

马 阔,吴起鑫,韩贵琳,等. 南、北盘江流域枯水期水化学特征及离子来源分析[J]. 中国岩溶,2018,37(2):192-202.

DOI:10.11932/karst20180205

南、北盘江流域枯水期水化学特征及离子来源分析

马 阔¹,吴起鑫^{2,3},韩贵琳¹,董爱国¹

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083;

2. 国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室,贵阳 550025;

3. 贵州大学资源与环境工程学院,贵阳 550025)

摘 要:为进一步了解珠江上游南、北盘江流域水化学现状,对其枯水期 36 个河水样品进行水化学特征分析,结果表明:枯水期河水 pH 值在 7.85~8.75 之间,呈弱碱性,TDS 均值为 358 mg·L⁻¹。河水中阴离子组成以 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 为主,当量浓度占比均值达到 65%与 26%,阳离子中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 是绝对的优势离子,当量浓度占比均值分别为 65%和 24%。与丰水期相关研究对比分析发现 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻、Cl⁻ 的枯水期浓度普遍高于丰水期,K⁺、NO₃⁻ 丰、枯水期浓度变化不大。Piper 图、岩性端元分析以及离子浓度比值分析表明,研究区水化学主要受碳酸和硫酸共同参与下的碳酸盐岩风化控制。南、北盘江流域都受到农业施用的钾肥和氮肥的影响,此外,北盘江主要受到煤炭开采以及燃煤工业的影响,南盘江主要受到源头及上游河段化工企业废水和沿途市县的生活废水的影响。与前人数据对比发现,15 年间人为活动对流域水化学的影响加剧。

关键词:南北盘江;水化学;离子来源;人为活动;岩石风化

中图分类号:X143

文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2018)02-0192-11

0 引 言

河流是全球生物地球化学循环的关键环节,它不仅是海洋—陆地物质循环的重要场所,也是陆地侵蚀物质进入海洋的重要通道。对河流水化学特征的研究有助于反演其溶质的来源、认识流域的生物地球化学环境以及人为活动对水环境和气候的影响^[1-3]。

自上世纪中叶以来,国外学者先后探讨了如亚马逊河、恒河—雅鲁藏布江、马更些河、勒拿河、塞纳河等世界著名大河的水化学控制因素^[4-8]。我国学者对于国内大型流域长江^[9-10]和黄河^[11-14]进行的长期研究发现,长江流域主离子成分组成主要受碳酸盐岩风化溶解控制,黄河主要受蒸发盐岩和碳酸盐岩溶解控制。邬建中^[15]最早开始单独对珠江的研究,他选取了 1985—1986 年间西江、北江、东江和三角洲共

计 40 个采样断面,得到河水硬度、矿化度、主要离子和酸度的分布特征,但尚未对珠江水化学特征的成因进行分析。陈静生等^[16]以及张利田^[17]分析了岩石风化对珠江不同河段的控制作用及大气降水的影响。之后多位学者对珠江干流西江开展了研究,王兵等^[18]对西江中、下游及支流郁江水样进行水化学及锶同位素分析,认为西江河水主要受碳酸盐岩风化作用控制,而郁江主要受碎屑岩风化作用控制;Yu 等^[19]以西江主要支流桂江、赵彦龙等^[20]以西江干流下游(梧州—肇庆段)、文泽伟等^[21]以西江中、下游段及其主要支流龙江—柳江为研究对象,分别探究了珠江中、下游河段的水化学特征、控制因素和人为活动影响,也有学者对西江上游段南、北盘江流域进行了研究,如 Xu 等^[22]对其丰水期的研究认为碳酸盐岩风化控制了流域内水化学特征,北盘江水体中高浓度的

基金项目:国家自然科学基金(41325010,41661144029);国家重大基础项目(2013CB956703)

第一作者简介:马阔(1993—),男,硕士研究生,主要研究方向为水文地球化学。E-mail:2350429342@qq.com。

通信作者:吴起鑫(1984—),男,副教授,主要研究方向为水环境地球化学。E-mail:wuqixin03@163.com。

收稿日期:2017-07-28

SO_4^{2-} 主要源于煤矿开采过程中硫化物的氧化以及燃煤的工业活动,吴起鑫等^[23]更为详细地分析了其丰水期不同人为活动类型对南盘江、北盘江水化学特征的影响,但目前尚未有对这一流域枯水期的相关研究。

南、北盘江是珠江的上游,地处我国云贵高原地区,地形坡度大,表生地球化学作用强烈,属于典型的喀斯特生态环境脆弱区,生态承载力低,耕作方法落后,加之人类对土地资源不合理的开发利用,造成严重的水土流失,制约着地区经济的发展,同时源头水体直接影响着珠江流域沿岸多个省份的生态环境。随着城镇化进程的加快,珠江流域不同河段水体均受到不同程度的污染,水资源需求和水质恶化矛盾日益突出^[24-26]。

因此,本文在南、北盘江丰水期研究^[23]的基础上,补充对该流域枯水期的主量元素的研究,辨析水体离子来源及时空变化,分析岩性、水岩作用及人类活动对流域水质的影响,以期进一步为南、北盘江地区的水资源管理利用与生态保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

南、北盘江流域位于珠江干流——西江的上游,处在云贵高原与广西丘陵的过渡地带,其源头海拔达 2 200 m,由西北向东南地势变缓,流经滇、黔、桂三省,流域总面积 5.69 万 km^2 。南盘江发源于云南省曲靖市沾益县马雄山东麓,为珠江正源,河段长 914 km,平均海拔达 1 750 m,北、西、南三面分别与乌蒙山、哀牢山和六韶山相邻,只留东面出口汇入北盘江,沿途主要支流有曲江、泸江、甸溪河、清水江、黄泥河及马别河,其中黄泥河和马别河流量最大,是南盘江在曲靖市境内的主要汇水区^[27]。北盘江发源于马雄山西北麓,是西江上游左岸最大的支流,河长 444 km,贵州省境内 327 km,总流域面积 2.66 万 km^2 。

南、北盘江流域内 70% 地区出露有二叠、三叠、石炭、泥盆系的碳酸盐岩地层,且北盘江中上游含煤岩组分布广泛,其余地区出露二叠系玄武岩及侏罗系砂岩^[28],属于我国典型的喀斯特地区,二叠系石灰岩及三叠系白云岩为主要含水岩层。流域内气候为亚热带湿润性季风季候,年平均气温 12.65~21.25 $^{\circ}\text{C}$,年均降水量 930.38~1 281.12 mm^[29]。西江干流高要水文站多年平均年径流量 2 173 亿 m^3 (中国河流泥沙公报),南盘江河段多年平均年径流量仅为 164 亿 m^3 ^[27]。流域内降水量和径流量年内分布不均,主

要集中在丰水期 4—9 月,占全年总量的 80% 左右,但由于降水优先补给地下水,所以二者变化趋势并不一定具有相关性。

流域内森林覆被率低,地形切割度大,受地形限制,坡地农业为主要的农业耕作方式,加之岩溶发育,落水洞局部集中分布,坡地和裸露岩溶区的地面保水能力差,水土流失严重^[30],土壤侵蚀和石漠化是该流域内最典型的土壤退化类型;此外,流域内广大山区为少数民族的聚居地,文化经济落后,靠山吃山,土壤退化后重新开垦,甚至毁林开荒又加剧了地面的破坏和水土流失^[31-32]。

南盘江上游曲靖市境内有多条支流汇入,这些支流两岸分布有大量的城市及工业排污口,沾益花山工业园区、沾益县城、麒麟区、陆良县城、陆良西桥工业园区等是这一河段主要的污染来源区域,生活污水和工业废水未经集中处理就直接排放到南盘江中^[26,33],此外,支流曲江上游的玉溪市、泸江中下游的开远市、个旧市以及马别河中下游的兴义市工业活动也相对显著^[30]。北盘江贵州段沿途接纳了来自贵州省六盘水市、黔西南境内的煤炭、电力等企业的污水和城镇、工矿区的生活污水,是典型的煤炭污染型河流^[34]。

1.2 样品采集与分析

本次研究于 2015 年 1 月采集北盘江河水样品 20 个,南盘江样品 16 个,覆盖了流域干流及主要支流,采样点位置见图 1,与 2014 年丰水期样点^[23]相比,增加了 N8、N9 以及 B15 点,其余样点位置一致。样品采集时使用 10 L 高密度聚乙烯(HDPE)容器,用 0.22 μm 硝酸纤维膜(Millipore)过滤。采样现场使用便携式多参数测试仪(德国 WTW-Multi3430)测定水样 pH、溶解氧(DO)、电导率(EC)、水温等易变参数,为保证分析数据质量,每次测试前均用标准溶液校正。用 0.025 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 在采集现场滴定 HCO_3^- 含量,每个样品重复滴定 2 次,平均误差 < 5%。过滤后的水样分装入聚乙烯瓶中,用于测定阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的样品加入超纯 HCl 酸化至 $\text{pH} < 2$ 。用于测定阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})的样品不作处理。将做好标记的样品密封避光保存,带回实验室备用。

实验室分析所用标准物质均为国家标准物质中心的标准样品。水样测试工作由中国科学院地理科学与资源研究所资源利用与环境修复重点实验室承担,测试仪器为离子色谱仪(DIONEX, ICS-900),测定精度好于 5%。

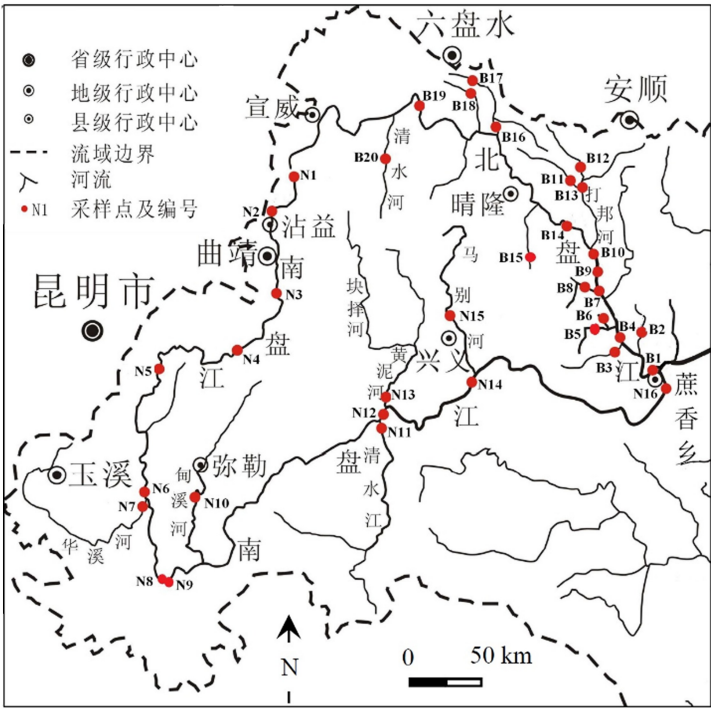


图 1 南、北盘江流域采样点图

Fig. 1 Sampling sites in the Nanpanjiang and Beipanjiang river basins

2 结果与分析

2.1 基本理化参数

现场及室内测试数据见表 1。南、北盘江枯水期

河水 pH 值在 7.85~8.75 之间,平均值为 8.25,呈弱碱性,反映了流域内碳酸盐岩溶解对于水体的影响,枯水期略高于丰水期,可能是因为丰水期有更多的酸性雨水进入水体。电导率(EC)可以反映水体中离子

表 1 南、北盘江流域枯水期水化学组成

Table 1 Hydrochemical composition of river water in the Nanpanjiang and Beipanjiang basins during dry seasons

	北盘江(n=20)			南盘江(n=16)			南、北盘江(n=36)		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
pH	7.85	8.75	8.26±0.27	8.04	8.45	8.23±0.10	7.85	8.75	8.25±0.21
EC	348	601	441±75	196	662	484±116	196	662	460±97
DO	6.56	11.80	8.81±1.07	6.13	9.15	7.79±0.87	6.13	11.80	8.36±1.1
TDS	252	496	339±67	153	551	381±93	153	551	358±81
Na ⁺	4.76	33.81	11.4±7.59	0.31	21.18	9.84±5.73	0.31	33.81	10.71±6.78
K ⁺	1.19	3.55	1.93±0.68	0.75	7.09	3.38±1.82	0.75	7.09	2.57±1.49
Mg ²⁺	5.51	24.13	12.33±5.28	11.12	20.72	14.97±3.54	5.51	24.13	13.5±4.72
Ca ²⁺	35.52	85.59	56.06±14.1	23.24	92.32	66.05±16.73	23.24	92.32	60.5±15.91
F ⁻	0.53	0.66	0.58±0.03	0.55	0.97	0.69±0.15	0.53	0.97	0.63±0.11
Cl ⁻	3.38	15.26	6.06±3.23	0.82	28.94	12.64±8.83	0.82	28.94	8.98±7.08
NO ₃ ⁻	8.78	19.62	11.81±2.54	1.09	44.57	17.66±13.09	1.09	44.57	14.41±9.25
SO ₄ ²⁻	24.41	157.40	68.31±33.35	15.00	97.35	52.83±24.72	15.00	157.40	61.43±30.44
HCO ₃ ⁻	129.46	205.68	170.59±23.06	99.76	272.89	202.56±39.27	99.76	272.89	184.8±34.77

注:EC 的单位为 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, DO、TDS、离子浓度单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

强度,南、北盘江枯水期电导率在 $196 \sim 662 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间,平均值为 $460 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,高于丰水期均值($396 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[23]。TDS 变化范围为 $153 \sim 550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $358 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,高于丰水期平均含量^[22-23]及世界河流平均值 $283 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2],与同处喀斯特地区的乌江源区三岔河流域($340.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[35]十分接近,反映了研究区内化学侵蚀作用强烈。

2.2 主要离子组成特征

南、北盘江枯水期河水中阴离子组成以 HCO_3^- 为主,质量浓度范围为 $99.76 \sim 272.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值 $184.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,当量浓度占阴离子总量比例均达到 65%, SO_4^{2-} 次之,质量浓度在 $15 \sim 157 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,平均质量浓度 $61.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,当量浓度

占阴离子总量比例均值为 26%,相对于丰水期^[23](SO_4^{2-} 的平均质量浓度 $46.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),枯水期具有明显更高的 SO_4^{2-} 的含量;阳离子中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是绝对的优势离子,当量浓度占比均值分别为 65% 和 24%,二者之和约占阳离子总量的 90%(图 2),与我国乌江流域类似^[36]。主要阳离子含量变化顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,阴离子含量顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$,阳离子毫克当量值总和范围为 $2.16 \sim 7.10 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值 4.68 meq/L ,远高于世界大河平均值 $1.47 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[37],符合喀斯特地区离子含量高且 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 为主要阳离子的河水化学特征^[2]。

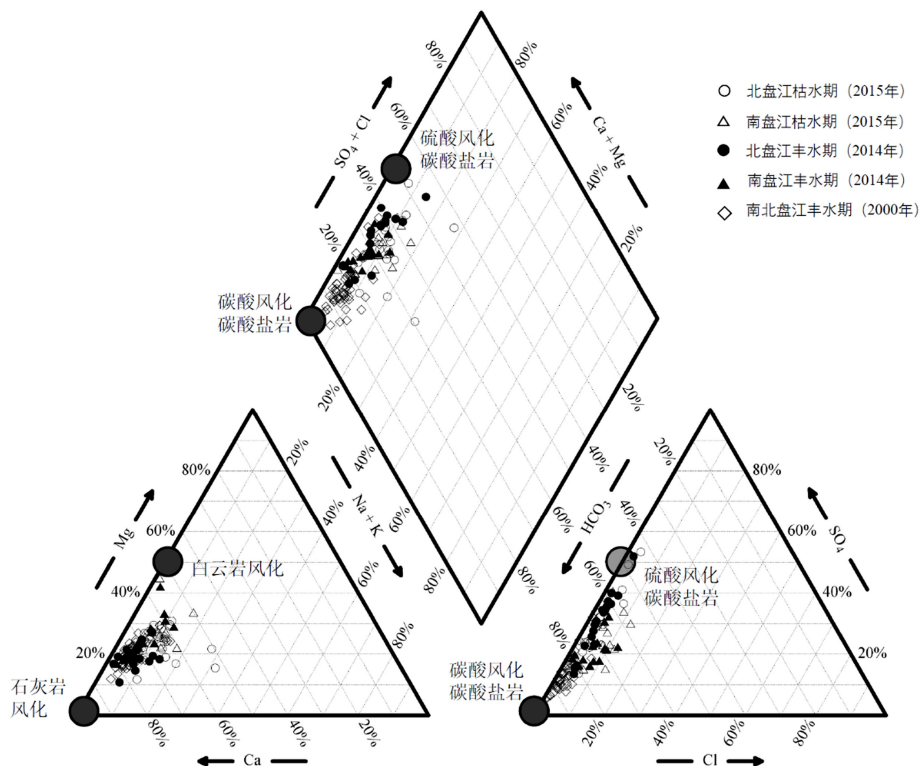


图 2 南、北盘江流域阴阳离子 Piper 图(丰水期数据来自文献^[22-23],端元参考文献^[36,38])

Fig. 2 Piper diagrams of cations and anions of water samples from the Nanpanjiang and Beipanjiang river basins

图 2 中 2014 年与 2000 年丰水期水样^[22]的对比发现,十余年间南、北盘江流域阳离子组成比例基本未变,但阴离子中 HCO_3^- 所占比例降低, SO_4^{2-} 所占比例明显增加。

图 3 中展示了南、北盘江流域枯水期、丰水期主要离子含量变化,数据点包括枯水期与丰水期对应的 33 个样点,以及枯水期增加的 3 个样点,横坐标箭头方向表示南、北样点分别由源头到二江交汇处的顺序。从图中可看出, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、

HCO_3^- 、 Cl^- 的枯水期浓度普遍高于丰水期,一方面是因为枯水期的降水量小于丰水期,在离子来源相同的情况下,受到稀释作用而相对较小,另一方面是因为枯水期水体的流速相对缓慢,有利于水体与岩石的接触,增加了岩石溶解量,但由于流域内没有硫酸盐的蒸发岩,所以这一解释对 SO_4^{2-} 不适用。 K^+ 、 NO_3^- 丰、枯水期浓度变化不大,但原因不同, K^+ 由于本身浓度很小,故雨水的稀释作用并不能对其产生明显影响,而 NO_3^- 二期浓度相近主要原因可能是丰水期比

枯水期有更多的来源,例如农业活动的影响,夏季氮肥施用量多于冬季,此外,该流域处于我国西南酸雨区,大气降水中较高浓度的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 在丰水期进入水体后,也势必会减弱稀释效应的影响^[39],在考虑这一因素情况下, SO_4^{2-} 枯水期浓度仍明显高于丰水期,说明 SO_4^{2-} 在枯水期存在较大额外来源。

另在图 3 中可以看出,北盘江流域内打邦河地区 3 个样点(B11、B12、B13)的各离子浓度显著偏高,其

中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 均接近北盘江流域内最高水平,这 3 个样点的阴离子中 SO_4^{2-} 所占比例上升, HCO_3^- 所占比例下降,推断该处硫酸参与碳酸盐岩风化过程显著,这可能是由于北盘江中上游地区含煤岩层发育,贵州西南地区依靠此资源优势建立的煤炭企业排放的废水和城镇工矿区生活污水^[40] 进入水体,加速了碳酸盐岩的溶解。

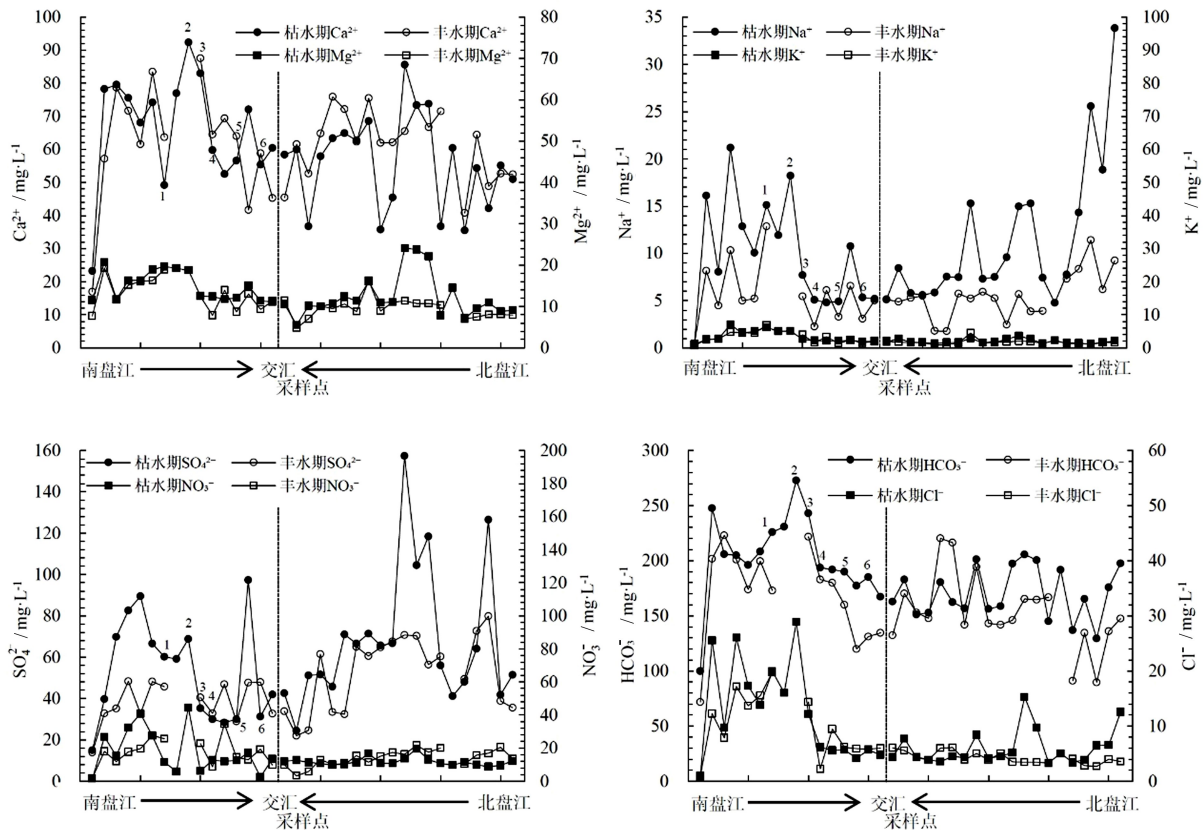


图 3 南、北盘江河水主要离子浓度时空变化图(南盘江带编号样点为支流样点)

Fig. 3 Temporal and spatial variations of the concentrations of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang river basins

3 讨论

3.1 岩性影响分析

Piper 图以水化学三角图为基础,通过将阴、阳离子三角图中的数据点投射到菱形区域,直观地反映出流域水体的化学组成特征、水化学类型并揭示出岩石风化类型。南、北盘江流域阴阳离子 Piper 图中(图 2),阳离子样点大都分布在 $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 线靠近 Ca^{2+} 的一端,位于白云岩风化和石灰岩风化端元之间,即表现为碳酸盐岩风化的特征;阴离子数据点集中落在 HCO_3^- 一端,表现出明显的碳酸盐岩风化特征,但其可能受到碳酸和硫酸共同参与的影响^[38]。

本次采集的枯水期样品及丰水期研究^[23] 的 Mg/Na 、 HCO_3^-/Na 和 Ca/Na (摩尔浓度比)的关系如图 4 所示,三个端元(碳酸盐岩、硅酸盐岩、蒸发盐岩)区域为流经此单一岩性的河水化学组成范围,其中蒸发盐岩端元的值来自 Moonet 等^[41],硅酸盐岩端元的值来自 Gaillardet 等^[42],碳酸盐岩端元的值来自 Xu 等^[43] 和 Moonet 等^[41]。由图可知,研究区的河水化学成分分布在碳酸盐岩和硅酸盐岩之间,基本不受蒸发盐岩影响,这与 Xu 等^[22] 利用 Sr 同位素和离子间关系得到的结论一致。

与其他样点相比,B18、B20 更靠近硅酸盐和蒸发盐矿物溶解一端,这两点的 Na^+ 含量明显高于其他

样点,这可能与巴朗河(B18)直接接收六盘水市内(图 1)的煤炭、电力等企业废水^[40],清水河(B20)接收白果镇生活污水及附近工业区废水有关^[44],北盘

江流域范围内 B18 的 SO_4^{2-} 浓度($126.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)较高,B20 的 Cl^- 浓度($12.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)较高与此结论相对应。

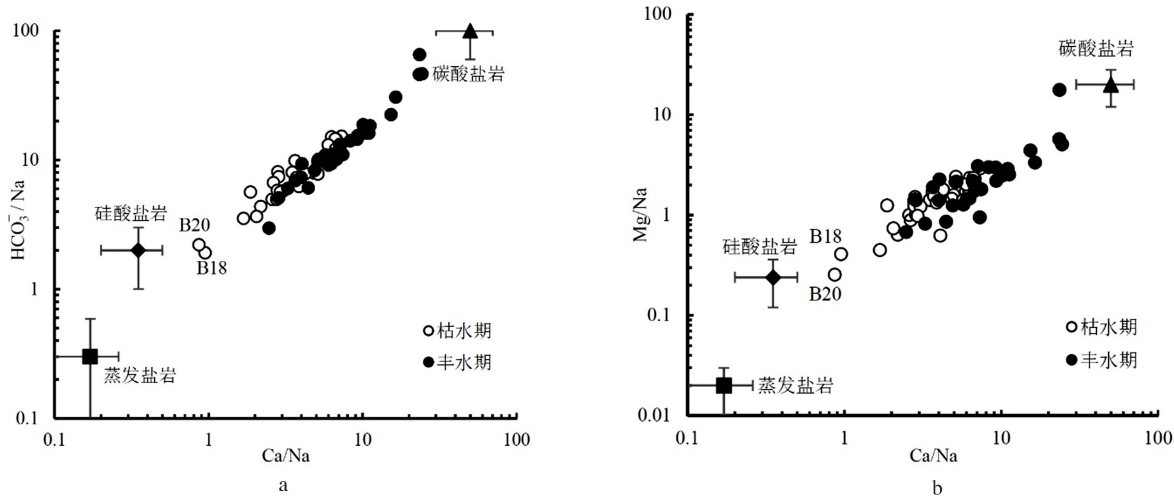


图 4 南、北盘江流域 HCO_3^-/Na 和 Ca/Na 、 Mg/Na 和 Ca/Na 的关系

Fig. 4 Relationship of HCO_3^-/Na and Mg/Na with Ca/Na in the Nanpanjiang and Beipanjiang river basins

3.2 硫酸参与碳酸盐岩风化过程

南、北盘江河水中的优势阳离子($\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$)与 HCO_3^- 的当量浓度不平衡(图 5a),而加上 SO_4^{2-} 后(图 5b),大部分样品点十分接近 $[\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}]/$

$[\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-] = 1$,说明了珠江流域水化学可能受到硫酸和碳酸共同参与下的碳酸盐岩的风化溶解控制,或者存在硫酸盐矿物(石膏)的大量溶解^[45]。

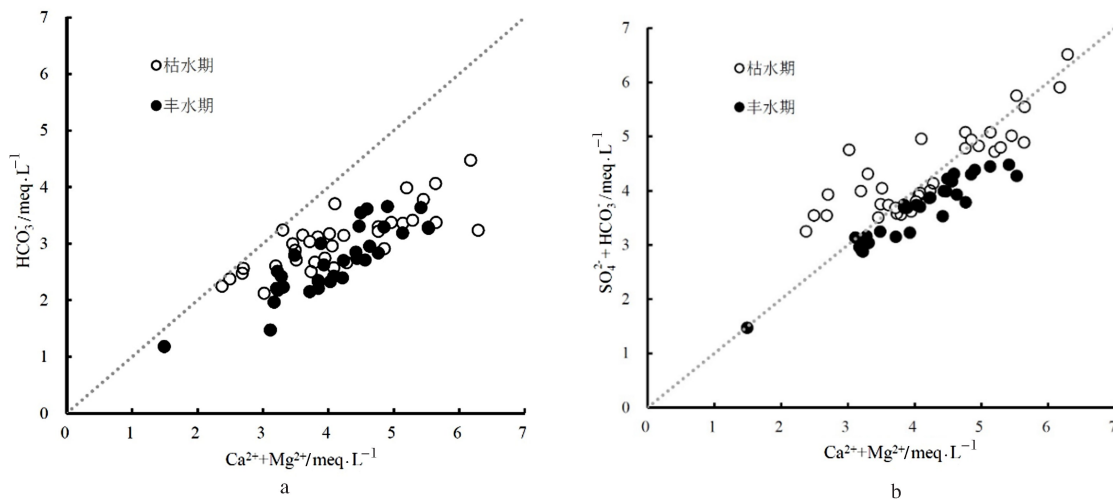


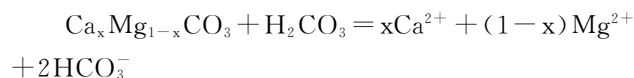
图 5 南、北盘江流域水体主要离子当量浓度关系

Fig. 5 Relationship of equivalent concentrations between major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang river

考虑到南、北盘江流域内没有明显的石膏层出露,为进一步探明 SO_4^{2-} 的来源,建立 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的变化关系(图 6)。

在水岩作用的过程中,若只是 H_2CO_3 参与碳酸盐岩的风化,那么 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 值应为

1, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 值接近于 0(图 6),反应过程可表示为:



若仅有 H_2SO_4 参与碳酸盐的风化,那么水体中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 值应为 2, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$

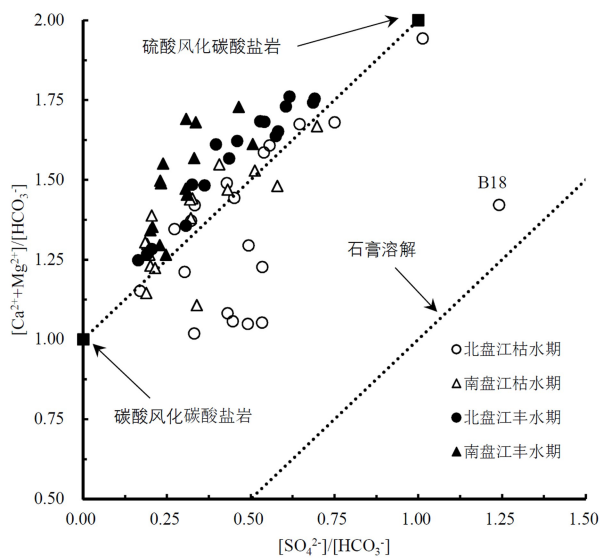
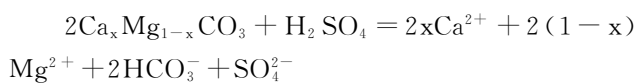


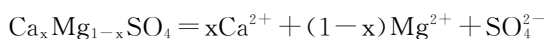
图6 南、北盘江流域 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的关系

Fig. 6 Equivalent ratios of $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ vs. $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ in Nanpanjiang and Beipanjiang river basins

值应为1,其反应过程为:



若 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1$,则表示水体只含有石膏溶解产物的情况,满足反应式:



枯水期除个别样点(B18)外,其余均分布在 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 值小于1的范围内,全部样点均分布在 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的值在1到2的范围

内,这可以证实 H_2CO_3 与 H_2SO_4 均参与了南、北盘江碳酸盐岩风化过程,而且样点离石膏溶解线较远,可以确定 SO_4^{2-} 是硫酸参与碳酸盐岩风化过程的产物,且北盘江流域内的硫酸参与率较高,这一结果也与前人研究结果相似^[46]。硫酸的来源可能为煤矿开采过程中硫化物矿物的氧化、矿床硫化物的氧化和大气酸沉降形成的硫酸^[45]。前文提到B18样点受到煤炭企业酸性废水的影响,水中 SO_4^{2-} 与 Na^+ 浓度偏高,这导致其接近石膏溶解线。

3.3 离子相关性分析

水体离子间较好的相关性表明离子可能具有相同的物源或化学反应过程^[47],南、北盘江枯水期各离子间相关性见表2。 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 显著相关($r = 0.81$), HCO_3^- 和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 都具有一定的相关性,说明了流域内的碳酸盐岩风化溶解的作用。前人研究认为,远离海洋的河流其化学组成基本不受海洋输入的影响^[48],考虑到研究区远离海洋,且 Cl^-/Na^+ 平均值为0.57,小于世界海水平均值($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.16$)^[49],采样时值枯水期,故海洋来源对于研究区河水 Cl^- 的贡献可以忽略。另外,研究区没有明显的蒸发岩(KCl和NaCl)出露,故推断 Cl^- 可能主要受到人为来源的影响。 Cl^- 和 K^+ ($r = 0.83$)具有较好的相关性, Cl^- 和 NO_3^- 也有较好相关性($r = 0.74$),钾肥是 Cl^- 和 K^+ 的共同来源,加之 NO_3^- 作为主要的人类活动输入离子之一,主要来源于农业活动(氮肥)、“三废”,还可能来源于有机氮或 NH_4^+ 的转化^[50],其和 Cl^- 的相关性也说明了流域内普遍受到农业活动(KCl)和工业、生活废水(含 Cl^- 、 NO_3^-)影响。

表2 南、北盘江枯水期主要离子相关性分析

Table 2 Correlation analysis for major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang river basins during dry seasons

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cl^-	1							
NO_3^-	0.74 *	1						
SO_4^{2-}	0.15	0.29	1					
HCO_3^-	0.79 **	0.53 **	0.08	1				
K^+	0.83 **	0.63 **	0.23	0.69 **	1			
Na^+	0.55 **	0.35 *	0.42 *	0.33	0.36 *	1		
Mg^{2+}	0.59 **	0.44 **	0.57 **	0.61 **	0.61 **	0.22	1	
Ca^{2+}	0.58 **	0.53 **	0.36 *	0.81 **	0.55 **	0.21	0.64 **	1

注:**表示在0.01水平(双侧)上显著相关;*表示在0.05水平(双侧)上显著相关。

表 2 中南、北盘江流域 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 基本不相关,在剔除前文提到的受污染影响较大的北盘江流域内 B18 样点后,分别建立南、北盘江 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相关关系(图 7)。与丰水期($R^2=0.35$)^[23] 相似,枯水期南盘江的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性较差,理论上来说丰水期降水较多,稀释作用会更明显,而丰、枯水期 NO_3^- 浓度基本一致,说明硝酸根的来源会受季节性农业活动的影响,即夏季氮肥施用量大于冬季的原因,而 SO_4^{2-} 并无农业来源。另外,图 3 中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 沿南盘江干流变化趋势十分相似,说明 NO_3^- 应该还有和 SO_4^{2-} 相同的来源,前文提及 NO_3^- 被广泛认

为主要来自农业和工业输入等人为活动,考虑到南盘江流域内无明显石膏层及含硫化物矿层,且沿干流分布有较多工业活动,推测二者还都部分来自来源稳定的工业废水、生活污水^[26]。这两部分原因导致南盘江流域内 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性不明显。

北盘江枯水期 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性较弱,与丰水期具有较好相关性($R^2=0.72$)^[23] 表现不同的特征,贵州省是西电东送的重要区域,冬季枯水期是能源使用的高峰期,煤炭的开采量和使用量都更高^[35],因此大量来源于煤炭的 SO_4^{2-} 进入流域,以及大气 SO_2 沉降增加,导致在枯水期 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性不明显。

枯水期南、北盘江 Cl^-/Na^+ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 都不具有正相关关系(图 8(a)),南盘江中的 Cl^-/Na^+ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 也不具有相关性,但北盘江中 Cl^-/Na^+ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 表现出一定的相关性(图 8(b)),说明北盘江的 Cl^- 和 NO_3^- 有共同来源,如农业施肥和工业排污。吴起鑫等^[23] 虽认为南、北盘江流域丰水期 Cl^-/Na^+ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 表现出一定相关性($R^2=0.35$),但单独南盘江流域丰水期 Cl^-/Na^+ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 相关性较弱($R^2=0.255$),加之丰水期南盘江 Cl^-/Na^+ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 也不具有相关性^[23],说明南盘江水体中的 Cl^- 并非主要来源于工业、生活废水等人为活动,但其 Cl^- 含量却高于北盘江,主要是因为南盘江上部河段分布的碎屑沉积岩(含 KCl)风化的贡献^[22],这也与前文 Cl^- 与 K^+ 具有相关性的结论相一致。

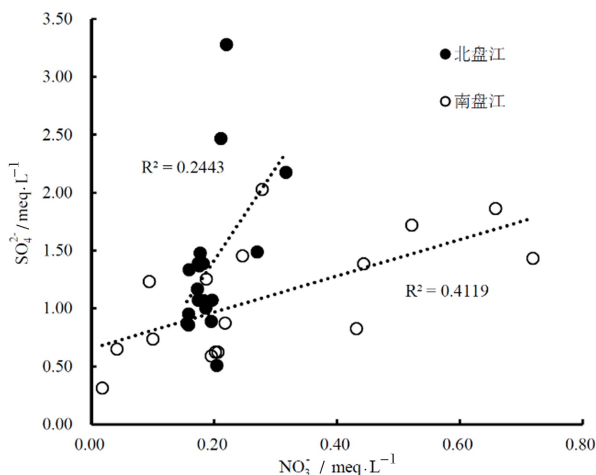


图 7 南、北盘江流域枯水期 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的关系

Fig. 7 Relationship between NO_3^- and SO_4^{2-} in river water during dry seasons in Nanpanjiang and Beipanjiang

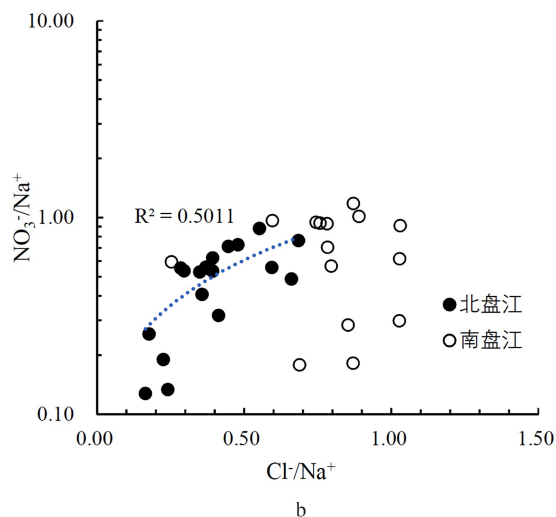
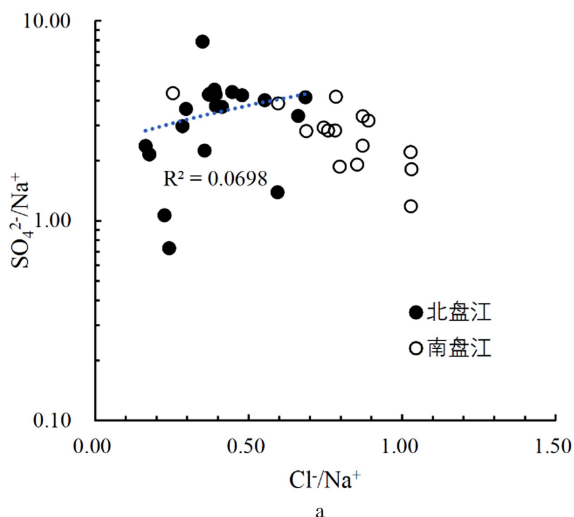


图 8 枯水期南、北盘江河水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ (a)、 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ (b) 关系图

Fig. 8 Relationship of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ and $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ with Cl^-/Na^+ (a)、 Cl^-/Na^+ (b) in the river basins during dry seasons

将本次研究数据连同 2014 年丰水期数据^[23]与 2000 年丰水期离子平均含量^[22]做对比(表 3)可以看出,15 年间,南、北盘江流域河水中阳离子平均含量均有增加,阴离子中 Cl^- 变为 2000 年的 3 倍左右, NO_3^- 变为 2000 年的 2 倍左右, SO_4^{2-} 变为 2000 年的 2~3 倍,此三种离子正好为反映人为活动的影响主要离子,说明 15 年间人为活动对流域水化学的影响加剧。

表 3 南、北盘江流域 2014 及 2015 年离子平均含量与 2000 年丰水期数据对比
Table 3 Comparison of average ions concentrations in Nanpanjiang and Beipanjiang river basins during wet seasons of 2014/2015 and 2000

		平均离子浓度/meq · L ⁻¹										
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TZ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TZ ⁺	NICB/%
2000 年	北盘江	0.04	0.12	0.57	2.52	3.25	0.03	0.18	0.62	2.44	3.27	0.49
丰水期 ^[22]	南盘江	0.10	0.11	0.37	2.97	3.55	0.06	0.15	0.83	2.49	3.54	0.07
2014 年	北盘江	0.12	0.22	1.10	2.51	3.95	0.04	0.24	0.79	3.08	4.15	5.29
丰水期 ^[23]	南盘江	0.28	0.28	0.80	2.78	4.13	0.08	0.24	1.08	3.09	4.49	8.64
2015 年	北盘江	0.17	0.19	1.42	2.80	4.58	0.05	0.50	1.03	2.80	4.38	4.48
枯水期	南盘江	0.36	0.28	1.10	3.32	5.06	0.09	0.43	1.25	3.30	5.06	0.05

注: NICB=|(TZ⁺-TZ⁻)|/TZ⁺

综上,南、北盘江流域都受到农业施肥和工业、生活废水的影响,但北盘江富有含煤地层,主要受到煤炭开采以及燃煤工业的影响;由于南盘江源头及上部河段人口集中、工业活动密集,沿程各支流也有显著工业活动,河水化学成分主要受到化工企业废水和生活污水的影响。

4 结 论

(1)南、北盘江河水呈弱碱性,丰、枯水期 TDS 平均值均在 300 mg · L⁻¹ 以上,高于世界河流平均值 283 mg · L⁻¹。主要阴离子是 HCO_3^- ,枯水期当量浓度占比均值达到 65%,丰水期占 70%, SO_4^{2-} 次之;阳离子中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是绝对的优势离子,二者之和占总阳离子量的 90%左右。南、北盘江流域水化学特征主要受到流域内 H_2CO_3 和 H_2SO_4 作用下的碳酸盐岩风化控制,基本不受蒸发盐岩影响,北盘江内硫酸参与风化作用更加明显。

(2)与丰水期河水主要离子浓度对比发现,南、北盘江 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 的枯水期浓度普遍高于丰水期, K^+ 、 NO_3^- 丰、枯水期浓度变化不大。

(3)近十余年,人为活动对于南、北盘江水化学组成的影响加剧, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量均增长为 2000 年的 2~3 倍。南、北盘江流域都受到农业施肥和工业、生活废水的影响,但两个流域内有所偏重,北盘江

主要受到煤炭开采以及燃煤工业的影响;南盘江主要受化工企业废水和生活污水的影响,但其 Cl^- 主要来自流域内碎屑沉积岩的风化。在水环境治理时,南、北盘江流域都应积极改进农业耕作方式,制订科学的施肥方式。此外,南盘江流域要更加注意源头段城镇生活废水以及工业污染的治理,北盘江流域要控制煤炭开采力度及煤矿废水排放,优化工业结构,减少对煤炭产业的依赖性,如有可能,积极引入太阳能等清洁、可再生能源。

致 谢:感谢中国科学院地球化学研究所李富山博士、中国地质大学(北京)吕品硕士、贵州大学侯祯亮博士在野外采样中的帮助,感谢中国科学院地理科学与资源研究所资源利用与环境修复重点实验室在样品测试中的帮助。

参考文献

[1] Millot R, Gaillardet J, Dupré B, et al. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2002, 196(1-2): 83-98.

[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): 1-21.

[3] Meybeck M. Global Occurrence of Major Elements in Rivers [J]. Treatise on Geochemistry, 2003, 5(1): 207-223.

[4] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon: 1.

- Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge[J]. *Journal of Geophysical Research Oceans*, 1981, 86(C10):9844-9858.
- [5] Sarin M M, Krishnaswami S, Dilli K, et al. Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(5):997-1009.
- [6] Reeder S W, Hitchon B, Levinson A A. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada—I. Factors controlling inorganic composition[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1972, 36(8):825-865.
- [7] Gordeev V V, Sidorov I S. Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River[J]. *Marine Chemistry*, 1993, 43(1-4):33-45.
- [8] Meybeck M. Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River[J]. *Aquatic Sciences*, 2002, 64(4):376-393.
- [9] 陈静生, 关文荣, 夏星辉, 等. 长江干流近三十年来水质变化探析[J]. *环境化学*, 1998(1):8-13.
- [10] 夏学齐, 杨忠芳, 王亚平, 等. 长江水系河水主要离子化学特征[J]. *地学前缘*, 2008, 15(5):194-202.
- [11] 过常龄. 黄河流域河流水化学特征初步分析[J]. *地理研究*, 1987, 6(3):65-73.
- [12] 李群, 穆伊舟, 周艳丽, 等. 黄河流域河流水化学特征分布规律及对比研究[J]. *人民黄河*, 2006, 28(11):26-27.
- [13] 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.
- [14] 王兵, 李心清, 袁洪林, 等. 黄河下游地区河水主要离子和锶同位素的地球化学特征[J]. *环境化学*, 2009, 28(6):876-882.
- [15] 邬建中, 黄爱珠. 珠江水系天然水化学特性[J]. *人民珠江*, 1989(2):14-18.
- [16] 陈静生, 何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1999, 35(6):786-793.
- [17] 张利田. 珠江水系河水主要离子三角组分图分析[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2000, 39(3):102-105.
- [18] 王兵, 李心清, 袁洪林, 等. 西江干流河水主要离子及锶同位素地球化学组成特征[J]. *地球化学*, 2009, 38(4):342-350.
- [19] Yu S, Du W, Sun P, et al. Study on the hydrochemistry character and carbon sink in the middle and upper reaches of the Xijiang River basin, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(2):997-1005.
- [20] 赵彦龙, 董曼玲, 丁文慈, 等. 西江干流梧州、肇庆段水化学特征研究[J]. *广东微量元素科学*, 2014(12):1-6.
- [21] 文泽伟, 汝旋, 谢彬彬, 等. 龙江—柳江—西江流域的水化学特征及其成因分析[J]. *环境化学*, 2016, 35(9):1853-1864.
- [22] Xu Z, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China[J]. *Chemical Geology*, 2007, 239(1):83-95.
- [23] 吴起鑫, 韩贵琳, 李富山, 等. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2015, 34(7):1289-1296.
- [24] 荆春燕, 许海平. 南盘江流域水污染控制研究[J]. *环境科学导刊*, 2002, 21(2):24-25.
- [25] 张利田, 陈永勤. 西江干流近 20 年来水质变化趋势研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2002, 41(4):97-100.
- [26] 王勇, 代兴兰. 南盘江上段水环境质量评价及水质变化趋势分析[J]. *人民长江*, 2016, (s1):38-41.
- [27] 刘朋雨, 胡宝清, 覃小群, 等. 南盘江流域不同类型水水文地球化学特征[J]. *广西师范学院学报(自然科学版)*, 2013(1):63-69.
- [28] 沈诚, 罗维, 余朝雯. 贵州省南北盘江流域地下水污染现状研究[J]. *云南地理环境研究*, 2011, 23(4):91-94.
- [29] 刘璐璐, 曹巍, 邵全琴. 南北盘江森林生态系统水源涵养功能评价[J]. *地理科学*, 2016(4):603-611.
- [30] 魏科技, 姜海萍, 王伟, 等. 南盘江流域水资源特征分析及保护对策研究[J]. *人民珠江*, 2013, 34(1):14-14.
- [31] 陈文贵. 南北盘江地区水土流失危害与防治对策[J]. *水土保持研究*, 2000, 7(3):101-103.
- [32] 周家维. 南、北盘江流域(贵州部分)土地退化类型及机理[J]. *贵州林业科技*, 2005, 33(4):6-10.
- [33] 张宏. 曲靖市境内南盘江水质变化趋势及影响因素分析[J]. *环境科学导刊*, 2013, 32(4):59-63.
- [34] 马利英, 武艺, 徐磊, 等. 北盘江贵州段煤炭污染型河流水质污染现状分析[J]. *图书情报导刊*, 2011, 21(14):141-144.
- [35] 侯祯亮, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 贵州省三岔河流域水化学特征及其控制因素[J]. *长江流域资源与环境*, 2016, 25(7):1121-1128.
- [36] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州乌江水系的水文地球化学研究[J]. *中国岩溶*, 2000, 19(1):35-43.
- [37] Meybeck M, Ragu A. River discharges to the oceans: an assessment of suspended solids, major ions and nutrients[J]. 1996.
- [38] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}$ DIC, and $\delta^{34}\text{S}$ SO₄ in rivers of the Canadian Cordillera[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(23):5441-5458.
- [39] 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.
- [40] 武艺, 马利英. 煤炭污染型河流底质污染现状分析: 以北盘江贵州段为例[J]. *贵州大学学报: 自然科学版*, 2009, 26(5):130-134.
- [41] Moon S, Huh Y, Qin J, et al. Chemical weathering in the Hong (Red) River basin: Rates of silicate weathering and their controlling factors[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(6):1411-1430.
- [42] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1-4):3-30.
- [43] Xu Z, Liu C Q. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10):1603-1614.
- [44] 秦勇, 张东, 赵志琦. 沁河流域水化学组成的空间和时间变化特征[J]. *生态学报*, 2016, 35(6):1516-1524.
- [45] 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J]. *地球化学*, 2008, 37(4):404-414.

- [46] Li S, Gaillardet J, Han G, et al. Sulfuric acid as a weathering agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}$: Examples from Southwest China[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2006, 25(1):270-271.
- [47] Basak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Büyük — ekmece Lake, Istanbul [J]. *Atmospheric Research*, 2004, 71(4):275-288.
- [48] Négrel P, Allègre C J, Dupré B, et al. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1993, 120(1-2):59-76.
- [49] 王鹏, 尚英男, 沈立成, 等. 青藏高原淡水湖泊水化学组成特征及其演化[J]. *环境科学*, 2013, 34(3):874-881.
- [50] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(33):5121-5130.

Hydrochemical characteristics and sources of Nanpanjiang and Beipanjiang river basins during dry seasons

MA Kuo¹, WU Qixin^{2,3}, HAN Guilin¹, DONG Aiguo¹

(1. *School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;*

2. *Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guiyang, Guizhou 550025, China;*

3. *Guizhou University Resource and Environmental Engineering College, Guiyang, Guizhou 550025, China)*

Abstract Water samples were collected in dry seasons to analyze the hydrochemical components of Nanpanjiang and Beipanjiang basins, the upper reaches of the Pearl River. The results show that pH values of the water from the two catchments, ranges from 7.85 to 8.75 during dry seasons, slightly alkaline, with an average TDS of $358 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The anions are dominated by HCO_3^- and SO_4^{2-} with the mean equivalent concentration accounting for 65% and 26% of the total anions, respectively. The main cations are Ca^{2+} and Mg^{2+} , accounting for 65% and 24% of the total cations, respectively. Compared with the research about the concentrations of major ions in wet seasons, the concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , and Cl^- in dry seasons are higher, while K^+ and NO_3^- contents almost remain the same. Piper diagrams, end members of lithology and ion concentration ratios collectively indicate that the chemical composition of river water is mainly controlled by carbonate weathering where sulfuric acid and carbonic acid both participate. Nanpanjiang and Beipanjiang are all influenced by agricultural activities. In addition, Beipangjiang is mainly affected by coal mining and coal-combustion industry, while Nanpanjiang is mainly affected by wastewater from industries at upper reach and the cities and towns along the river. Compared with previous data, it is found that the impact of anthropogenic activities on water has increased over the past 15 years.

Key words Nanpanjiang and Beipanjiang, water chemistry, ion sources, anthropogenic activities, rock weathering

(编辑 张玲)