

西南喀斯特农业区大气降水化学及硫同位素组成特征

颜泽龙¹, 韩晓昆^{1,*}, 岳甫均^{1,2,3}, 钟君¹, 王忠军^{2,3}, 曾杰^{2,3}, 李思亮¹

(1. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081;
3. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100)

摘要: 西南酸雨区属于中国重要的酸雨区, 为了理解其中喀斯特农业区酸雨成因及其变化趋势, 本研究于 2016 年 5 月至 2017 年 9 月在中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站进行了大气降水采集 ($n=147$), 分析了其水化学成分和硫酸盐硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$)。结果表明, 研究区内 71.0% 的降水为非酸性雨水 ($\text{pH}>5.6$), 降水中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 为主要离子, 分别占总阴、阳离子浓度的 78.1% 和 56.6%。与研究区 2008 年降水中硫酸盐浓度 (加权平均浓度为 $140.6 \mu\text{mol/L}$) 相比, 本次采样期间降水中 SO_4^{2-} 浓度 (加权平均浓度为 $98.9 \mu\text{mol/L}$) 显著降低。在研究期间, 降水 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 为 $-6.5\text{‰}\sim 21.2\text{‰}$, 加权平均值为 $1.3\text{‰}\pm 6.2\text{‰}$, 与贵阳 2008~2009 年降水 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ (平均值 $-2.8\text{‰}\pm 1.4\text{‰}$) 相比有所升高, 说明研究区降水硫酸盐中来自工业燃煤排放的贡献降低。研究区降水化学组分和 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 均受到降雨量的影响, 随着降水量减小, SO_4^{2-} 浓度升高, $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 则下降, 工业燃煤对雨水中硫酸盐的贡献也增加。西南喀斯特农业区大气硫酸盐沉降介于城市和森林之间, 季节变化明显, 受控于工业燃煤排放和生物成因硫释放。该研究表明优化产业结构, 降低工业燃煤, 可进一步优化大气环境。

关键词: 西南喀斯特; 农业区; 大气降水; 水化学; 硫同位素

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250 (2019) 06-0811-09 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.140

目前, 酸雨是全球面临的大气污染问题之一。酸雨不仅可以使地表水体和土壤酸化, 影响生态系统结构和功能, 还会导致建筑物腐蚀加快, 造成较大经济损失, 同时对人体健康产生危害^[1]。随着近年来我国西南地区社会和经济的飞速发展, 尤其是大量化石燃料燃烧使得酸雨污染的日渐显著, 这也导致我国西南地区成为了继北美和欧洲之后世界第三大酸雨区^[2]。西南酸雨区是中国重酸雨区之一, 明确其酸雨成因及其变化趋势对防治酸雨和优化空气质量均具有十分重要的意义。

在现今的研究中, 大气降水化学可用于对大气中物质组成成分、变化特征和来源分布的研究, 并且有较为重要的作用^[3-4]。我国学者对大气降水化学进行了大量相关研究^[4-6]。Huang 等^[4]测量了广州 2005 至 2006 年降水化学组成, 并分析了人为活动 (燃煤、机动车排放等) 对酸雨形成的影响。我国

学者在对丽江玉龙雪山的大气降水化学特征的研究中发现旅游业和交通运输业显著影响丽江大气环境^[5]。然而, 根据大气降水化学组成不能准确的限定大气污染物的来源及其贡献。近年来, 研究显示利用稳定同位素结合降水化学成分能够有效地示踪大气污染物的来源和迁移转化过程^[7-12]。肖红伟等^[7]在对贵阳市大气降水中硫同位素的研究中对 2008 至 2009 年贵阳降水中硫酸盐含量和硫同位素组成进行了测定分析工作, 发现降水中硫酸盐主要来自燃煤排放。Lim 等^[11]通过分析韩国首尔和釜山降水化学成分和硫同位素组成, 发现首尔降水中硫酸盐主要来自人为贡献, 而釜山降水中硫酸盐主要来自海盐硫酸盐。Li 等^[12]利用硫、氧同位素分析了武汉降水中硫酸盐的形成过程。综上所述, 利用大气降水化学和稳定同位素组成可以揭示大气污染物来源及其迁移转化过程, 为理解酸雨成因和

收稿日期: 2017-06-21; 改回日期: 2019-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41571130072); 国家重点研发计划项目 (2016YFA060100)。

第一作者简介: 颜泽龙 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为流域生物地球化学循环。E-mail: 17051017389@163.com。

* 通讯作者: 韩晓昆 (1988-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为稳定同位素地球化学。E-mail: xiaokun_han@tju.edu.cn。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

变化趋势提供科学理论依据。

西南地区降水频率高,不同降水的化学差异较大,因此,通过高频度采集降水将有助于我们更好地理解降水化学变化特征及其影响因素。本研究通过对我国西南典型喀斯特农业区降水进行高频度采集,分析研究区降水阴阳离子浓度和硫酸盐硫同位素组成,研究降水化学组成及变化特征,判别大气降水中硫酸盐主要来源,探讨硫酸盐浓度和硫同位素季节变化的影响因素,进一步揭示中国西南地区酸雨成因及其变化趋势。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

我国西南地区喀斯特地貌广泛分布,受北亚热带季风性湿润气候影响,降水充沛。由于特殊的岩石岩性和气候特征造成了强烈的岩溶作用较强,与此同时落水洞、岩体裂隙在研究区域内也广泛发育。受气候以及降雨量的影响,导致降雨的驱动加强,地表物质在沿地表径流快速流失,造成西南喀斯特流域水资源利用困难。碳酸盐岩区域内大量发育,且土速率极低,导致该区域土壤具有土壤层

薄、土壤异质性强和土壤分布不均的特点,致使生态系统极为脆弱。近年来,随着人类对土地日益增加的开发利用导致了研究区生态破坏和水土流失不断加重。区域石漠化现象不断扩张,严重限制了该区域的经济的发展^[13-14]。

贵州省普定县位于贵州高原长江支流乌江水系和珠江水系分水岭处,包括马官镇、余官乡打油寨、陈旗堡、赵家田、下坝、白旗堡等行政村。具典型的云贵地区地貌类型,流域总面积约 73.5 km²,海拔高度由东南(1 585 m)至西北(1 218 m)逐渐降低^[15]。研究区地形地貌分布各异:上游以峰丛和洼地为主;中游以槽谷和峰林为主;下游以谷地、盆地和丘陵为主。流域内石漠化严重,碳酸盐岩发育^[16-17]。研究区年平均气温 15.1 °C,历年平均降雨量 1 400 mm,年均蒸发量 920 mm,全年降雨的 80%以上都集中在 5~10 月份,其中 6~7 月的降雨量最高。

1.2 样品采集与分析

为研究西南喀斯特农业区降雨水化学及 $\delta^{34}\text{S}$ 不同季节分布规律和变化特征(2016年5月~2017年9月),采样点 HZR 在普定县后寨村布设,其位于

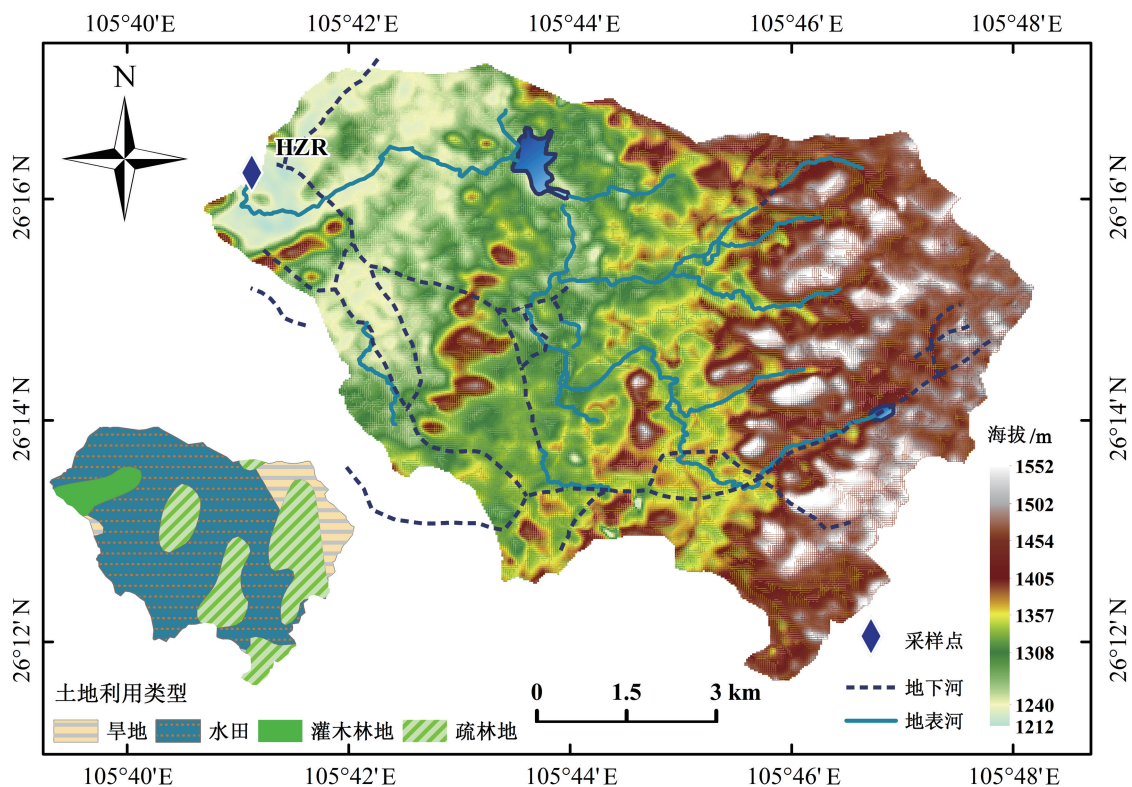


图1 贵州普定后寨采样点分布

Fig.1 Location of sampling site in Houzhai, Puding County, Guizhou

北纬 26° 16' 09"、东经 105° 41' 15", 其海拔高度为 1 220 m (图 1), 并按照降雨次数进行了雨水采集。采样点周边农业耕地相对集中, 主要是以水田为主的农业耕地。

大气降雨样品水质基本参数、阴阳离子浓度和硫同位素进行相应测试。用便携式多参数测试仪 (德国 WTW, MultiLine 3320) 对样品的 pH 及电导率于现场进行测试测定。阴阳离子浓度在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进行分析, 其中溶解性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 和阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+) 用离子色谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific, ICS-Aquion 1100, IonPac AS23 阴离子柱, IonPac CS12 A 阳离子柱) 分析测定, 测试精度为 $\pm 5\%$, 检出限为 0.02 mg/L。

硫同位素值在中国科学院地理科学与资源研究所环境修复与资源工程实验室进行相应测试, 降雨样品经 0.45 μm 纤维滤膜过滤后, 加入 2 mL 优级纯浓盐酸使 pH < 2, 静置 30 min 后, 再加入 15 mL 饱和 $BaCl_2$ 溶液, 确保 SO_4^{2-} 离子全部沉淀, 再用 Milli-Q 水反复冲洗沉淀至滤液中无 Cl^- 。生成的 $BaSO_4$ 用 0.45 μm 滤膜过滤, 用冷冻干燥机对滤膜上过滤硫酸钡进行冷冻干燥。硫同位素采用元素分析仪 (Flash 2000 HT) 和稳定同位素质谱仪 (Delta V) 联用测定, 采用国际标准 (NBS127, $\delta^{34}S_{VCDT} = 20.3\text{‰}$) 和实验室标准校准样品, $\delta^{34}S_{VCDT}$ 分析误差小于 0.2 ‰。

1.3 分析质量控制

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。根据美国环境保护署 (USEPA) 规定, 当降水样品离子浓度在 50~100 $\mu eq/L$ 时, 阴阳离子差的接受范围为 30%~60%; 当总离子当量浓度 > 100 $\mu eq/L$ 时, 离子在误差范围为 15%~30% 以内。本次研究所采样品基本达到电荷平衡, R^2 值为 0.923, 在 USEPA 规定的误差范围内, 表明样品的测试分析数据可靠, 并且总阴、阳离子相关性较好 (图 2)。

2 结果与讨论

2.1 降水化学基本特征

2.1.1 离子组成

大气中的 CO_2 、 NO_x 、 SO_2 和有机酸等物质溶解

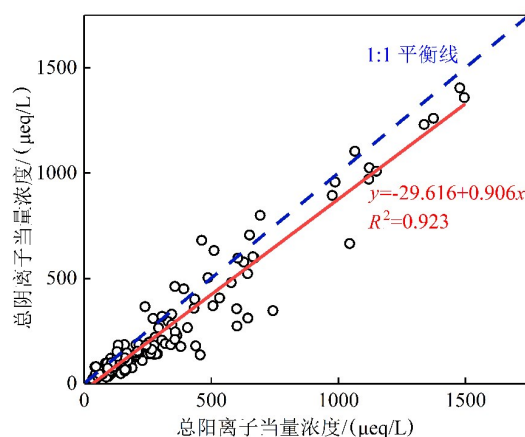


图 2 总阴、阳离子相关性图

Fig.2 Correlations between the sums of cations and anions

在云和雾滴中, 使得大气降水的 pH 介于 5.0~5.6 之间^[18]。本研究中降水 pH 介于 4.26~6.75 之间, pH > 5.6 的降水占比为 71%。以往关于中国西南地区大气降水的研究结果显示酸雨分布较多^[19-20], 与本研究结果所显示的酸雨分布情况不同。与贵阳地区^[20]相比 (降水 pH > 5.6 约占 27%), 研究区降水酸度减弱, 这表明随着工业排放污染治理和产业结构优化, 酸雨频率降低。

图 3 显示了研究区 2016 年 5 月至 2017 年 9 月大气降水的主要阴、阳离子当量浓度 ($\mu eq/L$)、降雨量和水质参数。降水中阴、阳离子平均含量顺序为 $SO_4^{2-} > Ca^{2+} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Cl^- > F^-$ (表 1), 其中 SO_4^{2-} 是最主要的阴离子, 占阴离子总当量 78.1%; 而 Ca^{2+} 是最主要的阳离子, 占阳离子总当量的 56.6%。根据大气降水量频率和降水量将研究时间段分为雨季 (2016 年 5 月~2016 年 9 月和 2017 年 5 月~2017 年 5 月 9 月) 和旱季 (2016 年 10 月~2017 年 4 月)。研究区降水主要离子浓度在旱季比雨季偏高, 这可能是由于降水量对阴、阳离子浓度的影响较大。在雨季连续较强降雨的影响下, 降雨冲刷效应较强, 对降雨中的离子有一定稀释作用。

与以往研究结果相比 (表 2), 本次采样期间的 SO_4^{2-} 浓度 (101.0 $\mu mol/L$) 低于 2008 年普定^[21] 的研究结果 (140.6 $\mu mol/L$)。在贵州省建设生态文明省的背景之下, 各级政府对相应污染排放企业排放 SO_2 等大气污染物尤为重视, 减排效果日趋显著。随着雨季的来临, 降雨量和降雨频次显著升高, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 等主要离子浓度明显降低。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是阴离子中浓度较高的两种离子, 对阴离子总量的贡献高达 93.3%。研究区 Cl^- 和 Na^+ 远

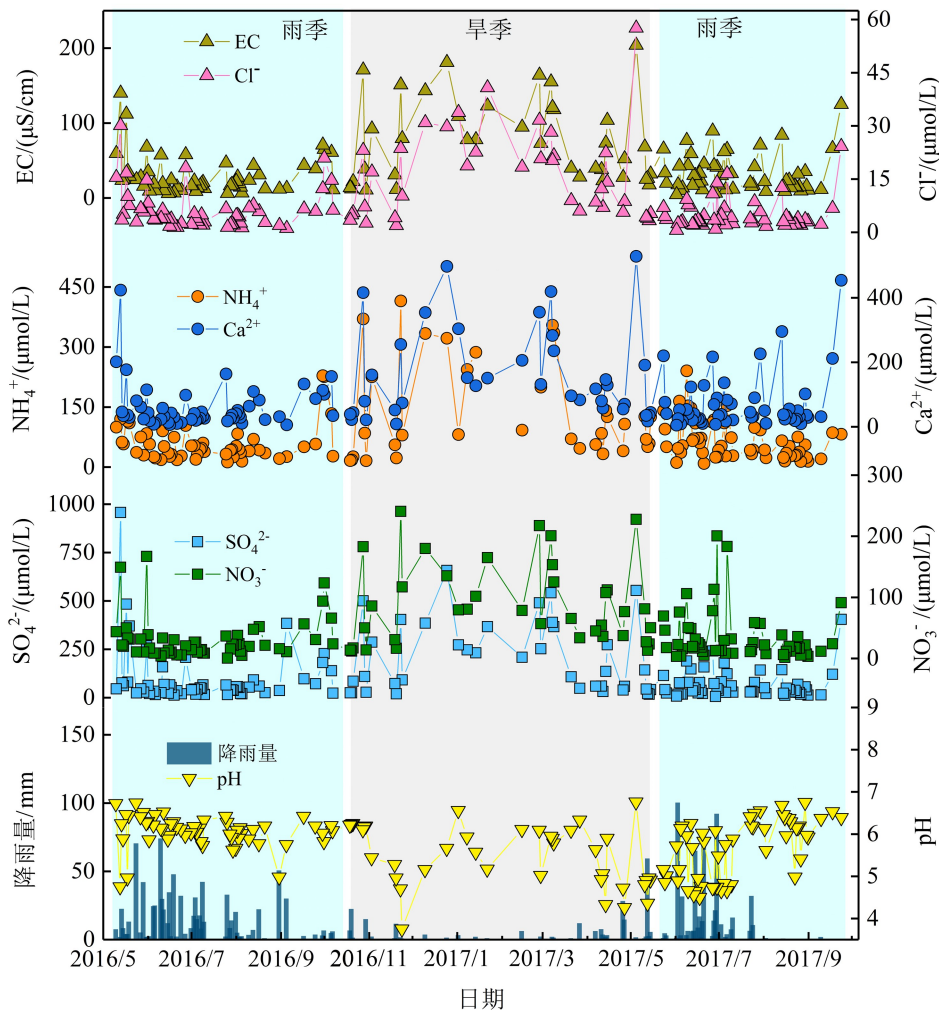


图3 采样期间降水中主要离子浓度和水质参数变化

Fig.3 Variations of concentrations of major ions and parameters of water quality during the sampling period

表1 喀斯特农业区降水化学成分基本特征

Table 1 Characteristics of chemical components in rainwater in the karstic agricultural area

指标	加权 平均值	最大值	最小值	阴阳离子 占比/%
EC/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	41.0	181.0	4.5	
F^- /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	4.2	24.4	0.3	2.5
Cl^- /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	6.9	29.8	0.6	4.2
NO_3^- /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	45.5	240.8	0.7	29.2
SO_4^{2-} /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	101.0	542.5	6.4	64.0
Na^+ /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	23.5	127.4	0.3	10.9
K^+ /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	7.6	32.5	0.3	3.6
Mg^{2+} /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	11.5	67.0	0.5	5.5
Ca^{2+} /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	85.7	497.4	5.2	41.6
NH_4^+ /($\mu\text{mol}/\text{L}$)	80.6	415.1	9.5	38.3

低于海洋岛屿(永兴岛)^[22],这主要是由于研究区为内陆城市,海盐带来的 Cl^- 和 Na^+ 影响较小使得大气降水的 Cl^- 和 Na^+ 背景较低,同时反映了 Cl^- 和

Na^+ 作为海源输入物质对降水化学的距离传输效应^[20]。

研究区位于岩溶发育强烈的喀斯特地区,地表土壤Ca元素背景值高,因此雨水中的 Ca^{2+} 主要来自于喀斯特地区路尘等陆源物质的输入。但是与以往研究相比,本研究降雨中的 Ca^{2+} 当量浓度显著降低。降雨中的 NH_4^+ 当量浓度有显著增长,可能是由于农业活动释放到大气中的 NH_3 增加。研究显示研究区农业区合成氮肥的年均使用量由1987年的约 $4 \times 10^3 \text{ kgN}/\text{km}^2$ 增至2012年的约 $9.5 \times 10^3 \text{ kgN}/\text{km}^2$ ^[27]。研究区内的合成氮肥不断增长,可能是大气降雨的 NH_4^+ 当量浓度增加的主要原因。

2.1.2 离子来源分析

由于化学性质的相似性及物质的同源性,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^[28],因此可用离子相关性

表2 研究区降雨主要无机离子组成与其他地区的比较

Table 2 The comparison of major ion concentrations in rainfall between the study area and other regions

项目	普定喀斯特农业 流域(本研究)	普定喀斯 特农村 ^[21]	喀斯特城 市贵阳 ^[20]	茂兰喀斯特 森林 ^[23]	北方高山地区 东天山 ^[24]	华中城市 长沙 ^[25]	沿海城市 上海 ^[26]	海洋岛屿 永兴岛 ^[22]
pH	5.8	5.4	4.2	5.5		4.1	4.5	
F ⁻ /($\mu\text{mol/L}$)	4.2		14.6			6.2		
Cl ⁻ /($\mu\text{mol/L}$)	6.9	54.5	20.7	5.2	16	13.2	58.3	214.4
NO ₃ ⁻ /($\mu\text{mol/L}$)	45.5	69.9	7.3	3.1	31.7	24	49.8	8.9
SO ₄ ²⁻ /($\mu\text{mol/L}$)	101	140.6	132.8	20.3	53.5	83.9	99.8	19
K ⁺ /($\mu\text{mol/L}$)	7.6	20.3	9.6	3.6	8.2	4.8	50.1	5.8
Na ⁺ /($\mu\text{mol/L}$)	23.5	21.4	13.9	2.4	16.3	4.3	14.9	209.7
Mg ²⁺ /($\mu\text{mol/L}$)	11.5	8.5	5.3	1.6	28.5	5.4	14.8	22.8
Ca ²⁺ /($\mu\text{mol/L}$)	80.7	151.6	91.5	10.6	216.1	55.6	102	64.4
NH ₄ ⁺ /($\mu\text{mol/L}$)	80.6	30.8	112.8	30.3	23.2	71.9	80.9	8.7

来初步分析离子来源。表3列出了研究区大气降雨样品中各离子的相关系数(r)。其中SO₄²⁻和NH₄⁺具有显著的相关性($r=0.75$)可能是由于两者在大气中的化学行为相似。Ca²⁺和Mg²⁺同为陆源阳离子,二者之间有着较好的相关性($r=0.81$),可能具有相同的物源。生物燃烧被认为是一个重要的K⁺源^[29],研究区农业区在秋季存在大量地秸秆焚烧,会造成降雨中K⁺浓度的显著上升(图3)。Na⁺与K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺相关性均较低,说明Na⁺与这三种离子有着不同的来源,表现出海源属性。大气雨中的NH₄⁺主要来自于有机物质的释放,农业施肥、生物质燃烧和人畜粪便等地表过程释放的NH₃。NH₄⁺与SO₄²⁻、NO₃⁻的在本次研究中的相关系数分别为0.75和0.79,结合样品降雨pH偏负的特征,反映了NH₄⁺对雨水具有一定的中和效应。

在对大气降水中水化学以及离子的分析中,常用富集系数来反应其变化规律和组成特征,该系数以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主要信息^[30]。通常,Na⁺作为海盐性离子的参考元素^[31],而Ca²⁺是典型的亲石元素常被作为陆

源离子的参考元素^[32]。海水富集系数($EF_{\text{海水}}$)和土壤富集系数($EF_{\text{土壤}}$)计算公式分别如下:

$$EF_{\text{海水}} = [X/\text{Na}^+]_{\text{雨水}} / [X/\text{Na}^+]_{\text{海水}} \quad (1)$$

$$EF_{\text{土壤}} = [X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{雨水}} / [X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{土壤}} \quad (2)$$

式中, X 代表不同的离子,海水 X/Na^+ 参照文献^[33]的海水成分数据。土壤富集系数中 X/Ca^{2+} 为贵州土壤数据^[34]。若 EF 远远偏离1,则表明降水中的离子相对于海源或陆源参比物质在整个降水形成的过程中得以富集或稀释。表4显示,Cl⁻的 $EF_{\text{海水}}$ 值为0.25,远小于以往的研究($EF_{\text{海水}}=1.48$),这表明降雨中Cl⁻发生了较强的稀释作用。本次研究中雨季样品数量多于旱季样品数量,且在雨季雨量增大和降雨频次较高,与Na⁺与Cl⁻的相关性较小($r=0.38$)相符。SO₄²⁻和NO₃⁻的 $EF_{\text{海水}}$ 均大于1,表明研究区降雨中大部分的SO₄²⁻和NO₃⁻来自人为活动输入。K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺这三种离子相对于海水也都发生了明显的富集,有着非海相的物质来源。燃烧秸秆等过程也可向大气环境中排入K元素,造成降水中K⁺的相对富集;Ca²⁺的非海相源可能有城市建设、矿产资源开发等人为源和岩石或土壤风化等陆尘。

表3 降雨样品中主要阴阳离子的相关系数 r Table 3 Correlation coefficients (r) of concentrations of ions in rainwater samples

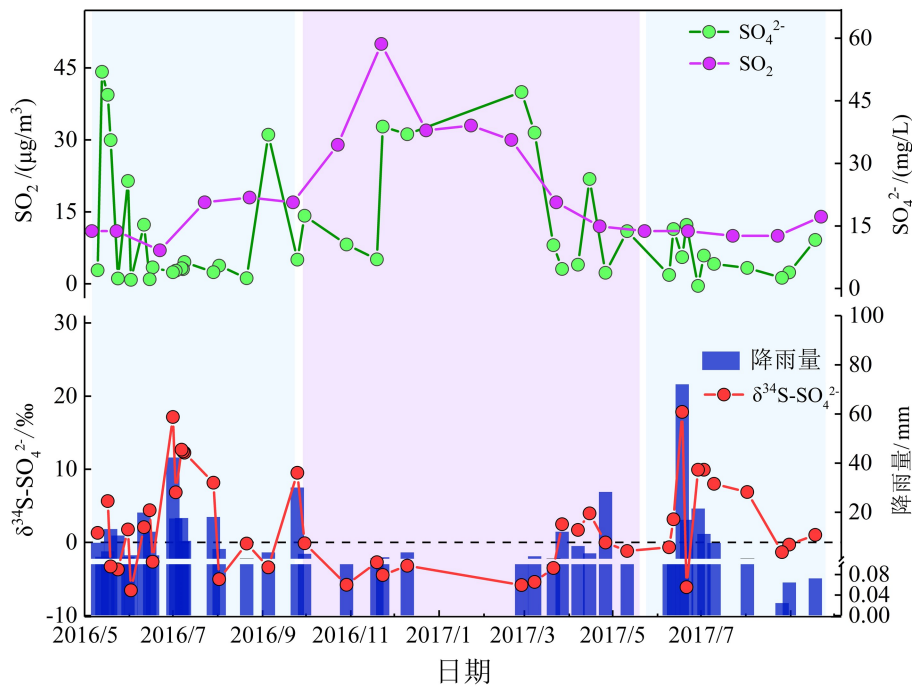
项目	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺
F ⁻	1								
Cl ⁻	0.60 **	1							
NO ₃ ⁻	0.62 **	0.79 **	1						
SO ₄ ²⁻	0.75 **	0.79 **	0.74 **	1					
K ⁺	0.52 **	0.81 **	0.73 **	0.73 **	1				
Na ⁺	0.31 **	0.38 **	0.30 **	0.31 **	0.31 **	1			
Mg ²⁺	0.60 **	0.85 **	0.77 **	0.79 **	0.84 **	0.36 **	1		
Ca ²⁺	0.59 **	0.80 **	0.72 **	0.80 **	0.79 **	0.37 **	0.81 **	1	
NH ₄ ⁺	0.77 **	0.78 **	0.79 **	0.75 **	0.68 **	0.22 *	0.75 **	0.65 **	1

注:**表示显著相关水平 <0.01 ; *表示显著相关水平 <0.05 。

表4 大气降雨中离子组分相对于海水和土壤的富集系数

Table 4 Enrichment factors of major ions in rainwater relative to in soil and seawater

项目	Cl^-/Na^+	$\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	K^+/Na^+	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$
中国海水 ^[33]	1.16	0.000 02	0.12	0.022	0.23	0.04
本研究	0.29	1.94	8.60	0.32	0.98	7.30
$EF_{\text{海水}}^+$	0.25	96 820.72	71.06	14.87	4.31	166.17
项目	$\text{Cl}^-/\text{Ca}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$
贵州土壤 ^[34]	0.003	0.002	0.002	0.03	0.25	0.26
本研究	0.04	0.27	1.18	0.14	0.04	0.13
$EF_{\text{土壤}}^+$	12.97	126.40	620.34	5.48	0.18	0.51

图4 采样期间降水硫酸盐硫同位素值、 SO_4^{2-} 和 SO_2 浓度及降雨量变化Fig.4 Variations of $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$, SO_2 and sulfate concentrations as well as precipitation

2.2 降水硫酸盐硫同位素组成及来源分析

研究区降水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$) 加权平均值为 $-2.42\text{‰} \pm 5.42\text{‰}$, 最大值出现在7月份(2016年7月、2017年7月), 并且旱季 $\delta^{34}\text{S}$ 低于雨季。随着降水量减小, SO_4^{2-} 浓度升高, 而 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 则降低(图4)。雨季降水中硫酸盐当量浓度显著低于旱季, 这可能受到降水量的影响, 降雨量增加对大气硫酸盐具有稀释作用^[20]。根据安顺市大气二氧化硫(SO_2)浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)历史数据^[35], 研究发现当 SO_2 浓度上升降雨 SO_4^{2-} 浓度也同时上升, 表明降水中 SO_4^{2-} 可能主要来自于大气中 SO_2 的氧化。在采样期间, 降水中 SO_4^{2-} 浓度波动较大, 可能是旱季和雨季的降雨量存在较大差异引起的。当出现短时强降雨时, 雨水中 SO_4^{2-} 浓度降低; 然而, 当降雨量

较小且降雨间隔时间较长时, 雨水中 SO_4^{2-} 浓度上升(图4)。

研究区降水中硫酸盐主要受三个硫端元影响(图5), 即海盐硫酸盐(21%)、燃煤释放(-5.4%)和生物成因硫释放(-7.5%)^[36]。图5显示研究区只有少部分降水样品受到海盐硫酸盐的影响。随着降水中硫酸盐浓度增加, $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 主要集中于燃煤释放端元, 说明工业燃煤对研究区降水硫酸盐的影响很大。研究区降水 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 加权平均值为 $1.3\text{‰} \pm 6.2\text{‰}$, 与燃煤排放端元的硫同位素值最为接近, 表明燃煤仍是研究区降水硫酸盐的主要来源。由于研究区无大型工业, 降水中的硫酸盐可能主要来自周边城区(贵阳)工业燃煤排放。与贵阳2008~2009年降水 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ (平均值 $-2.8\text{‰} \pm 1.4\text{‰}$) 相比, 本次采样期间的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 有所升高,

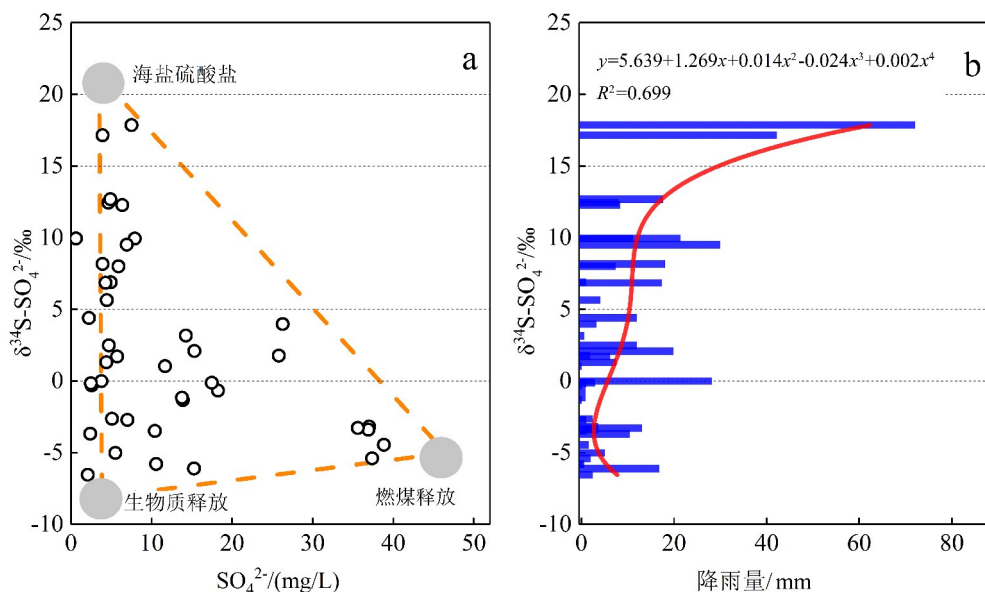


图5 大气雨水样品 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 与 SO_4^{2-} 及降水量之间的关系

Fig.5 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ vs. sulfate concentration and $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ vs. precipitation

说明研究区降水硫酸盐中来自工业燃煤排放的贡献相对降低。

降水 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 与降雨量之间的关系显示,降雨量较大时 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 偏向于海盐硫酸盐端元,降雨量较小时 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 主要集中在燃煤释放及生物成因硫端元(图5)。降水样品在海盐硫酸盐与燃煤释放端元连线分布较少且相对稀疏,说明研究区受海源物质影响较弱。在旱季降雨量减小,降水中离子浓度相对雨季富集,降水 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 受燃煤影响增大。

3 结论

中国西南喀斯特农业区降水 pH 介于 3.75 ~ 7.19 之间, pH > 5.6 的降水占比为 71%, 与贵阳 2008 ~ 2009 年降雨相比 (pH > 5.6 占 27%), 研究

区降水酸度减弱。相比于 2008 年普定的研究结果,本次采样期间的 SO_4^{2-} 浓度显著降低。与贵阳 2008 ~ 2009 年降水 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ (平均值 $-2.8 \pm 1.4\text{‰}$) 相比,本次采样期间的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ ($1.3 \pm 6.2\text{‰}$) 有所升高,说明研究区降水硫酸盐中来自工业燃煤排放的贡献相对降低。因此,研究区降水 pH 升高、硫酸盐浓度降低和 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 升高共同揭示了中国西南地区酸雨污染逐渐减弱。研究区降水化学组分和 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 均受到降雨量的影响,随着降水量减小, SO_4^{2-} 浓度升高, $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 则下降,工业燃煤对雨水中硫酸盐的贡献也增加。我国西南喀斯特农业区大气硫酸盐沉降介于城市和森林之间,具有明显季节性,主要受工业燃煤排放和生物成因硫释放影响。

参 考 文 献

- [1] 牛建刚, 牛荻涛, 周浩爽. 酸雨的危害及其防治综述[J]. 灾害学, 2008, 23(4): 110-116.
- [2] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(2): 266-281.
- [3] Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world[J]. Journal of Geophysical Research, 1982, 87(C11): 8771-8786.
- [4] Huang D Y, Xu Y G, Peng P, et al. Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: Comparison with precipitation in other major Chinese cities[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 35-41.
- [5] 石晓非, 牛贺文, 何元庆, 等. 丽江-玉龙雪山地区大气降水化学特征[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 994-1002.
- [6] 牛彧文, 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(4): 1014-1019.
- [7] 肖红伟, 肖化云, 龙爱民, 等. 贵阳大气降水硫同位素地球化学特征[J]. 地球化学, 2011, 40(6): 559-565.
- [8] 吴起鑫, 韩贵琳. 三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2145-2150.
- [9] Panettiere P, Cortecchi G, Dinelli E, et al. Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy[J]. Applied Geochemistry, 1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- 2000, 15(10): 1455–1467.
- [10] Puig R, Àvila A, Soler A. Sulphur isotopes as tracers of the influence of a coal-fired power plant on a Scots pine forest in Catalonia (NE Spain) [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(4): 733–745.
- [11] Lim C, Jang J, Lee I, et al. Sulfur isotope and chemical compositions of the wet precipitation in two major urban areas, Seoul and Busan, Korea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 79: 415–425.
- [12] Li X, Bao H, Gan Y, et al. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 591–599.
- [13] 凡非得, 王克林, 熊鹰, 等. 西南喀斯特区域水土流失敏感性评价及其空间分异特征 [J]. *生态学报*, 2011, 31(21): 6353–6362.
- [14] 熊康宁, 池永宽. 中国南方喀斯特生态系统面临的问题及对策 [J]. *生态经济*, 2015, 31(1): 23–30.
- [15] 汪文富. 贵州普定后寨河流域土壤侵蚀模型与应用研究 [J]. *贵州地质*, 2001, 18(2): 99–106.
- [16] 宋同清, 彭晚霞, 杜虎, 等. 中国西南喀斯特石漠化时空演变特征, 发生机制与调控对策 [J]. *生态学报*, 2014, 34(18): 5328–5341.
- [17] 罗光杰, 李阳兵, 王世杰, 等. 岩溶山区景观多样性变化的生态学意义对比——以贵州四个典型地区为例 [J]. *生态学报*, 2011, 31(14): 3882–3889.
- [18] Charlson R, Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater [J]. *Nature*, 1982, 295(5851): 683.
- [19] Wu Q, Han G, Tao F, et al. Chemical composition of rainwater in a karstic agricultural area, Southwest China: The impact of urbanization [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 111(1): 71–78.
- [20] 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.
- [21] 吴起鑫, 韩贵琳, 陶发祥, 等. 西南喀斯特农村降水化学研究: 以贵州普定为例 [J]. *环境科学*, 2011, 32(1): 26–32.
- [22] 肖红伟, 肖化云, 张忠义, 等. 西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11): 3237–3244.
- [23] Han G L, Tang Y, Wu Q X, et al. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(2): 174–181.
- [24] 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.
- [25] 孙绣华, 袁思平. 中西部三城市降水化学特征及变化趋势比较分析 [J]. *生态环境*, 2008, 17(2): 572–575.
- [26] Huang K, Zhuang G S, Xu C, et al. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 89(1–2): 149–160.
- [27] Yue F J, Li S L, Liu C Q, et al. Sources and transport of nitrate constrained by the isotopic technique in a karst catchment: An example from southwest china [J]. *Hydrological Processes*, 2015, 29(8): 1883–1893.
- [28] Başak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake, Istanbul [J]. *Atmospheric Research*, 2004, 71(4): 275–288.
- [29] 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.
- [30] Prathibha P, Kothai P, Saradhi I V, et al. Chemical characterization of precipitation at a coastal site in Trombay, Mumbai, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 168(1–4): 45–53.
- [31] Keene W C, Pszenny A A, Galloway J N, et al. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1986, 91(D6): 6647–6658.
- [32] Xu Z, Han G. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(12): 1954–1961.
- [33] Rahn K A. Silicon and aluminum in atmospheric aerosols: Crust-air fractionation? [J]. *Atmospheric Environment*, 1976, 10(8): 597–601.
- [34] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——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.
- [35] 安顺空气质量指数月统计历史数据 [OL]. <https://www.aqistudy.cn/historydata/monthdata.php?city=%E5%AE%89%E9%A1%BA>. 2019-06-01.
- [36] Xiao H Y, Tang C G, Xiao H W, et al. Identifying the change in atmospheric sulfur sources in china using isotopic ratios in mosses [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, 114(D16304).

Aquatic Chemistry and Sulfur Isotope Composition of Precipitation in a Karstic Agricultural Area, Southwest China

YAN Zelong¹, HAN Xiaokun¹, YUE Fujun^{1,2,3}, ZHONG Jun¹,
WANG Zhongjun^{2,3}, ZENG Jie^{2,3}, LI Siliang¹

(1. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550081, China; 3. Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding Guizhou 562100, China)

Abstract: The acid rain is common in southwest China. Samples of rainwater were collected in the Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, during the period of from May 2016 to September 2017 and their chemistry and sulfur isotope compositions were measured in order to understanding the variation tendency and formation mechanism of acid rain in the karst agricultural area of southwest China. The results showed that 71.0% of precipitations in the study area were not acid rain ($\text{pH} > 5.6$), SO_4^{2-} and Ca^{2+} were predominant ions in rainwater, accounting for 78.1% of total anion and 56.6% of total cation contents, respectively. The weighted mean sulfate concentration ($98.9 \mu\text{mol/L}$) of rainwater samples was significantly lower compared with that ($140.6 \mu\text{mol/L}$) in the year 2008. The sulfur isotopic compositions of sulfate in precipitations ranged from -6.5‰ to 21.2‰ and the weighted mean was $1.3\text{‰} \pm 6.2\text{‰}$ and larger than that in Guiyang during years 2008–2009 ($-2.8\text{‰} \pm 1.4\text{‰}$). It may indicate that the contribution of coal combustion to sulfate in rainwater has decreased. Sulfur isotopes and chemical compositions of rainwater varied with the amount precipitation, when the amount of precipitation decreased, the contribution of coal combustion to rainwater sulfate increased, the sulfate concentration increased and the $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ value increased. The amount of atmospheric sulfate deposition in the karstic agricultural area, which controlled by coal burning and biogenic sulfur emissions, changed seasonally and fell in the S deposition range of from cities and forests. This study showed that upgrading of industrial structure and reduction of industrial coal burning can improve the air quality in Southwest China.

Key words: karstic area; agricultural area; precipitation; water chemistry; sulfur isotopes