

西沙群岛旱季小阵雨的酸度及化学成分

吴 兑*

(广东省热带海洋气象研究所)

提 要

本文对在西沙群岛的永兴岛与琛航岛于1988年11月东北季风盛行期取到的小阵雨样品进行了分析,结果表明:样品的pH值在5.90—7.45间;雨水中离子浓度高于西南季风期的小雷阵雨样品;离子中 Cl^- 与 Na^+ 的含量较高,分别占阴离子总数的86.6%和阳离子总数的59.8%; Cl^- 与 SO_4^{2-} 之比值(当量比)为7.6,与我国大陆上 SO_4^{2-} 在阴离子中占优势的情况不同。在雨水中 K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{2-} 有程度不同的富集过程,“超量”的 SO_4^{2-} 与 F^- 应来自于东亚大陆。

一、样品的收集和分析

西沙群岛位于我国南海腹地。永兴岛是其主岛,位于 $16^\circ 50' \text{N}$, $112^\circ 20' \text{E}$, 海拔5.6m, 全岛面积 1.82km^2 ;琛航岛属于西沙群岛偏南的一组岛礁——永乐群岛,位于 $16^\circ 42' \text{N}$, $111^\circ 42' \text{E}$, 海拔5.4m, 全岛面积 0.2km^2 ;这两个岛均为珊瑚磷灰质黑色土覆盖, pH 值 >7.5 , 其上生长着珊瑚礁型热带季雨林。该群岛属中热带季风气候区, 平均年雨量1500mm左右, 6—10月为雨季。

雨水样品是东北季风盛行的11月份取得的。考察期间出现雨量大于0.1mm的小阵雨8次, 均收集了样品。永兴岛采样点位于西沙气象台二楼平台上, 海拔13m, 西距海边70余m;琛航岛采样点在营房屋顶平台上, 海拔9m, 东、南、西三面均离海边30余m。每次降水从开始到结束使用经去离子水冲洗三次、直径45cm的塑料盆取样, 现场测定pH值和电导率;水样装入用去离子水冲洗三次的聚乙烯塑料瓶中。同期每隔一周取海水样品一次。pH值使用PHB-2PC型酸度计测定, 电导率由DDS-11A型电导率仪测定;

F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ 由离子色谱法测定, Ca^{++} , Mg^{++} 由等离子耦合发射光谱法(ICP)测定。

二、降水的pH值与电导率

将观测到的8次降水的pH值与电导率列于表1中, 其中平均值使用雨量加权法求得。从表中可见, 这8次小阵雨相对于1987年5月西南季风盛行时期取到的5次小雷阵雨样品, 雨量雨强均比较小, 而降水持续时间较长。降水的pH值均大于5.9, 平均值为6.39。略低于西南季风盛行时永兴岛与印度洋Miniçoy的样品值^{[1][2]}。

这8个样品的电导率在 $180-1450 \mu\text{S}/\text{cm}$ 间变化, 平均值为 $513 \mu\text{S}/\text{cm}$, 比西南季风期该群岛的样品大一个量级左右, 表明样品中离子浓度相当高。电导率与pH间存在正相关(相关系数0.88), 进一步说明影响该区降水pH值变动的因素主要来自于海盐气溶胶^[1]。

三、降水中的离子成分

对这8次小阵雨水样的阴、阳离子浓度

*由国家气象局科学基金云物理项目资助。执笔人吴兑, 参加人员有常业沛, 项培英, 游积平, 关越坚等。

表 1 西沙群岛1988年11月降水的pH值和电导率

样品号	取样日期	降水时间(分)	雨量(mm)	雨强(mm/hr)	pH值	电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	备 注
琛航 1	11.11	290	2.3	0.5	5.96	210	台风后期阵雨
永兴 1	11.17	90	0.1	0.1	6.50	180	小阵雨
永兴 2	11.19	34	0.9	1.6	6.62	430	小阵雨
永兴 3	11.25	18	0.1	0.3	7.45	1400	小阵雨
永兴 4	11.29	24	0.5	1.3	7.40	1450	小阵雨
永兴 5	11.29	72	0.1	0.1	6.70	1180	小阵雨
永兴 6	11.30	132	0.4	0.2	6.98	1000	小阵雨
永兴 7	11.30	17	0.1	0.4	6.65	580	小阵雨
平 均		85	0.6	0.6	6.39	513	小阵雨
1987年5月永 兴岛 ^[1]		22	1.2	2.7	6.74	54	小雷阵雨
海水三次平均					8.12	52700	/

表 2 西沙群岛1988年11月小阵雨的离子浓度($\mu\text{eq}/\text{L}$)

样品号	雨 量 (mm)	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{--}
永兴 1	0.1	102.2	51.4	576.5	281.5	182.0	11.6	793.2	痕量	216.0
永兴 2	0.9	127.2	92.6	1601.7	404.5	584.4	2.1	2555.5	12.1	494.0
永兴 3	0.1	254.7	325.1	5158.3	1375.0	1932.0	11.6	8967.9	60.6	1080.4
永兴 4	0.5	273.6	364.7	6059.1	1079.0	2154.1	131.1	10997.2	91.0	1157.5
永兴 5	0.1	213.9	348.8	4729.1	1224.5	1644.3	113.7	8129.9	痕量	849.0
永兴 6	0.4	178.1	293.1	3874.8	939.5	1441.0	50.0	6526.2	97.1	817.9
永兴 7	0.1	101.9	150.6	2189.6	566.5	788.5	41.1	3665.2	16.8	494.0
琛航 1	2.3	59.4	56.3	887.8	129.0	261.5	72.6	1420.6	痕量	201.3
平 均	0.6	117.0	133.3	2073.0	426.8	719.0	60.5	3518.2	22.9	461.7
大洋水 ^[3]		—	10231	468826	20600	106484	68	545793	—	56500

四、讨论

1. 雨水离子浓度的季节差异

首先我们来比较一下该群岛不同季节间雨水中离子浓度的差别。表3中给出了西沙群岛分别于1987年5月, 1988年11月两季的结果。最明显的差别是后者雨水中总离子浓度较前者高一个量级; 在各离子中, 除 Ca^{++} , NO_3^- 是后者略偏高外, NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Cl^- , F^- , SO_4^{--} 后者均比前者高一量级以上。出现这种情况的原因我们估计有两点: ①主要是东北季风期由于台湾海峡的窄管效应, 南海北部海区平均风速较大, 浪也高, 空气中气溶胶粒子浓度维持在较高水

进行了分析, 结果如表2所示, 平均值使用雨量加权法求取。我们看到, 雨水中的 Na^+ 与 Cl^- 分别占阳离子与阴离子含量的第一位, 且两种离子基本保持平衡; Cl^- 与 Na^+ 之比值(当量比, 下同)为1.7, 高于大洋海水的1.17, 这点与西南季风盛行时取到的样品有较大不同。各种离子浓度的秩序与海水有很好的对应关系, 支持了洋面上降水清除的气溶胶粒子源于海洋的观点。此外, 降水中 Ca^{++} , Mg^{++} 离子含量也比较高, 可能与该海区广泛分布的珊瑚群礁及珊瑚-贝壳砂有一定关系^[4]。 SO_4^{--} 的含量明显偏高, 这是值得注意的。

平; 而1988年11月上旬该海区连续有8825, 8826两个台风活动, 加上强冷空气南下, 风速一直不低于 $8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 浪高在3m以上, 更增多了空气中的粒子。我们观测的 Cl^- 核结果表明, 东北季风期巨盐核浓度较西南季风期高, 而且粒子也大, 空气中含盐量增加一倍; 雨滴在下落过程中对较大海盐粒子的捕获效率较高, 因而雨水会清除掉较多的气溶胶粒子, 使雨水中离子浓度加大。②我们观测的1988年11月为小阵雨, 雨量甚小, 有4例仅有0.1mm降水, 因而离子浓度会因所谓浓缩效应而增高; 1987年5月观测的均为小雷阵雨, 雨量相对稍大些, 由于水量的稀释而使离子浓度降低。另外, 两季雨水中阴阳

表 3

西沙群岛雨水的离子成分($\mu\text{eq/L}$)

时间	样品数	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{--}	Σ^+	Σ^-	$\Delta\Sigma$
1987.5	5	6.1	10.0	144.8	202.2	38.4	0.4	111.2	17.1	49.2	401.5	177.9	223.6
1988.11	8	117.0	133.3	2073.0	426.8	719.0	60.5	3518.2	22.9	461.7	3469.1	4063.3	-594.2

离子不平衡,西南季风期阴离子偏少可能与缺测 HCO_3^- 、有机酸有关^[5];而东北季风期阴离子偏多可能与 Cl^- 的某种富集机制有关。

2. 雨水中离子浓度的区域差别

将西沙群岛的结果与其它海区的结果进行了对比,如表4所示。我们看到雨水中高离子含量并非是我们的样品所独有,沈志来等在相同季节于西太平洋近海取到的样品中离子浓度也非常高。这两组例子均比在我国大陆上取到的样品以及西沙群岛西南季风期的样品离子浓度高出一个量级以上。表明雨水的离子浓度可以因环境背景等因素有相当大

的变动范围。如Nagamoto等在科罗拉多也曾观测到雨水离子浓度的变动范围在两个量级左右^[9]。看来在东北季风期西沙群岛的雨水中离子浓度的确比较高。主要表现在 Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Cl^- 等与海水关系密切的离子成份上。此外, F^- , NH_4^+ 等陆源性离子浓度与同期广州的值接近,说明有可能存在来自东亚大陆物质的远距离输送,这与西南季风时的情况不同,前者的物质输送由东北气流引导来自东亚近海与大陆地区,而后者由西南气流引导来自赤道海洋区域。

3. 关于富集度因子的讨论

按照我们以前的做法定义了富集度因

表 4

各地区雨水中的离子浓度($\mu\text{eq/L}$)

地 点	时 间	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{--}	Σ^+	Σ^-	$\Delta\Sigma$
西沙群岛	1988.11	117.0	133.3	2073.0	426.8	719.0	60.5	3518.2	22.9	461.7	3469.1	4063.3	-594.2
西太平洋 近海 ^[5]	1986.10-12	痕量	56.0	1404.7	327.1	480.9	—	1112.2	痕量	211.0	2275.2	1323.2	951.9
临安 ^[6]	1984-1985.10	54.1	4.5	10.7	12.6	3.4	22.1	42.4	15.2	66.0	85.3	145.7	-60.4
广州 ^[7]	1985.11	117.2	34.6	132.6	210.0	—	50.8	159.7	36.9	113.5	497.7	661.0	-163.3
重庆 ^[8]	1985.9-10	130.5	28.7	42.4	53.7	9.1	14.5	35.8	16.7	175.8	288.9	292.3	-3.4
上甸子 ^[6]	1984-1985.10	15.0	1.5	19.5	19.5	5.7	35.3	53.8	2.1	12.5	44.7	103.7	-59.0

子^[10]

$$EN_i = \frac{X_{i,r} X_{Na,i,s}}{X_{i,s} X_{Na,r}}$$

(1)

式中 $X_{i,r}$ 和 $X_{i,s}$ 分别为雨水和海水中某种离子的浓度; $X_{Na,r}$ 和 $X_{Na,s}$ 分别为雨水和海水中 Na^+ 的浓度。表5、表6分别给出了西南季风与东北季风期的结果。我们发现在西南季风期各海区的情况有近似之处,其特点是

Ca^{++} 与 K^+ 有较明显的富集,可能如前所述与热带海区广泛分布的珊瑚群礁与珊瑚-贝壳沙有关。 SO_4^{--} 稍有富集, Mg^{++} 富集不明显而 Cl^- 有损耗,这与同期列出的我国大陆的情况很不相同。说明西南季风期各海区雨水成分主要是与海洋环境有密切关系。东北季风期的情况是各海区 K^+ , Ca^{++} 有一定富集,而 SO_4^{--} , Mg^{++} 的富集度因子较接近于1,在海洋环境的几个例子中,西沙群岛的值最高;

1) 吴兑等,西沙永兴岛西南季风期大气中巨盐核的分布特征,热带气象,待发表。

2) 吴兑等,西沙永兴岛东北季风期大气中巨盐核的分布特征,应用气象学报,待发表。

表 5

西南季风期离子成份的富集度因子

地 域	时 间	观 测 点	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻
海 洋	1987.5	永兴岛	3.29	31.74	1.15	0.66	2.83
	1979.5	Miniwy ⁽¹²⁾	5.48	17.05	—	0.35	0.18
	1976.5	Port Blair ⁽¹²⁾	15.97	12.20	—	0.57	0.27
沿 海	1986.5	广州 ⁽⁷⁾	59.09	104.94	1.96	1.29	37.56
内 陆	1984-1985.7	临安 ⁽⁶⁾	57.01	203.65	7.84	34.04	137.34
	1984-1985.4	上甸子 ⁽⁶⁾	31.72	429.98	13.12	3.85	107.25

表 6

东北季风期雨水中离子的富集度因子

地 域	观 测 点	时 间	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻
海 洋	西沙群岛	1988.11	3.06	4.68	1.51	1.45	1.86
	西太平洋近海 ⁽⁵⁾	1986.10-12	1.90	5.20	1.49	0.68	1.25
	Miniwy ⁽²⁾	1979.11	4.23	6.29	—	0.56	0.58
	Port Blair ⁽²⁾	1979.10	2.37	4.72	—	0.76	1.37
	Visak ⁽¹²⁾	1979.11	10.77	7.02	—	0.44	1.21
沿 海	广州 ⁽⁷⁾	1985.11	12.43	35.99	—	1.03	25.99
	Pune ⁽¹¹⁾	1979.11	18.52	70.18	—	0.62	3.11
内 陆	临安 ⁽⁶⁾	1984-1985.10	20.07	26.96	4.65	3.41	51.72
	重庆 ⁽⁸⁾	1985.9-10	32.23	28.78	0.93	0.72	34.55

除西沙群岛外, Cl⁻在各海区均有损耗。上述情况也说明西沙群岛在东北季风期雨水成分还是主要与海洋环境有关, 但该群岛雨水中 Cl⁻的富集现象, 恐与来自东亚大陆的物质有关, 同期临安 Cl⁻的高富集度可以为证。

4. 关于雨水中离子浓度的非海盐成分

在分析表2结果时, 曾提到 SO₄⁻ 浓度较高, 值得注意。为进一步研究其来源, 考虑到海盐气溶胶中的主要成分, 我们定义某种物质的非海盐含量^[13]如下:

$$X_{i,n} = X_{i,r} - \left(\frac{X_{i,s}}{X_{Na,s}} \right) X_{Na,r} \quad (2)$$

表 7

西沙群岛东北季风期雨水中的非海盐成分 nss

SO ₄ ⁻		Cl ⁻		K ⁺		Ca ⁺⁺		Mg ⁺⁺		F ⁻	
nss	nss-total	nss	nss/total	nss	nss/total	nss	nss/total	nss	nss/total	nss	nss/total
(μeq/L)	(%)									(μeq/L)	(%)
212.9	46.1	1113.5	31.7	87.7	65.8	335.6	78.6	242.2	33.7	60.2	99.5

讨论某种物质的海盐成份与非海盐成分, 可以帮助我们判断其来源。我们现在关心的是 SO₄⁻ 与 Cl⁻, 而 K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, F⁻ 与陆源关系密切, 因而我们计算上述6种离子的非海盐成分及其所占比重列于表7, 我们发现雨水中有46%的 SO₄⁻, 30%的 Cl⁻, 79%的 Ca⁺⁺, 66%的 K⁺, 34%的 Mg⁺⁺ 与100%的 F⁻ 是“超量”的。一般“超量”部分中有一些来源于大陆物质的远距离输送, 有一些可以在海洋环境中因某种机制而富集。如果考虑“超量”的 Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ 与 K⁺ 中的一部分与珊瑚环境有关, 位于孟加拉湾外海的 Port

glair在11月也有70%左右的“超量” Ca^{++} 与 K^+ [12],那么,“超量”的 SO_4^{--} , Cl^- 与 F^- 当主要来自于东亚大陆,参看表6中东亚大陆沿海从北到南 SO_4^{--} , Cl^- 的高富集度是引人注目的。

五、小结

1. 该群岛东北季风期小阵雨雨水pH值在5.90至7.45间,电导率平均为 $513\mu\text{S}/\text{cm}$,表明雨水中离子浓度相当高;电导率与pH值间存在正相关,说明雨水中pH值变动因素与海盐气溶胶关系密切。

2. 样品中 Cl^- 与 Na^+ 占绝对优势,分别占阴离子总数的86.6%和阳离子总数的59.8%,其次是 Ca^{++} , Mg^{++} 与 SO_4^{--} 离子,这与海水组分中的主要成分氯化物与硫酸盐有直接关系。与我国大陆上的降水中以 SO_4^{--} 离子与 NH_4^+ 离子占优势的情况有很大不同。

3. 由于环境背景等因素的影响,雨水中的离子浓度可以有相当大的变动范围;当东北季风期海洋地域风速较高,浪较大,空气中气溶胶粒子浓度高时,雨水中的离子浓度可以较西南季风期高一个量级。

4. 通过分析雨水样品中的离子成分,尤其是富集度因子与非海盐成分的讨论,西沙群岛东北季风期雨水中的“超量” SO_4^{--} 与 F^- ,很可能来自于东亚大陆,即在东北季风期该地雨水成分受到了东亚大陆酸性物

质远距离输送的影响。

参考文献

- (1) 吴兑等,西沙永兴岛降水的酸度及其化学组成,气象学报,47(3),381—384,1989.
- (2) A.K.Mukherjee, et al., Rainwater chemistry over sea areas during monsoon season, MAUSAM, 37(2), 173—178, 1986.
- (3) H.D.霍兰,大气和海洋化学,初汉平等译,科学出版社,156,1986.
- (4) 钟晋聚等,我国西沙群岛松散堆积物的粒度和组成的初步分析,海洋与潮沼,10(2),125—135,1979.
- (5) 沈志来等,西太平洋热带海域雨水化学组成,大气科学,特刊,328—332,1988.
- (6) 王润彪等,本底污染区域监测站降水化学的一些监测结果,气象,14(11),9—12,1988.
- (7) 全文哲等,广州地区酸雨现状的研究,中国环境科学,9(2),123—128,1989.
- (8) 黄美元等,重庆地区云水和雨水酸度及其化学组分的观测分析,大气科学,12(4),389—395,1988.
- (9) C.T.Nagamoto, et al., Chemical analyses of cloud water, precipitation and aerosol samples collected in Colorado, conference on cloud physics, American meteorological society, 95—98, 1986.
- (10) 毛节奏,吴兑等,芜湖冶炼厂大气尘的物理化学特性,大气环境,3(2),3—6,1988.
- (11) A.K.Mukherjee et al., Chemical composition of rainwater during monsoon season over Pung (Maharashtra) and its relation to meteorological factors, MAUSAM, 36(3), 267—274, 1985.
- (12) S.J.Maske, et al., Studies on chemical constituents of precipitation over India, MAUSAM, 33(2), 241—246, 1982.
- (13) Kunio Yo shizumi, et al., Characterization of atmospheric aerosols in Chi chi of the Ogasawara (Bonin) islands, Atmospheric Environment, 20(1), 151—156, 1986.

The acidity and chemical composition of showery rain over Xisha Islands in dry season

Wu Dui

(Guangdong Institut of Tropical and oceanic Meteorology)

Abstract

The paper analyzes samples of showery rain taken in November, 1988 in Yongxing Is. and Shenhong Is., Xisha Islands, when northeast monsoon was prevailing. The results suggest that pH values of the samples are between

5.90—7.45. The concentration of ions is greater than that of thunder showers of southwest summer monsoon. The concentration of chlorine and sodium ions are large, which are about 86.6% and 59.8% of the anion and cation in total, respectively. The equivalent ratio of chlorine to sulfate ion is 7.6, Contrasting with sulfate predominance in cation for the mainland of China. The enriching processes of K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , and $SO_4^{=}$ are in varying degrees. The $SO_4^{=}$ and F^- of "extraquantity" are from the continent of East Asia.
