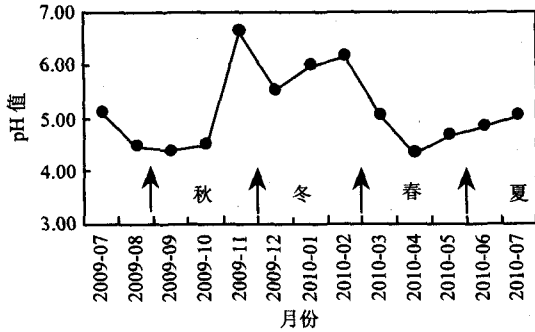


图3 三峡库首降水 pH 值季节变化

Fig.3 Seasonal variations of pH in head region of TGR

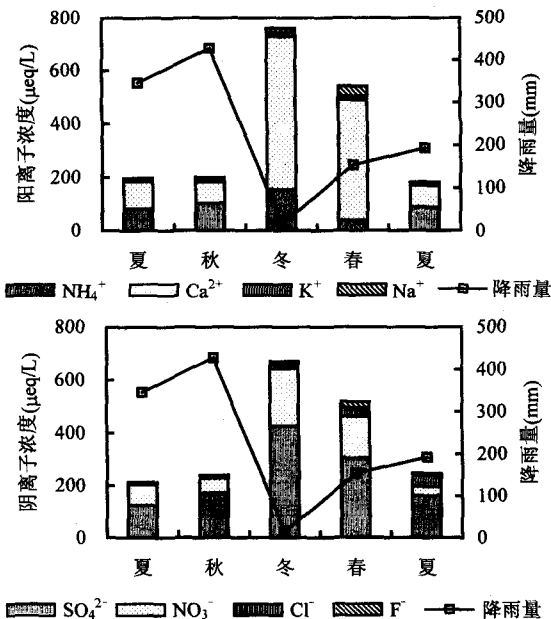


图4 三峡库首降水主要离子季节变化

Fig.4 Seasonal variations of ion concentration in head region of TGR

由图4可知,一年中,冬季离子含量最高,春季次之,夏秋季节离子含量较低,这主要是由于每年的6~10月是该区域的雨季,较高的降水频率对空气具有冲刷、清洁的效果。冬、春季节  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的含量也是一年中最高,这与冬春季节取暖用煤量增加相符。冬春季节的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  含量也是一年最高,这与冬春季节气候相对干燥,空气中悬浮

颗粒增加是紧密相关的。

### 2.3 降水酸化与中和

由前所述可知,该地区的降水发生了明显的酸化,而其中夏秋季节降水酸化现象尤为严重,而冬春季节则因悬浮颗粒的中和作用而酸化程度不明显。相对酸度 FA 是评价降水酸化中和状况的一个参考指标<sup>[17]</sup>,计算公式如式(1):

$$FA = \frac{[H^+]}{[NO_3^-] + [SO_4^{2-}]} \quad (1)$$

式中:  $[H^+]$ 、 $[NO_3^-]$ 、 $[SO_4^{2-}]$  为对应离子的摩尔浓度,  $\mu\text{eq/L}$ 。若  $FA=1$ , 表明由  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  产生的降水酸度未被碱性物质中和。本研究中,春、夏、秋、冬各季的 FA 值分别为 0.05、0.07、0.20、0.01, 由此可知,冬季降水中和程度最为明显,99% 的由  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  产生的降水酸度都被中和,而秋季降水中和程度最弱,只有 80% 被中和。

中和因子 NF 是用来评价降水被不同碱性物质的中和程度的参数<sup>[18]</sup>,公式如式(2):

$$NF_{X_i} = \frac{[X_i]}{[NO_3^-] + [SO_4^{2-}]} \quad (2)$$

式中:  $[X_i]$  是碱性离子  $X_i$  的浓度,  $\mu\text{eq/L}$ 。计算得出,  $\text{Ca}^{2+}$  离子在各季节(春、夏、秋、冬)的 NF 分别为 0.97、0.47、0.34、0.89,  $\text{NH}_4^+$  的 NF 则分别为 0.08、0.42、0.46、0.24。因此在冬春季节,  $\text{Ca}^{2+}$  对酸性物质起了主要的中和作用,而夏秋季节,  $\text{NH}_4^+$  的中和作用也很明显,几乎和  $\text{Ca}^{2+}$  的中和作用相当。

FA 与 NF 的计算结果与 pH 值的季节变化相符,表明冬春季节该地区异常的 pH 值升高现象,其主要原因是  $\text{Ca}^{2+}$  离子的中和作用,这与前文的初步推测相吻合。

### 2.4 离子来源分析

2.4.1 相关性分析 降水中离子的相关性反映了离子的物质来源或经历的化学反应过程特征,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<sup>[19-20]</sup>。表 2 列出了研究期内该地区降水离子间的相互关系。 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  通常有共同的来源(化石燃料燃烧),而且它们在大气中通常有相似的化学行为,因此二者常表现出

很好的相关性<sup>[19,21-22]</sup>.在本研究中,二者具有很好的相关性,相关性系数为 0.671.代表典型海源来源的海盐离子  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  之间,典型陆壳来源的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  之间也有很好的相关性,相关系数分别为 0.914、0.865,表明降水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  主要来源于远

距离大气输送的海盐离子,而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  主要来源于陆源的矿物颗粒物(风沙、扬尘等).典型致酸离子  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  与典型碱性阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  也有很好的相关性,反映了降水过程中酸性物质与碱性物质间的中和反应过程.

表 2 秭归县城降水主要阴阳离子相关系数

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

| 离子                 | $\text{H}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ |
|--------------------|--------------|-----------------|--------------|---------------|------------------|------------------|---------------|-----------------|--------------------|
| $\text{H}^+$       | 1.000        |                 |              |               |                  |                  |               |                 |                    |
| $\text{NH}_4^+$    | 0.250        | 1.000           |              |               |                  |                  |               |                 |                    |
| $\text{K}^+$       | 0.227        | 0.444**         | 1.000        |               |                  |                  |               |                 |                    |
| $\text{Na}^+$      | 0.035        | 0.297*          | 0.728**      | 1.000         |                  |                  |               |                 |                    |
| $\text{Ca}^{2+}$   | -0.159       | 0.276           | 0.526**      | 0.593**       | 1.000            |                  |               |                 |                    |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 0.046        | 0.274           | 0.532**      | 0.790**       | 0.865**          | 1.000            |               |                 |                    |
| $\text{Cl}^-$      | 0.175        | 0.360*          | 0.732**      | 0.914**       | 0.540**          | 0.723**          | 1.000         |                 |                    |
| $\text{NO}_3^-$    | -0.124       | 0.496**         | 0.476*       | 0.402**       | 0.805**          | 0.652**          | 0.362*        | 1.000           |                    |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0.189        | 0.607**         | 0.675**      | 0.667**       | 0.794**          | 0.779**          | 0.713**       | 0.671**         | 1.000              |

注:\*\* 显著相关水平<0.01;\* 显著相关水平<0.05

**2.4.2 海盐离子含量计算** 最常用的用于分析降水中海洋来源的方法的是通过比较降水中  $\text{Cl}/\text{Na}$  比值与海水比值的差异.为了计算降水中离子的海盐来源(SS-Sea Salt)和非海盐来源(NSS-Non-Sea Salt)的贡献,常用  $\text{Na}^+$  作为海洋来源的示踪离子<sup>[23-26]</sup>.用  $\text{Na}^+$  作为海洋来源参考离子,其中一个很重要的前提条件是  $\text{Na}$  必须只有海洋这个单一来源,而现实中由于很多情况都会带入  $\text{Na}$  离子,使计算时出现偏差. $\text{Al}$  离子通常只有陆地来源,而陆壳来源的  $\text{Na}(\text{Na}_T)$  可以通过公式(3)来估计<sup>[23]</sup>.

$$\text{Na}_T = \text{Al}_{\text{RW}} \cdot (\text{Na}/\text{Al})_T \quad (3)$$

式中, $\text{Al}_{\text{RW}}$  为降水中  $\text{Al}$  含量, $(\text{Na}/\text{Al})_T$  为陆壳平均  $\text{Na}/\text{Al}$  比值(0.11)<sup>[23]</sup>.则作为海洋来源的  $\text{Na}$  参考值可用式(4)计算<sup>[10]</sup>

$$\text{Na}_{\text{ref}} = \text{Na}_{\text{RW}} - 0.11 \times \text{Al}_{\text{RW}} \quad (4)$$

非海洋来源组分则可用式(5)计算

$$\text{X}_{\text{NSS}} = \text{X}_{\text{RW}} - \text{Na}_{\text{ref}}(\text{X}/\text{Na})_{\text{SW}} \quad (5)$$

$\text{X}$  代表  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子,以上各离子计算结果见表 3.

由表 3 可知, $\text{Cl}^-$  离子大部分为海洋来源,只有 9.53% 为非海洋来源.氯有广泛的人为活动来源,

如含氯有机物的燃烧和分解、造纸工业漂白剂、含氯化工厂等,这些排放源在水汽输送过程不断进入大气,使降水的中  $\text{Cl}^-$  相对海洋富集.而  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  绝大部分来自非海洋来源,海盐的贡献几乎可以忽略不计, $\text{Mg}^{2+}$  离子则有部分的海盐来源贡献.

表 3 降水中的非海源离子与海源离子

Table 3 NSS ions and SS ions in the rainwater

| 项目  | $\text{K}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ |
|---|--------------|------------------|------------------|---------------|-----------------|--------------------|
| 降水加权平均值(RW)                                   | 6.64         | 108.34           | 13.60            | 11.12         | 65.24           | 161.90             |
| 非海洋来源值(NSS)                                   | 6.45         | 107.96           | 11.63            | 1.06          | 65.24           | 160.85             |
| 非海洋来源所占比例(NSS%)                               | 97.14        | 99.65            | 85.51            | 9.53          | 100.00          | 99.35              |
| 海洋来源所占比例(SS%)                                 | 2.86         | 0.35             | 14.49            | 90.47         | 0.00            | 0.65               |
| 参考的海水 $\text{X}/\text{Na}$ 比值 <sup>[27]</sup> | 0.02180      | 0.04390          | 0.227            | 1.16          | 0.0002          | 0.121              |

### 3 结论

**3.1 三峡库首地区 2009 年 6 月至 2010 年降水 pH 在 3.90 至 6.98 之间,雨量加权平均值为 4.92, 低于 5.0 的降水超过了一半,说明该地区降水酸化严重.**

**3.2  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  为最主要的阴离子,雨量加权**

平均值分别为 161.90、65.24 $\mu\text{eq/L}$ 。 $\text{Ca}^{2+}$ 是最主要的阳离子,  $\text{NH}_4^+$ 为次要的阳离子,二者占了阳离子总量的 85%。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NO}_3^-$ 的当量比值为 2.5:1,说明该地区降水由传统的硫酸型向硫酸-硝酸混合型过渡。

**3.3 降水 pH 和离子含量具有明显的季节特征**,pH 值冬春季节高而夏秋季节低,离子含量变化也有一致的特征。分析发现,冬春季节降水酸度主要受  $\text{Ca}^{2+}$ 的中和作用影响,而夏秋季节主要受  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{NH}_4^+$ 的共同作用影响。

**3.4 通过离子相关分析及海洋组分计算得出**, $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NO}_3^-$ 主要来源于化石燃料燃烧, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 主要为海源输入的贡献,而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 主要来源于陆壳颗粒物质。

#### 参考文献:

- [1] 刘炳江,柴发合.中国酸雨和二氧化硫污染控制区划及实施政策研究 [J]. 中国环境科学,1998,18(1):1-7.
- [2] 李金惠.中国降水酸沉降通量的空间特征 [J]. 环境科学研究,1998,11(0):18-20.
- [3] 张霞,李兰,魏静.湖北西部城市酸雨特征及其与气象条件的关系 [J]. 暴雨灾害,2007,26(2):175-178.
- [4] 杨宏青,许杨.湖北省 2007 年酸雨特征及其与气象污染条件的关系 [J]. 暴雨灾害,2008,27(4):351-354.
- [5] 杜光智,黄晓华,黄霞,等.湖北省酸雨的时空分布规律及成因分析 [J]. 长江流域资源与环境,2003,12(4):377-381.
- [6] 许杨,杨宏青.湖北省 2008 年酸雨特征及成因分析 [J]. 环境科学与技术,2010,33(11):97-101.
- [7] 郑泽厚,方满,金涛,等.湖北农村降水中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化研究 [J]. 长江流域资源与环境,2000,9(2):248-253.
- [8] HJ/T165-2004 酸沉降检测技术规范 [S].
- [9] 吴起鑫,韩贵琳,唐杨,等.湖北农村降水中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化研究 [J]. 长江流域资源与环境,2000,9(2):248-253.
- [10] Han Guilin, Tang Yang, Wu Qixin, et al. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, southwest china [J]. Atmospheric Environment, 2010,44(2):174-181.
- [11] Zhao Zhongping, Tian Lide, Fischer Emily, 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.
- [12] Xu Zhifang, Han Guilin. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in beijing, china [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(12):1954-1961.
- [13] Huang Kan, Zhuang Guoshun, Xu Chang, et al. The chemistry of the severe acidic precipitation in shanghai, china [J]. Atmospheric Research, 2008,89(1-2):149-160.
- [14] Wang Hua, Han Guilin. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in chengdu, southwest china [J]. Atmospheric Research, 2011,99(2):190-196.
- [15] 牛晓文,何凌燕,胡敏.深圳大气降水的化学组成特征 [J]. 环境科学,2008,29(004):1014-1019.
- [16] 魏虹,王健力,李旭光.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(04):725-729.
- [17] Balasubramanian R, Victor T, Chun N. Chemical and statistical analysis of precipitation in singapore [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001,130(1):451-456.
- [18] Possanzini M, Buttini P, Di Palo V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition [J]. Sci. Total Environ., 1988,74:111-120.
- [19] Basak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over buyukcekmece lake, istanbul [J]. Atmospheric Research, 2004,71(4):275-288.
- [20] 杨复沫,贺克斌,雷宇,等.2001~2003 年间北京大气降水的化学特征 [J]. 中国环境科学,2004,24(5):538-541.
- [21] Xu Zhifang, Li Yushan, Tang Yang, et al. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater at an urban site in loess plateau, northwest china [J]. Atmospheric Research, 2009,94(3):481-490.
- [22] 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.
- [23] Negrel P, Roy S. Chemistry of rainwater in the massif central (france): A strontium isotope and major element study [J]. Applied Geochemistry, 1998,13(8):941-952.
- [24] Négre 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.
- [25] 马琳,杜建飞,闫丽丽,等.崇明东滩湿地降水化学特征及来源解析 [J]. 中国环境科学,2011,31(11):1678-1775.
- [26] 肖红伟,肖化云,王燕丽.贵阳大气降水化学特征及来源分析 [J]. 中国环境科学,2010,30(12):1590-1596.
- [27] 郭琨.海洋手册 [M]. 北京:海洋出版社,1984.

**作者简介:** 吴起鑫(1984-),男,江西赣州人,中国科学院地球化学研究所博士研究生,主要从事水环境地球化学研究.发表论文 2 篇.