

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20181030.002

张陶,蒲俊兵,李建鸿,等. 漓江干流水体主要离子化学变化特征及影响因素[J]. 广西科学,2018,25(5):532-543.

ZHANG T,PU J B,LI J H,et al. Chemical characteristics changes of major ion and its influence factors in the main stream of Lijiang River[J]. Guangxi Sciences,2018,25(5):532-543.

漓江干流水体主要离子化学变化特征及影响因素^{*}

Chemical Characteristics Changes of Major Ion and Its Influencing Factors in the Main Stream of Lijiang River

张陶,蒲俊兵^{**},李建鸿,吴飞红,袁道先

ZHANG Tao,PU Junbing,LI Jianhong,WU Feihong,YUAN Daoxian

(中国地质科学院岩溶地质研究所,自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室,广西桂林 541004)

(Key Laboratory of Karst Dynamics,MNR & Guangxi,Institute of Karst Geology,Chinese Academy of Geological Sciences,Guilin,Guangxi,541004,China)

摘要:【目的】为保护漓江流域水环境及揭示区域碳酸盐岩风化过程提供基础数据及科学支撑。【方法】通过收集一个水文年漓江干流典型断面的水样,并进行水化学分析来研究水体中离子化学变化特征及其控制因素。【结果】漓江两个断面水化学类型都为 Ca-HCO₃型,河水主要离子组分受到水岩作用的控制。两个断面对比来看,上游大面圩(DM)断面受到部分降雨输入的影响,而下游普益(PY)断面受到更加强烈的碳酸盐岩风化作用的影响。漓江两个断面 HCO₃⁻、Ca²⁺离子浓度表现出雨季小于旱季的现象,主要受到雨季降雨和流量增大的影响,而 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻离子浓度出现雨季大于旱季的现象,则主要受到农业活动、城市排污的影响。此外,由于人类活动的影响,漓江碳酸盐岩风化受到外源酸的影响,进而影响岩溶风化碳汇效应的评估。【结论】漓江典型断面水体优势离子(HCO₃⁻、Ca²⁺)变化特征主要受到地质条件的控制,岩溶作用强度表现出显著的空间差异性;SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻离子则受到不同人类活动的影响,表现出显著的季节变化和空间变化。

关键词:漓江 水化学 离子 碳酸盐岩风化 变化

中图分类号:X142 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2018)05-0532-12

Abstract:【Objective】To provide basic data and scientific support for protecting the water environment of the Lijiang River basin and revealing the weathering process of the regional carbonate rock. 【Methods】The characteristics of ion chemical changes and their controlling factors were studied by collecting water samples from typical sections of the Lijiang River in the hydrological year and performing hydrochemistry analysis. 【Results】The hydrochemistry types of two sections in the Lijiang River were all Ca-HCO₃ type,and the main ionic components of

the river were controlled by water - rock interaction. In comparison of the two sections, the upstream Damianxu (DM) section was affected by partial rainfall input, and the downstream Puyi (PY) section was affected by more intense weathering of carbonate rocks. The HCO₃⁻ and Ca²⁺ ion concentrations in the two sections of the Minjiang River were affected by the increase of rainfall and flow in the rainy sea-

收稿日期:2018-07-29

作者简介:张陶(1989-),男,助理研究员,主要从事岩溶环境学研究。

* 国家自然科学基金项目(41572234,41702271),中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201636),广西自然科学基金项目(2016GXNSFCA380002,2017GXNSFFA198006)和中国地质调查局地质调查项目(DD20160305-03)资助。

** 通信作者:蒲俊兵(1982-),男,副研究员,主要从事岩溶环境与全球变化研究,E-mail:junbingpu@karst.ac.cn.

son, which made the two ions in rainy season less than that in the dry season. But due to the influence of agricultural activities and urban sewage, the SO_4^{2-} 、 NO_3^- and Cl^- ions in the rainy season in the Lijiang River was larger than that in the dry season. In addition, due to the influence of human activities, weathering of carbonate rocks in the Lijiang River was affected by exogenous acids, which might in turn affect the karst weathering carbon sinks evaluation. **【Conclusion】**The variation characteristics of the dominant ions (HCO_3^- and Ca^{2+}) in the typical section of the Lijiang River are mainly controlled by the geological conditions, and the intensity of the karstification shows significant spatial differences; SO_4^{2-} 、 NO_3^- and Cl^- ions are influenced by different human activities, showing significant seasonal and spatial changes.

Key words: Lijiang River, hydrochemistry, ion, carbonate rocks weathering, variation

0 引言

【研究意义】河流作为连接陆地与海洋两大生态系统的主要通道,是全球水循环的重要组成部分。河水溶解组分与流域岩性、地貌、气候、水文、土壤、植被覆盖和人类活动等要素密切相关。因此,通过分析河流的水化学组成,可以获取关于流域内元素的地球化学行为、岩石风化、人类活动等重要信息^[1-3]。河流水化学的时空动态变化特征分析,则是了解外界环境包括自然因素和人为活动对河流影响程度、变化趋势以及变化幅度的一个重要手段^[4]。**【前人研究进展】**我国的河流水化学研究始于20世纪60年代的乐嘉祥等^[5]的研究。在这之后,关于河流化学特征的研究得到了迅速发展。陈静生等^[6-7]对黄河和长江水化学变化的研究指出黄河离子化学具有显著的空间变化特征,且主要受到沉积岩风化作用和干旱气候影响下水中溶解盐的蒸发浓缩和结晶作用的控制;长江离子化学具有显著的时空变化特征,则主要受到岩石风化作用,尤其是碳酸盐矿物的溶解作用控制。王亚平等^[8]表明长江水系的主要离子化学具有显著的空间变化特征,受到岩石风化作用的影响,且主要受到碳酸盐和蒸发岩矿物风化的贡献。韩贵琳等^[9]在岩溶区河流的研究发现是流域盆地的地理岩性控制了河水的化学组成。于奭等^[10]对珠江流域典型岩溶断面的研究表明岩溶地区河水化学特征主要受到碳酸盐岩溶解影响,同时受到人类活动不同途径的影响。孙平安等^[11]对比两条地质条件差异显著的河流发现,两条河流主要离子都表现出冬高夏低的特征,且都受到流量变化的控制,此外两条河流离子化学主要受到河流地质条件的影响。前人研究表明,河流水化学特征主要受到岩性、气候、水文特征、植被类型、地貌以及人类活动等的影响,尤其是岩性、气候的变化会使得河流水化学发生显著的时空变化特征。**【本研究切入点】**漓江流域属于亚热带季风气候,流域内表现出显著的旱雨季季节变化特征。漓江干流自北向南流,全

长217 km,因此上下游气候差异较大。另外,漓江中游地区主要分布碳酸盐岩,其上游主要为花岗岩、碎屑岩,因而漓江流域基岩地质条件复杂,造成漓江流域特征出现巨大的空间异质性和时间动态性。**【拟解决的关键问题】**选择漓江干流上地质和气候条件差别显著的典型断面,利用两个断面冬夏(旱、雨)两个季节的水化学数据分析漓江流域水化学特征的时空差异性及其主要影响因素。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

漓江是珠江流域西江水系一级支流桂江流域的中上游河段(图1),其上游大榕江发源于广西壮族自治区桂林市兴安县西北部的越城岭主峰猫儿山,全长438 km,流域面积18 790 km²,河道平均坡降0.43‰,多年平均径流深1 033 mm,多年平均径流量 1.44×10^{10} m³。漓江自北向南流,全长217 km,因此上下游气候差异较大。漓江流域属于亚热带季风气候,雨热同期,流域内降水比较丰沛,多年平均降水量达1 930.4 mm。流域降雨量年内分为明显的旱、雨季,其中雨季一般为每年的3—8月,约占全年降雨量的70%~80%,旱季为每年的11月至次年2月,其余时间为平水期。

漓江流域最发育的地层为泥盆系(D),出露面积为2 600 km²,约占流域范围的58%。其中上泥盆统融县组(D_{3r})灰岩是流域岩溶最发育的地层,分布较广,出露面积为643 km²,厚度为130~1 606 m,主要分布在桂林-葡萄-阳朔-兴坪-福利一带,同时区内还发育了少部分泥灰岩和硅质岩,主要分布在区内中南部的白沙和普益(图2)。研究所选断面中上游大面圩断面(DM)位于桂林市区北部,其上游主要分布碎屑岩和碳酸盐岩夹层,而下游普益断面(PY)则主要流经较纯的碳酸盐岩区。

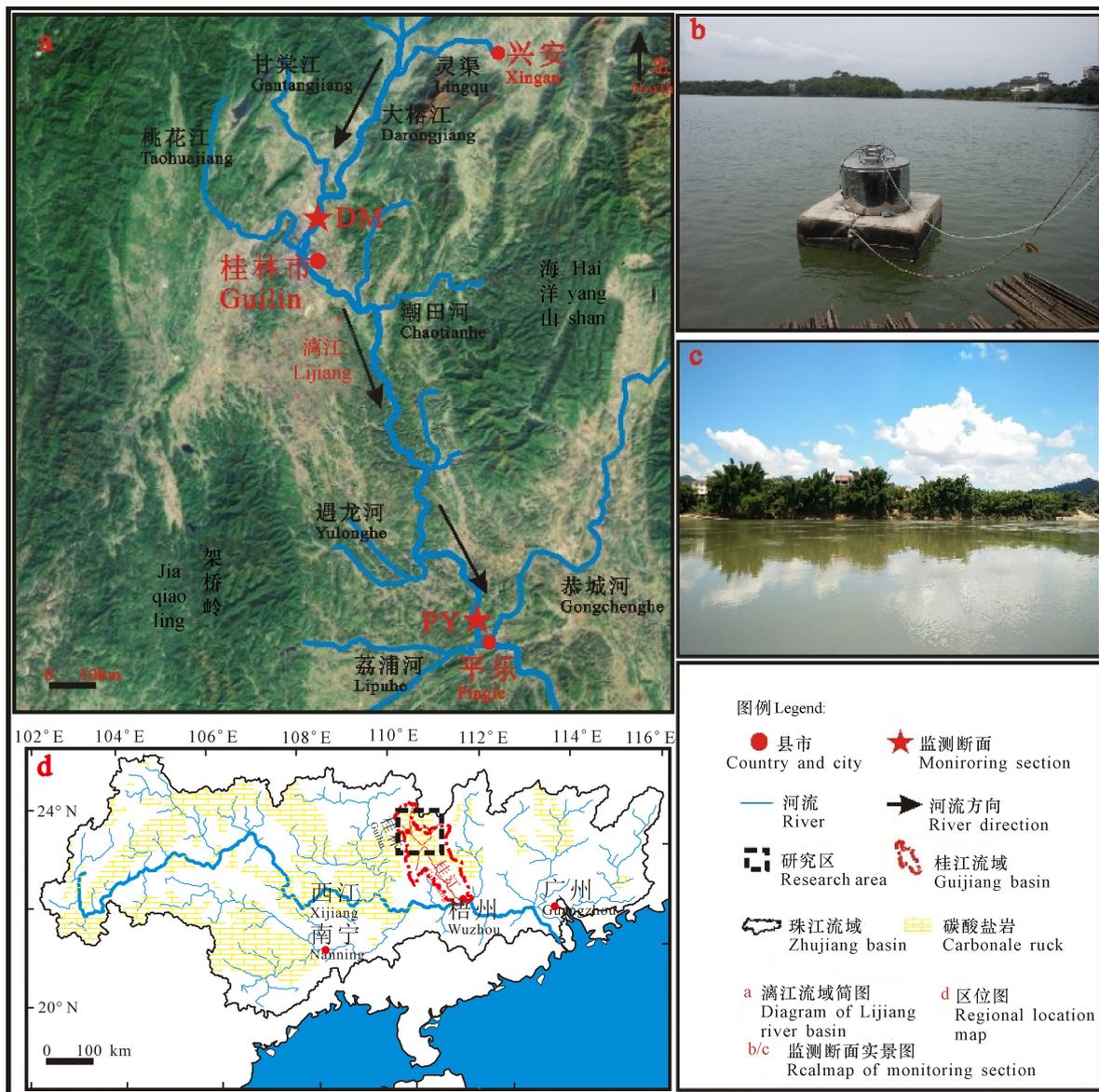


图1 研究区示意

Fig. 1 Location map of the study site

1.2 研究方法

于2016年12月到2017年11月在漓江上游大面圩断面和下游普益断面进行常规采样(图1)。现场使用YSI ProDss进行水温(T)、pH值、电导率(E_c)、溶解氧(DO)、浊度(T_b)的监测,精度分别为 0.1°C 、 0.01 个pH单位、 0.5% 、 0.1% 和 0.3 FNU。水样现场用直径 50 mm ,孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的醋酸纤维脂膜过滤。碱度在现场通过HCl滴定过滤水样进行测试,滴定剂为 0.1 mmol/L HCl,滴定终点为pH值为 4.5 。用清洁的高密度聚乙烯瓶采集水样,采集之前先用水样润洗瓶子3遍,然后再装取水样。取 600 mL 过滤水样储存于高密度聚乙烯瓶中,用于阴

离子和 NH_4^+ 离子测定。取过滤水样装于事先用 $1:1$ 体积浓度配置的 HNO_3 溶液清洗过的 50 mL 聚乙烯瓶中,用于阳离子测定,取样后立即加入浓硝酸 $2\sim 3$ 滴,调节pH值 <2 ,用于阳离子测定。所有水样采集后立即放入便捷式冰袋保存,并于 12 h 内运至室内 4°C 冷藏。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 阴离子以及 NH_4^+ 离子采用美国戴安公司ICS-900离子色谱仪分析, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 阳离子采用ICP-OES光谱仪分析(IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA),测试精度为 0.01 mg/L 。阴阳离子分析误差 $<5\%$ 。以上测试工作均在中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶地质资源环境监督检查中心完成。

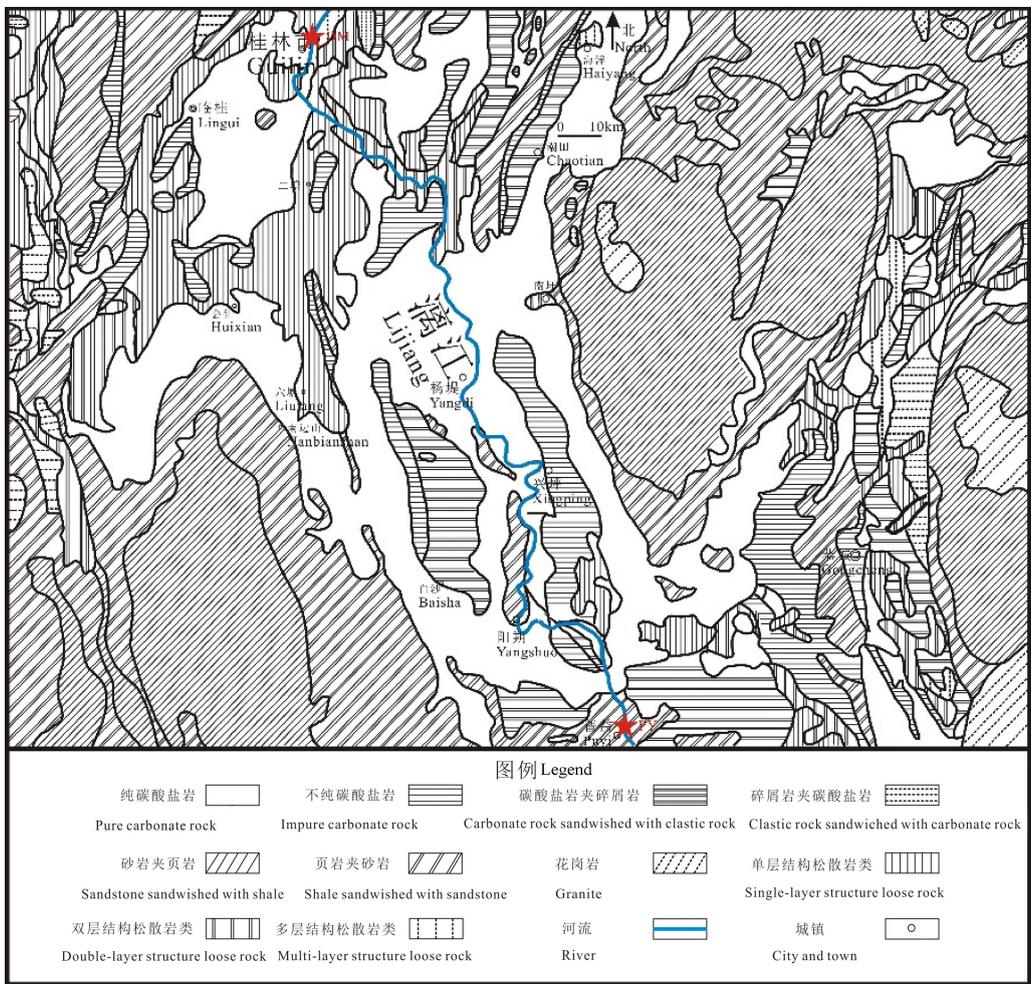


图2 研究区岩性图(改自1:20万桂林幅水文地质普查报告)

Fig. 2 Lithologic map of the study area (Modified from the 1:200 000 Guilin geological survey report)

2 结果与分析

2.1 漓江典型断面物理化学参数变化特征

DM断面旱季水温为11.9~26.8℃,平均值为16.6℃,雨季水温为12.1~25.3℃,平均值为20.4℃。PY断面旱季水温为13.1~29.9℃,平均值

为18.4℃,雨季水温为13.6~28.3℃,平均值为23.2℃(表1~2)。DM和PY断面水温都表现出雨季高于旱季(图3),主要是由于研究区属于亚热带季风气候,雨热同期,且由于两个断面都是地表河流,对气温变化响应明显,变化较大。

表1 DM断面物理化学参数

Table 1 Major physicochemical indicators at DM transect

| 日期 Date | T (°C) | pH | Ec (μs/cm) | K ⁺ (mg/L) | Na ⁺ (mg/L) | Ca ²⁺ (mg/L) | Mg ²⁺ (mg/L) | HCO ₃ ⁻ (mg/L) | Cl ⁻ (mg/L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | SO ₄ ²⁻ (mg/L) | TDS (mg/L) |
|------------|-----------|------|---------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------------|--|---|---------------|
| 2016-12-16 | 12.9 | 7.77 | 104.5 | 0.58 | 1.02 | 18.95 | 1.49 | 54.90 | 1.35 | 2.61 | 5.99 | 67.99 |
| 2017-1-15 | 12.1 | 7.84 | 100.0 | 0.72 | 1.14 | 17.68 | 1.40 | 50.30 | 0.76 | 1.72 | 3.36 | 64.80 |
| 2017-2-28 | 11.9 | 8.00 | 96.1 | 0.92 | 1.33 | 16.48 | 1.38 | 46.97 | 0.25 | 0.94 | 0.88 | 62.52 |
| 2017-3-19 | 12.1 | 7.80 | 99.7 | 0.86 | 1.31 | 17.72 | 1.39 | 46.85 | 1.50 | 6.49 | 6.96 | 64.49 |
| 2017-4-11 | 16.2 | 7.15 | 80.3 | 0.42 | 1.00 | 11.21 | 1.30 | 39.16 | 0.50 | 1.61 | 2.08 | 52.53 |
| 2017-5-14 | 22.6 | 7.58 | 110.2 | 0.91 | 1.10 | 18.39 | 1.35 | 46.48 | 1.31 | 6.41 | 6.78 | 72.00 |
| 2017-6-27 | 20.9 | 7.97 | 78.2 | 1.03 | 0.46 | 12.02 | 0.68 | 31.72 | 0.85 | 5.24 | 4.89 | 50.74 |
| 2017-7-22 | 25.1 | 7.33 | 93.4 | 1.56 | 1.01 | 15.54 | 1.06 | 46.97 | 1.02 | 4.34 | 5.59 | 60.46 |
| 2017-8-29 | 25.3 | 7.54 | 89.7 | 1.37 | 1.26 | 15.93 | 1.10 | 51.85 | 1.05 | 4.25 | 4.61 | 58.23 |
| 2017-9-20 | 26.8 | 7.58 | 88.1 | 0.73 | 1.36 | 14.29 | 1.12 | 44.77 | 1.04 | 3.61 | 4.42 | 57.26 |
| 2017-10-26 | 21.4 | 8.04 | 103.4 | 0.91 | 1.42 | 17.73 | 1.15 | 54.41 | 1.00 | 2.02 | 2.57 | 67.22 |
| 2017-11-27 | 14.3 | 8.00 | 113.3 | 1.04 | 1.86 | 18.49 | 1.47 | 55.27 | 1.90 | 4.65 | 6.60 | 73.65 |

表 2 PY 断面物理化学参数

Table 2 Major physicochemical indicators at PY transect

| 日期 Date | T (°C) | pH | Ec ($\mu\text{s}/\text{cm}$) | K ⁺ (mg/L) | Na ⁺ (mg/L) | Ca ²⁺ (mg/L) | Mg ²⁺ (mg/L) | HCO ₃ ⁻ (mg/L) | Cl ⁻ (mg/L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | SO ₄ ²⁻ (mg/L) | TDS (mg/L) |
|------------|-----------|------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------------|--|---|---------------|
| 2016-12-16 | 15.6 | 8.85 | 201.8 | 0.85 | 2.41 | 27.55 | 2.95 | 90.04 | 5.15 | 6.23 | 11.23 | 131.1 |
| 2017-1-15 | 14.4 | 8.30 | 195.8 | 1.22 | 2.40 | 25.50 | 2.53 | 91.70 | 2.81 | 3.61 | 6.58 | 126.8 |
| 2017-2-28 | 13.1 | 7.77 | 190.2 | 1.63 | 2.47 | 23.07 | 2.20 | 93.45 | 0.60 | 1.09 | 2.02 | 123.5 |
| 2017-3-19 | 13.6 | 7.92 | 218.2 | 1.82 | 3.00 | 37.71 | 3.36 | 108.58 | 3.98 | 9.78 | 13.35 | 141.8 |
| 2017-4-11 | 19.8 | 7.61 | 163.7 | 0.78 | 1.32 | 20.21 | 1.61 | 80.64 | 0.64 | 1.96 | 2.60 | 106.4 |
| 2017-5-14 | 26.0 | 8.00 | 222.5 | 1.74 | 1.80 | 40.28 | 3.11 | 111.63 | 2.26 | 7.28 | 10.23 | 145.0 |
| 2017-6-27 | 23.3 | 7.62 | 191.8 | 1.18 | 0.49 | 20.25 | 0.96 | 94.37 | 1.95 | 1.29 | 10.93 | 124.6 |
| 2017-7-22 | 28.3 | 7.58 | 195.0 | 2.10 | 1.90 | 32.50 | 2.91 | 101.99 | 2.39 | 0.58 | 9.17 | 126.8 |
| 2017-8-29 | 27.9 | 7.80 | 176.7 | 2.17 | 2.34 | 28.35 | 2.63 | 88.21 | 2.65 | 1.31 | 8.04 | 114.8 |
| 2017-9-20 | 29.9 | 8.24 | 207.0 | 0.36 | 0.94 | 38.23 | 0.59 | 96.26 | 3.82 | 7.02 | 9.66 | 134.5 |
| 2017-10-26 | 22.0 | 8.55 | 185.6 | 1.56 | 3.86 | 28.73 | 2.63 | 83.94 | 4.46 | 7.03 | 8.85 | 120.6 |
| 2017-11-27 | 15.5 | 8.24 | 229.9 | 2.81 | 4.52 | 34.72 | 4.19 | 96.99 | 5.83 | 11.71 | 20.23 | 149.4 |

DM 断面旱季 pH 值为 7.58~8.04, 平均值为 7.87, 雨季 pH 值为 7.15~7.97, 平均值为 7.56。PY 断面旱季 pH 值为 7.77~8.85, 平均值为 8.33, 雨季 pH 值为 7.58~8.00, 平均值为 7.76(图 3)。DM 和 PY 断面 pH 值都表现出雨季低于旱季, 主要是由于研究区雨热同期, 雨季土壤呼吸作用强烈, 土壤中 CO₂ 浓度高, 水-气交换活跃, 雨水经土壤层淋滤溶解了大量 CO₂ 后输入河流的缘故。此外, 研究区位于西南酸雨区重庆-贵阳-柳州一线, 多年雨水 pH 值平均值约为 4.5~5.0^[12], 因此, 雨季 pH 值较低。

电导率(Ec)反映了河流中离子的强度, 可以指示总离子组成及溶解态的无机物质组成。DM 断面旱季 Ec 为 88.1~113.3 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 平均值为 100.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 雨季 Ec 为 78.2~110.2 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 平均值为 91.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。PY 断面旱季 Ec 为 185.6~229.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 平均值为 201.7 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 雨季 Ec 为 163.7~222.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 平均值为 194.7 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。DM 和 PY 断面都表现出雨季 Ec 小于旱季, 且雨季波动范围更大, 可能主要是雨水稀释作用和河流流量增大的影响, 从图 3 可以看出, 两个断面雨季流量明显大于旱季。此外, DM 断面和 PY 断面的 Ec、Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 离子都表现出一致的季节变化, 可能主要是受到岩溶作用的影响, 而 PY 断面 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 离子都显著高于 DM 断面, 说明 PY 断面流经大规模分布的碳酸盐岩地区后受到更强烈的岩溶作用的影响, 这与两个断面地质背景一致。

DM 断面旱季总溶解固体(TDS)为 57.3~73.7 mg/L, 平均值为 65.6 mg/L, 雨季 TDS 为 50.7~72.0 mg/L, 平均值为 59.7 mg/L。PY 断面旱季 TDS 为 120.6~149.4 mg/L, 平均值为 130.0 mg/L, 雨季 TDS 为 106.4~145.0 mg/L, 平均值为

126.6 mg/L。DM 和 PY 断面 TDS 都表现出旱季大于雨季, 可能是由于旱季降雨量较少, 水岩相互作用时间更长, 使得旱季较雨季经受更强烈的化学侵蚀作用。从两个断面监测期间 TDS 的平均值来看, PY 断面(128.8 mg/L)远高于 DM 断面(62.7 mg/L), 而 DM 断面则略低于世界河流 TDS 的平均值, 表明 PY 断面比 DM 断面更强烈的化学侵蚀作用^[13-14]。

2.2 漓江典型断面主要离子组成变化特征

河流阴、阳离子三角图反映了河水的主要组成变化。DM 和 PY 断面均以 Ca²⁺、HCO₃⁻ 离子为主, 在阳离子中, DM 和 PY 断面 Ca²⁺ 离子所占比重最高, 分别为 80.5%~86.0% 和 75.1%~95.3%, 平均值分别为 82.8% 和 82.7%。Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 一般都在 20% 以下。在阴离子中, DM 和 PY 断面 HCO₃⁻ 离子所占比重最高, 分别为 74.3%~95.8% 和 72.0%~96.2%, 平均值分别为 83.9% 和 85.2%。Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 一般都在 20% 以下(图 4)。说明漓江典型断面水化学类型为 Ca-HCO₃ 型, 而这两种离子的浓度与岩溶作用强度有着密切联系, 显示了碳酸盐岩溶蚀-沉淀过程对漓江典型断面水化学特征的控制作用。

K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 是地下水中分布最广泛、含量最高的 8 种离子, 在很大程度上决定了地下水水化学特征。通常岩溶水中 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 离子主要来源于岩溶作用, 形成岩溶水体的优势离子^[15], 由图 3 可知 DM 和 PY 断面的 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 离子都表现出雨季浓度偏小但波动较大, 尤其在雨季出现极低值, 可能主要受到大气降水的稀释作用和河流流量增大的影响, 旱季浓度偏大但相对平稳, 可能是由于旱季河流流量较小且稳定, 同时长时间水岩作用的地下水补给

河流,使得旱季离子浓度偏高。DM 和 PY 断面的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子之间存在较好的正相关关系

(表 3~4),显示出两者的同源性即来源于岩溶作用。

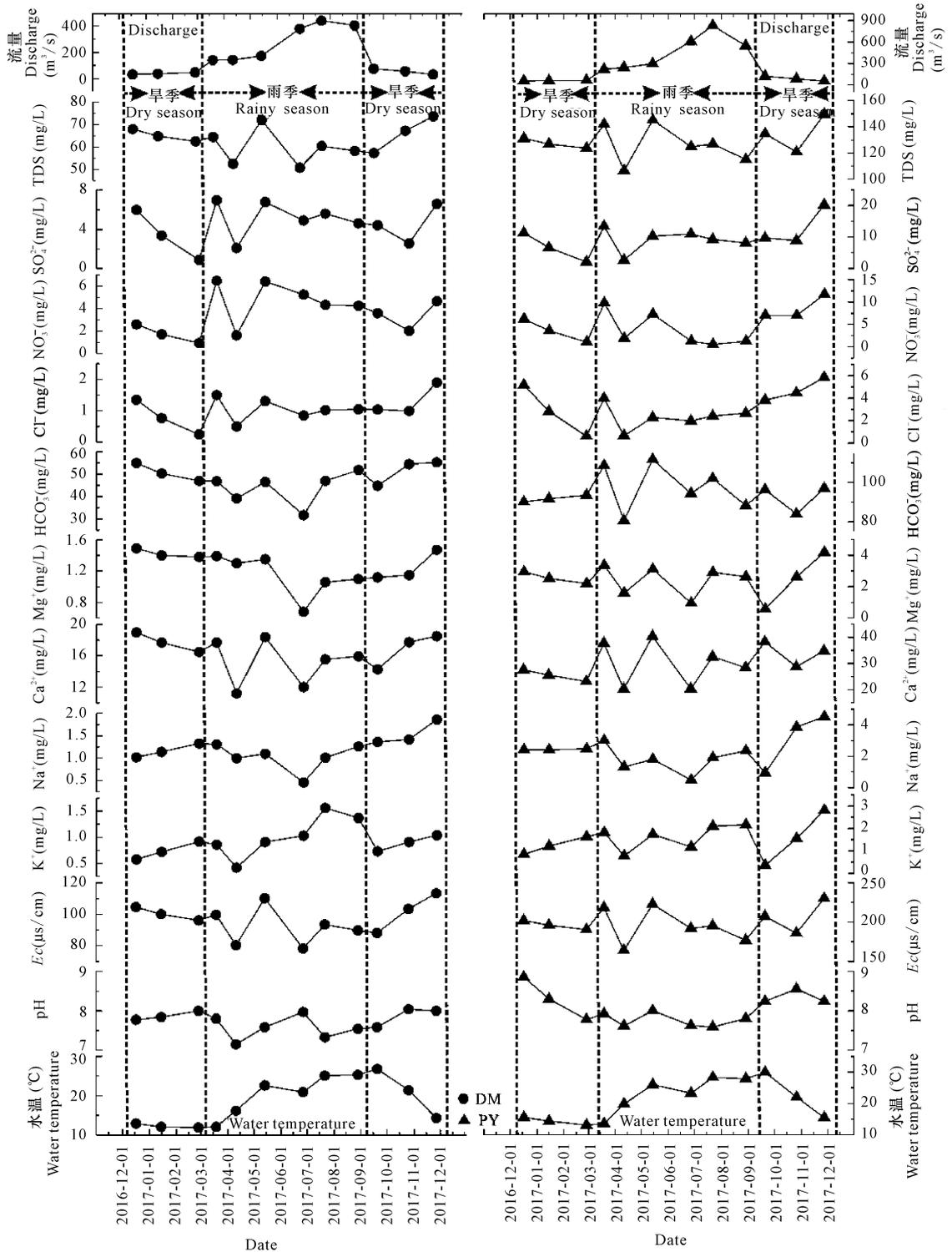


图 3 DM 和 PY 断面物理化学参数和离子月动态变化

Fig. 3 Monthly dynamics of physicochemical parameters and ions at DM and PY transects

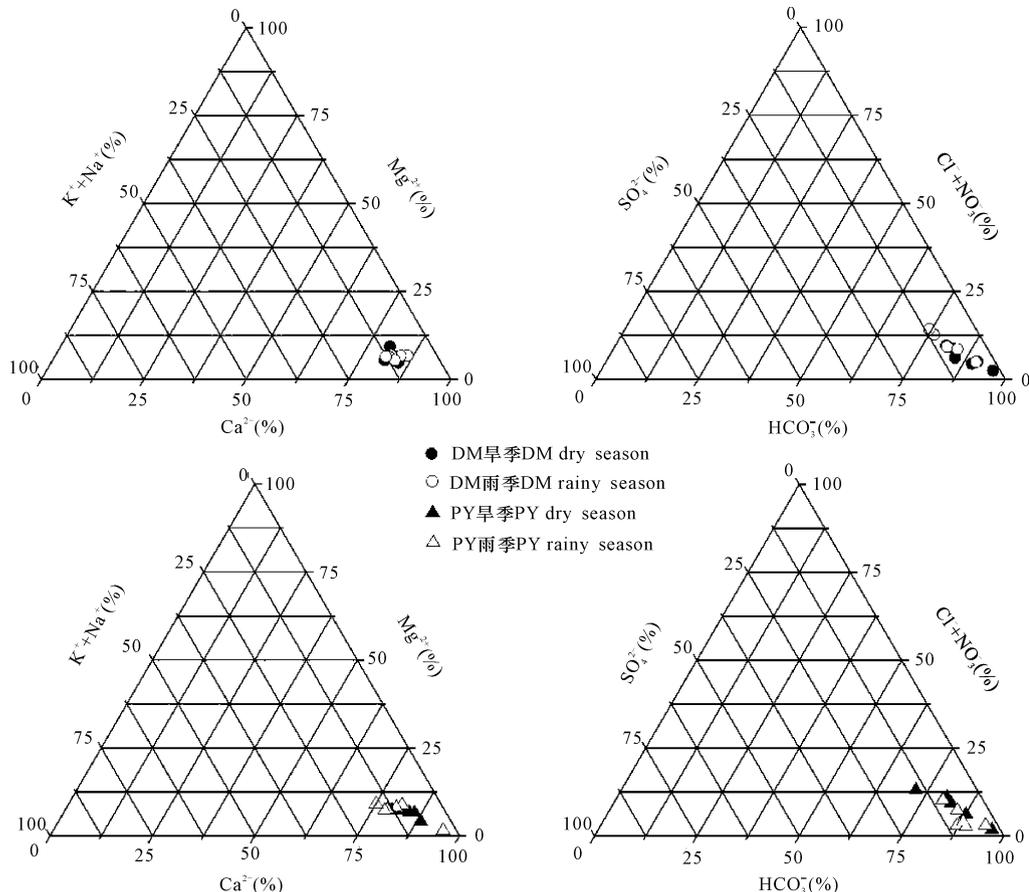


图 4 DM 和 PY 断面阴阳离子三角图

Fig. 4 Triangular diagrams of the anions and cations at DM and PY transects

表 3 DM 断面阴阳离子相关关系矩阵

Table 3 Correlation matrix for anions and cations at DM transect

| 项目 Item | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|-------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| K ⁺ | 1.00 | | | | | | | |
| Na ⁺ | 0.03 | 1.00 | | | | | | |
| Ca ²⁺ | 0.09 | 0.56 | 1.00 | | | | | |
| Mg ²⁺ | -0.43 | 0.61 * | 0.66 * | 1.00 | | | | |
| HCO ₃ ⁻ | 0.10 | 0.73 ** | 0.84 ** | 0.65 * | 1.00 | | | |
| Cl ⁻ | 0.17 | 0.43 | 0.56 | 0.27 | 0.46 | 1.00 | | |
| NO ₃ ⁻ | 0.40 | -0.08 | 0.13 | -0.22 | -0.18 | 0.67 * | 1.00 | |
| SO ₄ ²⁻ | 0.27 | 0.45 | 0.39 | 0.08 | 0.15 | 0.88 ** | 0.86 ** | 1.00 |

注: * 在 0.05 水平上显著相关, ** 在 0.01 水平上显著相关

Note: * indicates a significant correlation at 0.05 level, ** indicates a significant correlation at 0.01 level

表 4 PY 断面阴阳离子相关关系矩阵

Table 4 Correlation matrix for anions and cations at PY transect

| 项目 Item | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|-------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| K ⁺ | 1.00 | | | | | | | |
| Na ⁺ | 0.66 * | 1.00 | | | | | | |
| Ca ²⁺ | 0.27 | 0.25 | 1.00 | | | | | |
| Mg ²⁺ | 0.78 ** | 0.81 ** | 0.39 | 1.00 | | | | |
| HCO ₃ ⁻ | 0.33 | -0.02 | 0.74 ** | 0.34 | 1.00 | | | |
| Cl ⁻ | 0.22 | 0.62 * | 0.50 | 0.49 | 0.11 | 1.00 | | |
| NO ₃ ⁻ | 0.21 | 0.59 * | 0.69 * | 0.50 | 0.37 | 0.79 ** | 1.00 | |
| SO ₄ ²⁻ | 0.48 | 0.46 | 0.57 | 0.53 | 0.44 | 0.82 ** | 0.75 ** | 1.00 |

注: * 在 0.05 水平上显著相关, ** 在 0.01 水平上显著相关

Note: * indicates a significant correlation at 0.05 level, ** indicates a significant correlation at 0.01 level

Cl 是保守元素,在地表水循环中也相对稳定,一般认为 Cl 主要来自海洋粒子,但也会受到人类活动的影响。海水中 Cl^-/Na^+ 值为 1.17,如果受到大气降水影响则 Cl^-/Na^+ 值应该接近此值,而如果受到其他来源如人类活动影响则应该大于此值^[16]。DM 断面 Cl^- 与 Na^+ 离子并没有表现出相关性,且 Cl^-/Na^+ 平均值为 0.93(表 3),要远小于大气降水和人为活动来源的比值,说明 DM 断面受到其它来源的 Na^+ 离子的干扰,DM 断面上游为大溶江流域,广泛分布硅酸盐岩,其风化过程中产生 Na^+ 离子,而不产生 Cl^- ,因而,DM 断面受到上游硅酸盐岩风化的影响,应该是此部分 Na^+ 离子的主要来源^[11],从而影响了大气降水和人为活动来源的比值。此外,DM 断面 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 相互之间都表现出正相关关系,表明可能具有较为一致的来源,可能主要受到人为活动的影响。PY 断面虽然 Cl^- 与 Na^+ 离子表现出一定的相关性,但是 Cl^-/Na^+ 平均值高达 1.62,说明有其它来源贡献了过量的 Cl^- 离子。PY 断面 K^+ 与 Na^+ 离子、 Na^+ 与 Cl^- 、 NO_3^- 离子以及 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 相互之间都表现出正相关关系,表明可能具有较为一致的来源,主要可能受到人为活动的影响。

2.3 漓江典型断面离子的来源特征

影响水体中溶质组成变化的主要因素是物质来源,但其物质来源常受自然条件(如岩性、土壤、大气沉降等)和人类活动(如工业、农业、城市等)的双重影响。Gibbs 模型图是一种半对数坐标图,其纵坐标为对数坐标,代表水体的 TDS,横坐标为普通坐标,表示水体的部分阴离子的比值 $c(Cl^-)/c(Cl^- + HCO_3^-)$ 和部分阳离子的比值 $c(Na^+)/c(Na^+ + Ca^{2+})$,可以简单明了地显示自然水体中各种离子的起源机制(大气降水、水岩作用及蒸发浓缩效应)及其变化趋势过程。在 Gibbs 图中,中间部位表示水体水化学特征主要受到水岩相互作用控制;右上角表示主要受到蒸发结晶作用控制;右下角表示主要受到降雨作用控制^[17]。从图 5 中可以看出 PY 断面旱季和雨季河流水文地球化学特征变化不大,且都受到水岩相互作用的控制,大气降水的溶质输入较弱。DM 断面旱雨季河流水文地球化学特征几乎没有变化,也都受到水岩相互作用的控制,但是相对于 PY 断面,DM 断面明显也受到部分降雨作用的影响。

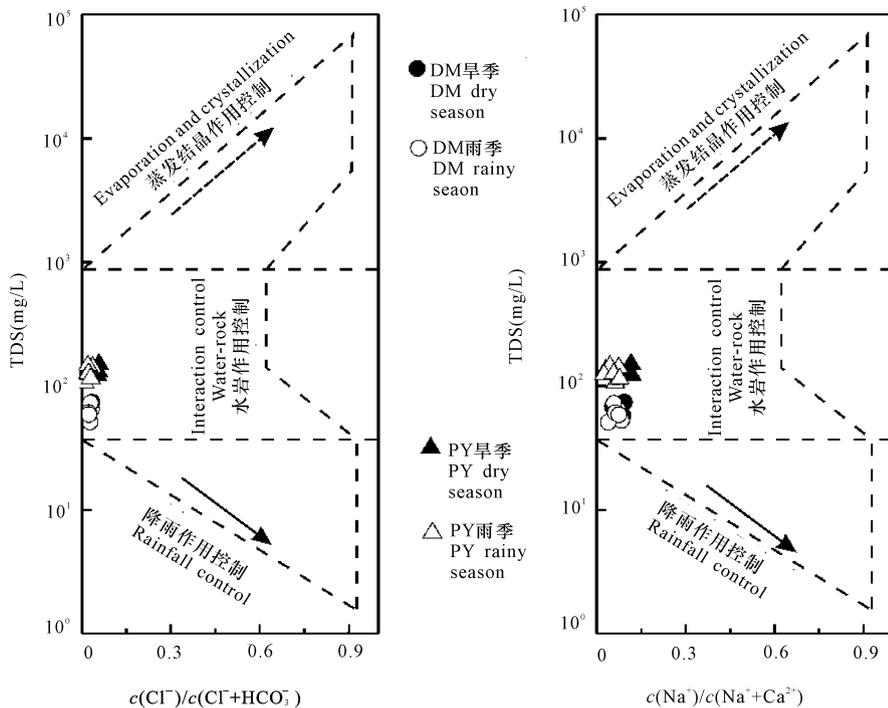


图 5 DM 和 PY 断面 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs plot of river water at DM and PY transects

Gaillardet 等^[1]根据单一岩性小流域的水化学特征,描述了 3 大岩类端元,并对全球 60 条大河进行了分析。本研究基于此作出 DM 和 PY 断面 Ca^{2+}/Na^+ 与 HCO_3^-/Na^+ 、 Ca^{2+}/Na^+ 与 Mg^{2+}/Na^+ 关系

图(图 6)。两个断面 Ca^{2+}/Na^+ 、 Mg^{2+}/Na^+ 、 HCO_3^-/Na^+ 的值都比较高,基本都位于图的右上角,说明两个断面河水离子主要来源于碳酸盐岩风化,而受硅酸盐岩影响较小。

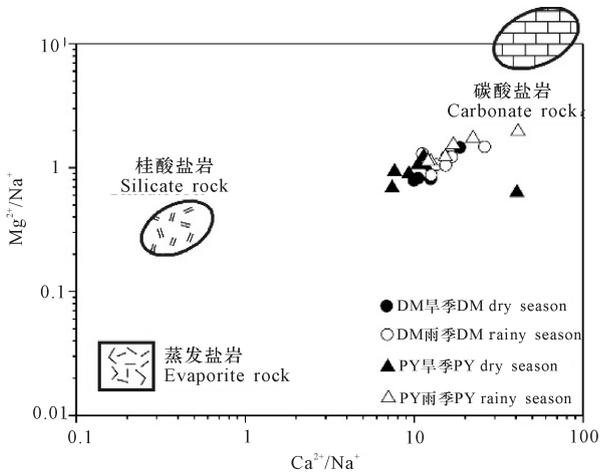
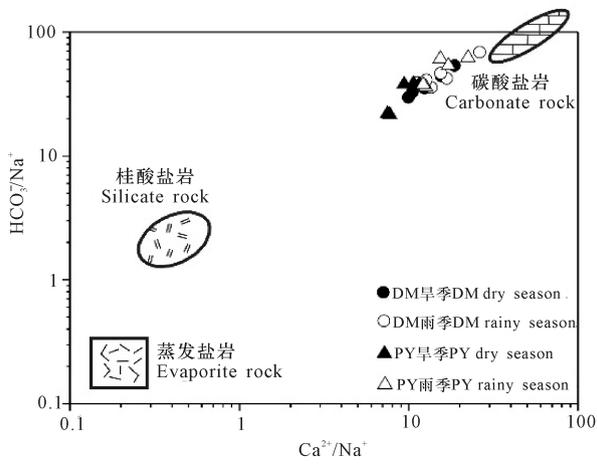
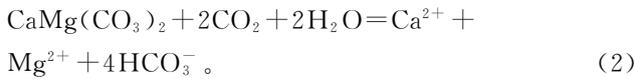
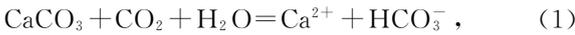


图6 DM和PY断面Ca²⁺/Na⁺与HCO₃⁻/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺与Mg²⁺/Na⁺关系

Fig. 6 Relationship of Ca²⁺/Na⁺ and HCO₃⁻/Na⁺, Ca²⁺/Na⁺ and Mg²⁺/Na⁺ for river water at DM and PY transects

根据岩溶作用方程:



当纯方解石溶解平衡时,水体中的Mg²⁺/Ca²⁺为0;当纯白云岩溶解平衡时,水体中的Mg²⁺/Ca²⁺为1;当水体中方解石和白云岩溶解平衡时,Mg²⁺/Ca²⁺为0.5,水体中Mg²⁺/Ca²⁺值的变化主要受到地层中方解石和白云岩的比例控制^[16],因此根据Mg²⁺/Ca²⁺值的变化可以来判断方解石和白云岩对地下水化学的贡献。从图7可以看出,DM和PY断面两个季节溶质组分都主要来源于方解石的溶解,表明方解石溶解-沉淀过程对两个断面河水水化学特征的控制作用。

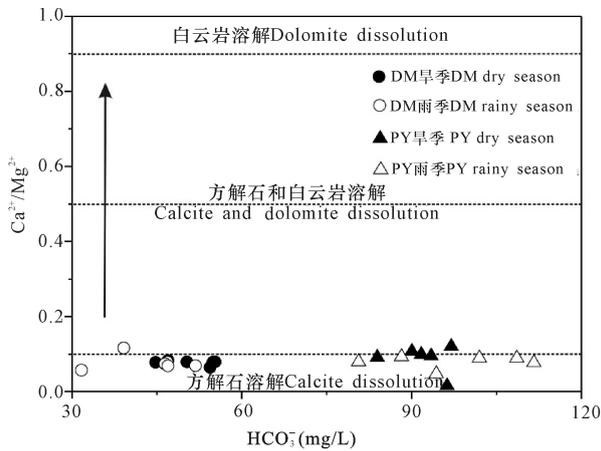
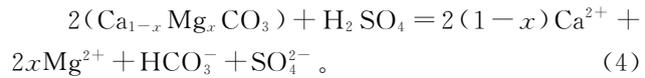
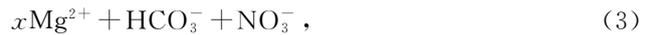


图7 DM和PY断面Mg²⁺/Ca²⁺和HCO₃⁻关系

Fig. 7 Relationship between Mg²⁺/Ca²⁺ and HCO₃⁻ at DM and PY transects

此外,根据上述岩溶作用方程,(Ca²⁺+Mg²⁺)与HCO₃⁻的摩尔比为0.5,而从下列公式:



可知,硫酸和硝酸参与对碳酸盐溶解的影响中,(Ca²⁺+Mg²⁺)与HCO₃⁻的摩尔比都为1,DM和PY断面两个季节的(Ca²⁺+Mg²⁺)与HCO₃⁻的摩尔比在监测期间绝大部分落在0.5~1,说明有外源酸参与了碳酸盐岩的溶解,从而带来了额外的Ca²⁺、Mg²⁺离子,在两个断面(Ca²⁺+Mg²⁺)与HCO₃⁻的摩尔比值上加上SO₄²⁻和NO₃⁻后,两个断面(Ca²⁺+Mg²⁺)与(HCO₃⁻+SO₄²⁻)的摩尔比更接近0.5(图8),表明硫酸参与了碳酸盐岩的风化,带来了额外的Ca²⁺、Mg²⁺离子。DM断面旱季(Ca²⁺+Mg²⁺)与HCO₃⁻的摩尔比在0.55~0.61,平均值为0.58;雨季在0.52~0.68,平均值为0.59。PY断面旱季在0.44~0.66,平均值为0.56,雨季在0.35~0.62,平均值为0.52。以上结果表明,DM断面硫酸和硝酸溶蚀对河水HCO₃⁻的贡献率在旱季为16%,雨季为19%,PY断面该贡献率旱季为12%,雨季为5%。外源酸参与碳酸盐岩风化减少岩溶风化碳汇已有较多报道^[18-20],毫无疑问,DM和PY断面由于外源酸的输入将会导致岩溶风化碳汇通量减少。

在所有的水样中,Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等阴离子的检出率为100%。河流中的NO₃⁻主要来源于大气降水、土壤层中有机氮的转化和人类活动(包括施肥、排污等)^[21-22]。从空间变化上,下游PY断面NO₃⁻离子浓度明显大于上游DM断面,两个断面都是人类活动密集区域,旅游排污、农业活动密集,可能受到人为活动的影响。而两个断面NO₃⁻离子浓度都表现出雨

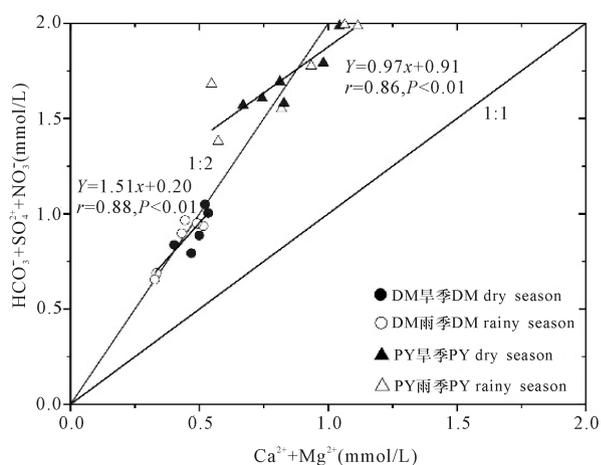
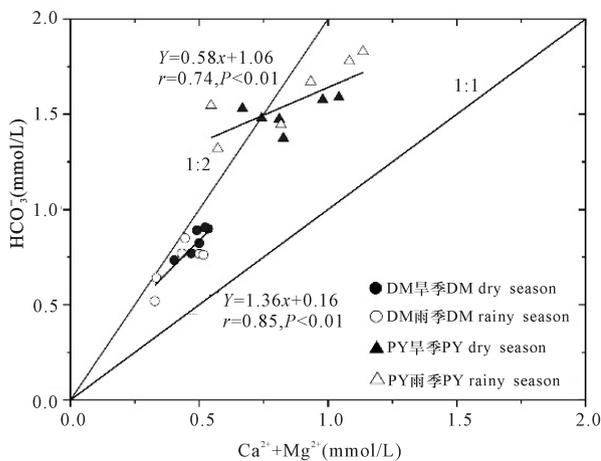


图 8 DM 和 PY 断面($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)和 HCO_3^- 、($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)和($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$)关系

Fig. 8 Relationship between ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and HCO_3^- , ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and ($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) at DM and PY transects

季大于旱季,可能是由于雨季是研究区施肥旺季,同时雨季气温较高,土壤和地下水中的微生物活动活跃,硝化作用进行快速从而加速了土壤氮的转化和运移,最后随着降雨进入河流中,造成河流中雨季 NO_3^- 较高^[23-24]。河水中的 SO_4^{2-} 多来自于硫化矿物的溶解、工矿业活动和大气沉降。在岩溶地下河系统中, Ca^{2+} 的来源主要是碳酸盐岩的溶解,较为单一,即使存在石膏等矿物的溶解,其阴离子也会相应的出现同步变化,因此可以用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 的相互变化关系来指示河流溶质的来源特征^[25]。DM 和 PY 断面两个季节趋向两个方向的变化(图 9):一个是 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 的比值低而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 的比值高,可能是受到工矿业活动对河流的影响;另一个是 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 的比值高而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 的比值低,可能是受到农业活动或城市污水排放的影响。两个方向的对比发现,DM 和 PY 断面在两个季节大部分时间的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 比值都分布在比值低的区域,只有 PY 断面(主要是雨季)部分分布在了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 比值高的区域,说明漓江典型断面主要受到农业活动和城市污水排放的影响,下游 PY 断面则在雨季受到部分工矿业的影响,这也与野外调查情况吻合。漓江流域主要分布在岩溶洼地,谷地以及峰林峰丛平原上,是主要的农业分布区和城镇聚集区,并且旅游业发达,因此一切的土地利用方式的改变以及污水排放都会引起河流溶质组分的改变,并且极易造成污染。

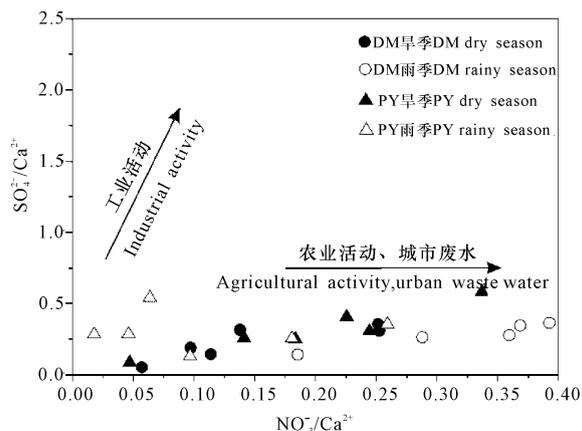


图 9 DM 和 PY 断面 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 关系

Fig. 9 Relationship between $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ at DM and PY transects

综上所述,虽然 DM 和 PY 断面水化学特征在监测期间受到水岩相互作用、人类活动以及降雨-流量稀释作用的影响,但 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 仍分别在两个断面旱、雨季阴、阳离子中占绝对优势,说明在监测期间河流主要还是受到水岩相互作用即方解石溶解-沉淀的影响。影响方解石溶解-沉淀最关键的因素就是水中 CO_2 浓度的变化,且通过影响河水中 pH 值和 pCO_2 来控制河流水化学的变化。从图 10 中可以看出两个断面 pH 值和 pCO_2 显示出很好的负相关性,说明两者的变化受到一个共同的因素即水体中 CO_2 浓度的控制,进而驱动岩溶作用的进行。

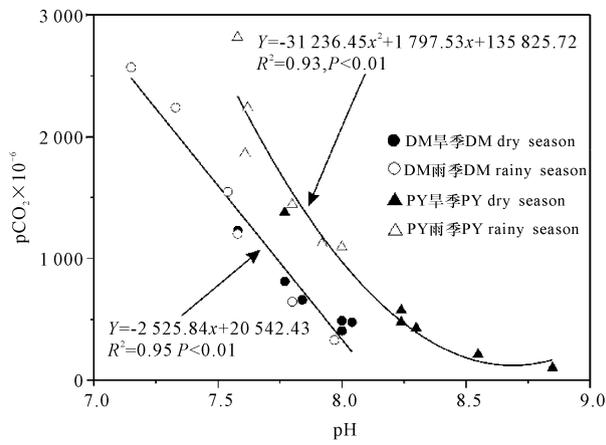


图 10 DM 和 PY 断面 pH 与 $p\text{CO}_2$ 关系

Fig. 10 Relationship between pH and $p\text{CO}_2$ at DM and PY transects

3 结论

漓江河水主要组分受到水岩作用的控制,上游 DM 断面主要流经碎屑岩和碳酸盐岩夹层,下游 PY 断面主要流经裸露的碳酸盐岩,但是两个断面主要化学类型都为 Ca-HCO_3 型,这两种离子的浓度与岩溶作用强度有着密切联系,显示了碳酸盐岩溶蚀-沉淀过程对漓江典型断面水化学特征的控制作用,上游 DM 断面还受到部分降雨输入的影响, PY 断面则受到更强烈的岩溶作用的影响。

虽然碳酸盐岩风化(主要石灰岩)控制了漓江河水的主要离子组分,硅酸盐风化对河水离子组分影响较小,但是从 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 HCO_3^- 的摩尔比的变化可知,漓江碳酸盐岩风化受到外源酸的影响,进而可能影响岩溶风化碳汇。漓江河水由于受到雨季降雨和流量增大的影响,使得两个断面主要离子 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 的离子浓度都出现雨季小于旱季的情况。另外从 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 比值图可知,漓江河水主要受到农业活动、城市排污的影响,而 PY 断面受到部分工矿业的影响,尤其是在雨季,且由于降雨的影响,使得漓江 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 离子出现雨季大于旱季的情况。

虽然漓江河水水化学特征受到水岩相互作用、人类活动以及降雨-流量稀释作用的共同影响,但 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 还是河流的优势离子,且受到水中 CO_2 浓度变化的影响,其通过影响河水中 pH 值和 $p\text{CO}_2$,进而控制了河流水化学的变化。

参考文献:

[1] GAILLARDET J, DUPRÉ B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced

from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1/2/3/4): 3-30.

[2] HAN G, LIU C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1/2): 1-21.

[3] WU W. Hydrochemistry of inland rivers in the north Tibetan Plateau: Constraints and weathering rate estimation[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 468-482.

[4] 蒲俊兵. 重庆市地下河发育、分布的控制机制及水文地球化学区域特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.

PU J B. Research on the controlling factors of formation and distribution of subterranean karst streams and its hydrogeochemistry regional, Chongqing, China [D]. Chongqing: Southwest University, 2011.

[5] 乐嘉祥, 王德春. 中国河流水化学特征[J]. *地理学报*, 1963(1): 1-13.

LE J X, WANG D C. The river water chemistry characteristics in China[J]. *Acta Geographica Sinica*, 1963(1): 1-13.

[6] 陈静生, 王飞越, 何大伟. 黄河水质地球化学[J]. *地学前缘*, 2006, 13(1): 58-73.

CHEN J S, WANG F Y, HE D W. Geochemistry of water quality of the Yellow River basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 58-73.

[7] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水质地球化学[J]. *地学前缘*, 2006, 13(1): 74-85.

CHEN J S, WANG F Y, XIA X H. Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 74-85.

[8] 王亚平, 王岚, 许春雪, 等. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J]. *地质通报*, 2010, 29(2/3): 446-456.

WANG Y P, WANG L, XU C X, et al. Hydro-geochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(2/3): 446-456.

[9] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. *地球科学进展*, 2005(4): 394-406.

HAN G L, LIU C Q. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou Province, China: Constraint on crustal weathering in karst terrain[J]. *Advances in Earth Science*, 2005(4): 394-406.

[10] 于爽, 孙平安, 杜文越, 等. 人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 72-79.

YU S, SUN P A, DU W Y, et al. Effect of hydrochem-

- istry characteristics under impact of human activity: A case study in the upper reaches of the Xijiang River basin[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 72-79.
- [11] 孙平安, 于爽, 莫付珍, 等. 不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例[J]. *环境科学*, 2016, 37(1): 123-131.
SUN P A, YU S, MO F Z, et al. Hydrochemical characteristics and influencing factors in different geological background: A case study in Darongjiang and Lingqu basin, Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2016, 36(1): 123-131.
- [12] 汤洁, 徐晓斌, 巴金, 等. 1992—2006年中国降水酸度的变化趋势[J]. *科学通报*, 2010, 55(8): 705-712.
TANG J, XU X B, BA J, et al. The change trend of precipitation acidity in China during 1992—2006 [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(8): 705-712.
- [13] MEYBECK M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads[J]. *American Journal of Science*, 1987, 287(5): 401-428.
- [14] GAO Q, TAO Z, HUANG X, et al. Chemical weathering and CO₂ consumption in the Xijiang River basin, South China[J]. *Geomorphology*, 2009, 106(3/4): 324-332.
- [15] WHITE W B. *Geomorphology and hydrology of karst terrains*[M]. England: Osgord University Press, 1988: 464.
- [16] MA R, WANG Y, SUN Z, et al. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(5): 884-897.
- [17] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [18] PERRIN A S, PROBST A, PROBST J L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(13): 3105-3123.
- [19] JIANG Y, HU Y, SCHIRMER M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, 478: 157-168.
- [20] ZHANG T, PU J, LI J, et al. Stable isotope and aquatic geochemistry of a typical subtropical karst subterranean stream in southwest China [J]. *Carbonates and Evaporites*, 2017, 32(3): 415-430.
- [21] EDMUNDS W, SHAND P. *Natural groundwater quality*[M]. John Wiley & Sons, UK: Blackwell Publishing, 2008: 1-21.
- [22] 沈照理, 朱宛华, 钟佐案. *水文地球化学基础*[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 189.
SHEN Z L, ZHU W H, ZHONG Z A. *Hydrogeochemical basis* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999: 189.
- [23] VITÒRIA L, SOLER A, CANALS À, et al. Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: Example of Osona (NE Spain)[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(12): 3597-3611.
- [24] 申宏岗, 曹建华, 潘根兴. 岩溶生态系统中土壤微生物量氮含量及其变化规律[J]. *生态环境*, 2007, 16(6): 1728-1732.
SHEN H G, CAO J H, PAN G X. Contents of soil microbial biomass nitrogen and its change in karst ecosystem[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(6): 1728-1732.
- [25] 蒲俊兵, 袁道先, 蒋勇军, 等. 重庆岩溶地下水水文地球化学特征及环境意义[J]. *水科学进展*, 2010, 21(5): 628-636.
PU J B, YUAN D X, JIANG Y J, et al. Hydrogeochemistry and environmental meaning of Chongqing subterranean karst streams in China[J]. *Advances in Water Science*, 2010, 21(5): 628-636.

(责任编辑: 陆 雁)