

文章编号: 1000-0240(2001)01-0080-05

乌鲁木齐河源区大气降水的化学特征

侯书贵

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境开放研究实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 根据乌鲁木齐河源区一个完整年周期的大气降水样品, 初步探讨了该研究区域的降水化学特征。结果表明, 在所有被测离子中, 阳离子成分以 Ca^{2+} 为主, 阴离子成分以 SO_4^{2-} 为主。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 的浓度范围分别为 $0 \sim 12.63 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0 \sim 2.06 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.03 \sim 5.56 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0 \sim 5.57 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.19 \sim 40.46 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0 \sim 11.58 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0 \sim 24.43 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过相关分析和经验正交函数分析, 确定降水化学成分主要来源于区域性粉尘物质、局地来源物质、人类活动产生的酸性成分以及海洋或周围盐湖来源物质等。虽然区域性粉尘物质对降水化学特征的影响居于主导地位, 但降水中的 Ca^{2+} 受局地来源物质的影响较大, NO_3^- 为主要的污染物, 并在相当程度上控制降水的酸碱性。海洋或周围盐湖来源物质处于非常次要的位置。

关键词: 乌鲁木齐河源; 降水; 化学特征; EOF 分析

中图分类号: P426.61⁺2 **文献标识码:** A

乌鲁木齐河源区地处欧亚大陆腹地, 水汽来源主要依靠纬向西风环流携带而来的大西洋水汽^[1]。虽然已往对本区降水或积雪的化学特征有所研究^[2~4], 但其观测时间多局限于夏季。1995年6月至1996年6月我们在乌鲁木齐河源区进行了系统地定位观测, 采集了观测期间的全部大气降水样品, 以及融水、雪坑和浅冰芯样品等, 获得较好的研究成果^[5~10]。本文在以往研究基础上, 着重分析研究区域的大气降水化学特征, 并探讨其主要影响因素。

1 样品采集和分析过程

采样点为乌鲁木齐河源天山冰川观测实验站的高山营地(海拔3545 m)。降水开始后即将事先用蒸馏水洗净的搪瓷器皿放置于高约0.3 m的柱子上收集降水, 降水结束后, 立即用降水将样品瓶冲洗3遍后装样(如果为降雪, 则待其室温下自然融化后重复上述步骤)。共收集121个大气降水样。样品从野外运回后即放入 -15°C 低温室保存, 在分析前两天取出融化, 以备分析。

样品测量在中国科学院兰州冰川冻土研究所冰芯与寒区环境开放研究实验室进行。 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子使用 PE-2380 型原子吸收光谱仪测定。虽然对于不同离子, 仪器的测量范围和精度存在一定差异, 但可以认为四种主要阳离子的测量精度在 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以内^[11]。 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三种阴离子使用 Dionex-100 型离子色谱仪测定, 精度可以达到 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级^[12]。

2 结果与讨论

乌鲁木齐河源区大气降水中离子浓度的季节变化如图1和表1所示, 可见夏半年大气降水中的离子浓度变化强烈, 而且离子浓度的最大和最小值基本上也出现在该季节。除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外, 其它离子在冬季降水中的浓度均很小, Cl^- 和 NO_3^- 尤甚。离子浓度的这种季节变化特征与本区年降水量的季节分布、春季沙尘暴事件、夏半年的生物活动等因素有关, 部分 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能与工业生产活动也有关系。降水中阳离子浓度的顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ >$

收稿日期: 2000-06-15; 修订日期: 2000-08-24

基金项目: 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-10-02); 中国科学院资源环境领域知识创新工程重大方向项目(KZCX2-301); 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所知识创新工程项目(CACX210506; CACX210046); 国家自然科学基金项目(49901004; 49871022)资助

作者简介: 侯书贵(1970—), 男, 安徽涇阳人, 副研究员, 1997年在中国科学院兰州冰川冻土研究所获博士学位, 现主要从事冰川化学研究。E-mail: shugui@ns.lzb.ac.cn

$K^+ > Mg^{2+}$ ，与其在地壳中的丰度顺序完全一致，而与它们在海水中的浓度顺序 $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$ 不同，这一证据意味着乌鲁木齐河源区降水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 主要受陆源物质控制，与青藏高原北部雪冰内杂质来源的结论一致^[13, 14]。阴离子以 SO_4^{2-} 的浓度最高， Cl^- 和 NO_3^- 的含量比较接近，与以往研究结果相近^[3, 4]。

表 1 乌鲁木齐河源区大气降水中离子浓度特征值 ($\mu g \cdot g^{-1}$)
Table 1 The characteristic ion concentrations of the precipitation samples collected at the headwaters of the Ürümqi River ($\mu g \cdot g^{-1}$)

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
最大值	12.63	2.06	5.56	5.57	40.46	11.58	24.43
最小值	nd	nd	0.03	nd	0.19	nd	nd
算术平均	1.56	0.19	1.28	0.58	4.23	1.38	1.43
方差	4.94	1.10	0.09	1.82	10.04	3.43	31.66

注:nd 表示样品浓度低于仪器测量下限。

表 2 为乌鲁木齐河源区大气降水中的各种离子以及 pH、电导率之间的相关系数，从中可见 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 之间存在良好的正相关性，但 Ca^{2+} 与 Na^+ 和 K^+ 之间的相关性较差，因此除部分 Na^+ 和 K^+ 与 Ca^{2+} 一样来源于陆源尘埃外，可能还存在其它来源。阴离子成分与 Na^+ 的相关性优于其与 Ca^{2+} 的相关性，说明部分的阴离子成分与 Na^+ 具有相同的物质来源。据前人研究，乌鲁木齐河源区暖季降水受盛行西风带气流的影响较大^[1]，另外本区周围湖沼分布较多，如东面的艾丁湖(咸水湖)、盐湖、柴窝堡湖(咸水湖)，暖季时由于这些地方的降水少、气候干燥、气温高，导致蒸发作用强烈，使湖沼中的含盐微粒因蒸发进入空气中，被风或气团运移至研究区域而沉降下来。石元春^[15]在研究塔里木盆地北部盐分的积聚规律时指出，从盐分的组成来看，以 Cl^- 和 $SO_4^{2-}-Cl^-$ 类型的盐渍土为主，这些因素都可能对乌鲁木齐河源区降水的化学组成产生影响。

表 2 乌鲁木齐河源区降水中的各种离子以及 pH、电导率之间的相关系数

Table 2 The relation coefficients among the ions, pH and conductivities of the precipitation samples collected at the headwaters of the Ürümqi River

	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	pH	电导率
Ca^{2+}	0.88	0.51	0.28	0.37	0.32	0.33	0.48	0.50
Mg^{2+}		0.58	0.36	0.41	0.42	0.37	0.40	0.60
Na^+			0.58	0.70	0.65	0.75	0.44	0.82
K^+				0.84	0.39	0.65	0.41	0.85
SO_4^{2-}					0.53	0.81	0.45	0.90
NO_3^-						0.57	0.07	0.58
Cl^-							0.34	0.78
pH								0.55

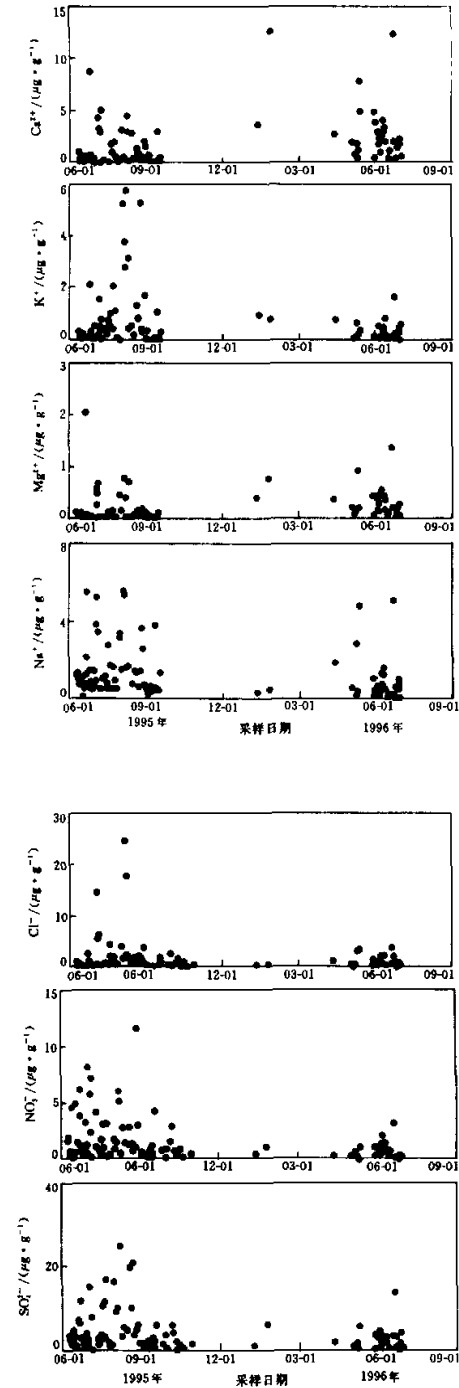


图 1 乌鲁木齐河源区大气降水中离子浓度的季节变化
Fig. 1 The seasonal variation of ion concentrations of the precipitation samples collected at the headwaters of the Ürümqi River

使用经验正交函数 (Empirical Orthogonal Function, 简称 EOF) 分析方法进一步分析化学成分之间的关系, 并区分不同来源物质对各种成分的贡献量。EOF 是一种总体描述变量相关结构的统计方法。对某一变量时间序列, 可用一个 $m \times n$ 维矩阵 X 表示, m 为变量个数, n 为时间序号, 将变量序列分解为正交时间函数 T_m 与正交空间函数 x_N 乘积之和:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^n T_{ik} x_{kj} \\ i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

通常将正交空间函数 x_N 视为典型场, 正交时间函数 T_m 视为典型场的权重系数, 该系数表征典型场对实际变量序列的方差贡献量。因而式(1)表示变量的时间序列是由一系列典型场按不同权重线性叠加而成。与两元变量的相关分析或多元线性回归分析相比, EOF 分析的优势在于其能够确定多变量间的整体结构, 提供更直接的统计显著性评估。

降水样离子浓度时间序列的 EOF 分析结果如表 3 所示。EOF1 解释了总方差量的 60.5%, 而且所有离子以及 pH 和电导率之间均呈正相关性, 表征了所研究区域降水的背景化学特征, 即区域性亚洲粉尘物质输入对降水化学成分的总体控制作用。EOF2 以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为代表, 分别解释了两者总方差量的 50.3% 和 37.5%, 并且在 EOF2 中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与其它化学离子之间具有负相关关系。骆鸿珍⁽¹⁶⁾通过对乌鲁木齐河源 1 号冰川终碛、侧碛、冰川剪切面岩屑等 (0.10~0.25 mm 粒级) 的镜相分析, 以及对各类冰碛物内粘土矿物成分 (<0.002

mm 粒级) 的 X 衍射分析, 表明不稳定矿物以普通角闪石为主, 较稳定矿物以绿帘石为主, 轻矿物成分主要为石英、碱性长石和斜长石等。从 X 衍射分析看, 矿物成分主要为水云母和绿泥石, 伴有少量蒙脱石。碎屑物中含有少量石英和长石。上述冰碛物矿物中含有大量 Ca、Mg 成分, 因而 EOF2 大体反映了局地来源物质的影响作用, 尤其是局地来源的 Ca^{2+} 甚至超过了区域粉尘物质的贡献量。

EOF3 以 NO_3^- 和 pH 为代表, 并且两者表现为反相关关系, 即降水中 NO_3^- 浓度增加时, 其 pH 值降低, 酸性增强。距乌鲁木齐河源区西南约 40 km 的后峡地区存在钢铁厂、水泥厂和焦炭厂等, 大西沟白天盛行谷风, 因此后峡地区的污染物质必然被盛行风带到乌鲁木齐河源区, 造成区域降水中酸性物质的增加。据此我们认为 EOF3 应主要表征了局地来源的酸性污染物质。不过我们也注意到 EOF3 仅解释了 SO_4^{2-} 总方差量的 2.1%, 表明降水中的酸性成分并非通常所认为的 SO_4^{2-} 。在表征区域亚洲粉尘作用的 EOF1 中, SO_4^{2-} 的方差百分比高达 78.2%。在一定的假设条件下, 李忠勤⁽¹⁷⁾认为区域亚洲粉尘对古里雅冰芯中 SO_4^{2-} 贡献量的下限为 76%, 该数值与乌鲁木齐河源区的研究结果相当一致。

所有变量的 EOF4 方差百分比仅占 5.0%。EOF4 以 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 为代表, 并且 Na^+ 和 Cl^- 之间表现为正相关关系, 这可能反映了海洋或周围盐湖来源物质的影响作用, 与上述区域、局地和人类活动的影响作用相比, 海洋或周围盐湖来源物质处于非常次要的位置。

表 3 乌鲁木齐河源区降水样的主要离子浓度、pH 和电导率的经验正交函数 (EOF) 分析结果

Table 3 Joint Empirical Orthogonal Function analysis of the major ion concentrations, pH and conductivity of the precipitation samples collected at the headwaters of the Ürümqi River

离子种类	特征向量				方差百分比				合计
	EOF1	EOF2	EOF3	EOF4	EOF1	EOF2	EOF3	EOF4	
Ca^{2+}	0.640	0.709	-0.108	-0.102	40.9	50.3	1.2	1.0	93.4
Mg^{2+}	0.699	0.612	-0.215	-0.197	48.9	37.5	4.6	3.9	94.9
Na^+	0.882	-0.032	-0.155	0.256	77.7	0.1	2.4	6.6	86.8
K^+	0.796	-0.325	0.276	-0.347	63.3	10.6	7.6	12.0	93.5
SO_4^{2-}	0.884	-0.310	0.145	-0.132	78.2	9.6	2.1	1.7	91.6
NO_3^-	0.652	-0.192	-0.626	0.177	42.6	3.7	39.2	3.1	88.6
Cl^-	0.828	-0.330	-0.048	0.155	68.6	10.9	0.2	2.4	82.1
pH	0.565	0.340	0.631	0.362	31.9	11.6	39.8	13.1	96.4
电导率	0.961	-0.119	0.104	-0.083	92.2	1.4	1.1	0.7	95.4
合计*					60.5	15.1	10.9	5.0	91.5

注: * 合计为所有变量的方差百分比。

4 结论

影响乌鲁木齐河源区大气降水化学总体特征的因素按程度大小依次为区域亚洲粉尘、局地源物质、酸性污染成分以及海洋(或盐湖)源物质等的影响。虽然以往研究结果表明本区降水的电导率和 pH 之间存在显著正相关关系^[8], 但降水样品的电导率主要取决于区域亚洲粉尘的输入量, 而 pH 除区域亚洲粉尘的影响外, 更受酸性污染物(主要表现为 NO_3^-) 的控制。区域亚洲粉尘对降水中 SO_4^{2-} 的贡献量可达 78.2%, 非常接近古里雅地区的研究结果(76%)。局地源物质对降水中 Ca^{2+} 的影响程度甚至超过区域亚洲粉尘。海洋或周围盐湖来源物质处于非常次要的位置。

参考文献(References):

- [1] Wang Dehui, Zhang Peiyuan. On the valley climate of the Ürümqi River in the Tianshan Mountains[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1985, 7(3): 239-248. [王德辉, 张丕远. 天山乌鲁木齐河谷气候特征[J]. 冰川冻土, 1985, 7(3): 239-248.]
- [2] Watanabe O, Kanamori N, Ageta Y, *et al.* A preliminary report on the chemical composition of glaciers in the Eastern Tien Shan Mountains[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1983, 5(3): 91-100.
- [3] Williams M W, Tennessee K A, Melack J M, *et al.* Sources and spatial variation of the chemical composition of snow in the Tien Shan, China[J]. Annals of Glaciology, 1992, 16: 25-32.
- [4] Wake C P, Mayewski P A, Wang Ping, *et al.* Anthropogenic sulfate and Asian dust signals in snow from Tien Shan, northwest China[J]. Annals of Glaciology, 1992, 16: 45-52.
- [5] Hou Shugui, Qin Dahe, Mayewski P A, *et al.* Climatological significance of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation and ice core: a case study at the head of Ürümqi River, Tien Shan, China[J]. Journal of Glaciology, 1999, 45(151): 517-523.
- [6] Hou Shugui, Qin Dahe, Ren Jiawen. Different post-depositional processes of NO_3^- in snow layer in East Antarctica and on the northern Qinghai-Tibetan Plateau[J]. Annals of Glaciology, 1999, 29: 73-76.
- [7] Hou Shugui. Preliminary results on the ion elution experiments of the winter snowpacks at the headwaters of Ürümqi River[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, 22(4): 362-365. [侯书贵. 乌鲁木齐河源冬季积雪淋溶作用的实验结果[J]. 冰川冻土, 2000, 22(4): 362-365.]
- [8] Hou Shugui, Qin Dahe, Ren Jiawen, *et al.* The present environmental processes of ice core pH and conductivity records: A case study at the headwaters of the Ürümqi River[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1999, 21(4): 371-379.
- [9] Hou Shugui, Qin Dahe, Li Zhongqin, *et al.* A comparison studies of two ice core chemical records[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1998, 20(4): 348-354.
- [10] Li Xinqin, Qin Dahe, Ren Jiawen, *et al.* Contamination of acetic and formic acids in water and its implications for the study of carboxylic acids in snow and ice[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, 22(1): 36-40. [李心清, 秦大河, 任贾文, 等. 超纯水中甲酸、乙酸污染的实验研究及其对雪冰有机酸测定的意义[J]. 冰川冻土, 2000, 22(1): 36-40.]
- [11] Huang Cuilan, Li Zhongqin. Determination of major cations in snow and ice samples by Atomic Absorption Spectrophotometer[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1994, 16(4): 346-350. [皇翠兰, 李忠勤. 原子吸收光谱仪对雪冰中基本阳离子的测定[J]. 冰川冻土, 1994, 16(4): 346-350.]
- [12] Huang Cuilan, Pu Jianchen, Li Zhongqin, *et al.* The ion concentration determination of snow and ice samples by DX-100 Ion Chromatography[J]. Journal of Environmental Chemistry, 1998, 17(2): 195-199. [皇翠兰, 蒲健辰, 李忠勤, 等. DX-100 型离子色谱仪用于冰雪样品中阴、阳离子的测定[J]. 环境化学, 1998, 17(2): 195-199.]
- [13] Yao Tandong, Sheng Wenkun, Yang Zhihong. A study on ice and snow chemistry in Qing-Zang (Tibet) Plateau [A]. Glaciological Climate and Environment on Qing-Zang Plateau [C]. Beijing: Science Press, 1993. 8-15. [姚檀栋, 盛文坤, 杨志红. 青藏高原的冰雪化学研究[A]. 青藏高原冰川气候与环境[C]. 北京: 科学出版社, 1993. 8-15.]
- [14] Li Zhongqin, Yao Tandong, Huang Cuilan, *et al.* Accumulation characteristics of chemical constituents and modern environmental records in Guliya Ice Cap of Qinghai-Xizang Plateau [A]. Annual of the development and evolution, environmental variations and biosystem on the Qinghai-Tibet Plateau (1994) [C]. Beijing: Science Press, 1995. 11-20. [李忠勤, 姚檀栋, 皇翠兰, 等. 古里雅冰帽中的化学物质沉积特征和现代大气环境记录[A]. 青藏高原形成演化、环境变迁与生态系统研究—学术论文集(1994) [C]. 北京: 科学出版社, 1995. 11-20.]
- [15] Shi Yuanchun. Accumulation of salt in the northern Tarim Basin and utilization of alkaline soil [A]. Natural Resource of Xinjiang Autonomous Regions [C]. Beijing: Science Press, 1959. 131. [石元春. 塔里木盆地北部盐分的积累规律和盐渍土的利用改良问题[A]. 新疆维吾尔自治区的自然条件[C]. 北京: 科学出版社, 1959. 131.]
- [16] Luo Hongzhen. Hydrochemical features of the No. 1 Glacier in the source region of Ürümqi River, Tianshan[J]. Journal of Glaciology and Geocryology [J]. 1983, 5(2): 55-64. [骆鸿珍. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川的水化学特征[J]. 冰川冻土, 1983, 5(2): 55-64.]
- [17] Li Zhongqin. Aerosol records in the glaciers of Qinghai-Tibetan Plateau [D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Glaciology and Geocryology, CAS, 1994. [李忠勤. 青藏高原冰川中的气溶胶记录研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州冰川冻土研究所. 1994.]

Chemical Characteristics of Precipitation at the Headwaters of the Ürümqi River in the Tianshan Mountains

HOU Shu-gui

(Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREERI, CAS, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: During the period June, 1995 to June, 1996, all precipitation events were sampled at the headwaters of the Ürümqi River in the Tianshan Mountains, China. The samples were analyzed at Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREERI, CAS, for major ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}), pH and conductivity. It is found that Ca^{2+} dominates the cations, while SO_4^{2-} dominates the anions among the measured major ions. The concentration amplitudes are $0 \sim 12.63 \mu g \cdot g^{-1}$ for Ca^{2+} , $0 \sim 2.06 \mu g \cdot g^{-1}$ for Mg^{2+} , $0.03 \sim 5.56 \mu g \cdot g^{-1}$ for Na^+ , $0 \sim 5.57 \mu g \cdot g^{-1}$ for K^+ , $0.19 \sim 40.46 \mu g \cdot g^{-1}$ for SO_4^{2-} , $0 \sim 11.58 \mu g \cdot g^{-1}$ for NO_3^- and $0 \sim 24.43 \mu g \cdot g^{-1}$ for Cl^- , respectively. The results of EOF (Empirical Orthogonal Function) analysis and correlation analysis indicate that the chemicals in precipitation originate from four sources, namely, the regional Asia dust, local coarse dust, anthropogenetic component, and sea (and/or saline lakes) salt. EOF1 explains 60.5% of the total variance in the multi-variables, and all the ions, as well as pH and conductivity, are positively correla-

ted with in EOF1 associations, which might reflect the influence of the regional Asia dust on precipitation chemistry. Ca^{2+} and Mg^{2+} dominate EOF2 associations (explaining 50.3% and 37.5% of their corresponding total variances), which are also negatively correlated within all the other ions, reflecting the influence of the local coarse dust. NO_3^- and pH dominate EOF3 associations, which are negatively correlated, thus it is suggested that EOF3 might represent the acidic component deduced from the local anthropogenetic activities. K^+ , Na^+ and Cl^- dominate EOF4 associations, which might reflect the material originated from sea (and/or saline lakes) salt. Although the chemical characteristics of precipitation is basically controlled by contribution of regional Asia dust, over half of Ca^{2+} comes from the local dust. Moreover, NO_3^- , rather than SO_4^{2-} , it represents the local contamination and determines the acidity of precipitation, because EOF3 can only explain 2.1% of the total SO_4^{2-} variances. Material originated from sea salt or nearby saline lakes only plays a minor role in the precipitation chemistry.

Key words: headwaters of the Ürümqi River; precipitation; chemical characteristics; EOF analysis