

文章编号:1001—4810(2000)01—0035—09

# 贵州乌江水系的水文地球化学研究<sup>①</sup>

韩贵琳,刘丛强

(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,贵阳 550002)

**摘 要:**乌江水系河流的水化学组成代表了典型碳酸盐岩地区河流的相应化学组成,显示了与世界主要河流不同的水文化学特征:河水含有较高的溶质浓度,河水水化学组成以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  为主,其次为  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  和  $\text{Cl}^- + \text{Si}$  分别只占阳离子和阴离子组成的 5%~10%。这表明乌江流域河水中水化学组成主要来源于碳酸盐风化,硅酸盐、蒸发盐风化对水中溶质的贡献很小,农业活动、开矿和工业污染对水体化学组成有一定影响。

**关键词:**碳酸盐岩;化学风化;水化学;河水;喀斯特

**中图分类号:**P641.3      **文献标识码:**A

河水的地球化学研究可以获得有关流域盆地化学风化、气候、上地壳的平均化学和同位素组成,以及化学元素在大陆—河流—海洋系统中外生循环过程的重要信息<sup>[1~9]</sup>。由于碳酸盐岩风化作用的产物在很大程度上控制了地表水系的地 球化学组成,对碳酸盐岩地区河流的地球化学组成变化的系统研究,有助于我们了解碳酸盐岩地区的化学风化作用与水文地球化学特征的关系和控制河水地球化学组成变化的多种因素。

相对于长江、黄河而言<sup>[11~13]</sup>,我国学者对一些较小流域盆地河流的水文地球化学的系统研究较少。就喀斯特地区河流地球化学研究的重要性的意义来说,我们对喀斯特地区河流的水文地球化学研究就显得更为不足。本工作对贵州喀斯特地区的主要河流(乌江)的水文地球化学进行了系统研究,研究结果对我们更好地了解该流域的地质状况、岩石/土壤的化学风化、喀斯特地区水土流失、水文地球化学特征以及环境污染等方面具有极其重要的意义。

## 1 流域地理、地质概况

贵州省地处世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、分布面积最大的东亚岩溶区域中心,也是我国碳酸盐岩分布面积最大、岩溶最发育的省区。贵州碳酸盐岩出露面积 13 万  $\text{km}^2$ , 占全省总面积的 73.6%<sup>[14]</sup>。乌江发源于云贵高原的乌蒙山脉,流经滇、黔、川、鄂四省,是长江上游最大的支流,也是贵州省境内第一大河,干流全长 1037km,贵州省境内 874.2km,其中贵州境内面

<sup>①</sup> 国家杰出青年科学基金(批准号:49625304)和中国科学院重点基金(批准号:95—预—39)共同资助  
第一作者简介:韩贵琳,女,1971 年 10 月生,环境地球化学专业。  
收稿日期:1999—08—30

积约占乌江总面积 11 万 km<sup>2</sup> 的 72.2%(图 1)。乌江流量丰富,年径流量 543 亿 m<sup>3</sup>,相当于贵州河流年径流量(1140 亿 m<sup>3</sup>)的 46.84%,占贵州省境内长江流域各河年径流总量(668 亿 m<sup>3</sup>)的 79.94%。



图 1 贵州乌江水系分布和采样位置图

Fig. 1 The map showing the sampling sites and the distribution of Wujiang River in Guizhou province

乌江流域岩性分布特征以前侏罗系为主,碳酸盐岩分布广泛。乌江上游(六冲河—三岔河)位于云贵高原的东部,二叠系、三叠系碳酸盐岩、含煤岩组及玄武岩分布广泛,高原面明显,但在中、东部因河流深切高原面已被破坏。乌江中游(遵义—贵阳)为贵州高原的主体部分,以高原丘陵、盆地为主,二叠系、三叠系灰岩、白云质灰岩、白云岩广泛分布,岩溶发育。乌江下游属云贵高原东部斜坡地带及川东南山地,从南西到北东由山原丘陵盆地及山地丘陵地貌逐渐过渡为中山峡谷地貌,河流深切,在大片分布的碳酸盐岩类岩组中,泥岩、页岩、粉砂岩分布面积占第二位,局部地段有前震旦纪的基性超基性火山碎屑岩及岩浆岩出露。

2 样品和分析方法

本工作主要分析了河水中溶解态主量元素 Ca、Mg、K、Na 以及阴离子 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度。河水样品于 1999 年 1 月 7 日到 1 月 28 日自乌江上游到下游采集,共采了 37 个河水样品。采样期间该河流正处于冬季枯水期。现场测定了水温、电导(EC)、pH、溶解氧(DO)值。用 HCl 滴定法分析了河水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量。河水样品在现场进行过滤(<0.22μm Millipore 滤膜)后再装入 100ml 聚乙烯瓶中。用于测定阳离子的样品立即加入超纯 HCl,将样品

酸化到 pH<2,并在密封、黑暗中保存;用于测定阴离子的样品也密封于暗箱中保存。样品带回实验室后,随即用分光光度计测定样品的 Si 含量,用 AAS(原子吸收光谱)测定其中阳离子含量,用高效液相色谱测定了阴离子含量。结果列入表 1 中。

表 1 贵州喀斯特地区河水中主要化学成分  
Tab.1 The major chemical compositions in the river water in Guizhou karst areas

| 样品号       | 电导<br>(ms/cm) | 溶解氧<br>(%) | pH   | 温度<br>(℃) | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Si   | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> |
|-----------|---------------|------------|------|-----------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 990107-1  | 0.425         | 88.5       | 8.23 | 11.6      | 2.38                          | 0.13            | 0.15                         | 0.74                          | 0.09 | 0.04           | 0.31            | 1.55             | 0.36             |
| 990107-2  | 0.285         | 90.3       | 8.34 | 11        | 2.45                          | 0.03            | 0.05                         | 0.23                          | 0.13 | 0.01           | 0.05            | 1.00             | 0.33             |
| 990108-3  | 0.366         | 87.9       | 8.5  | 10.5      | 2.35                          | 0.06            | 0.07                         | 0.46                          | 0.09 | 0.02           | 0.10            | 1.42             | 0.33             |
| 990108-4  | 0.396         | 94.4       | 8.59 | 9.5       | 2.60                          | 0.06            | 0.07                         | 0.45                          | 0.10 | 0.02           | 0.10            | 1.46             | 0.34             |
| 990108-5  | 0.451         | 90.9       | 8.59 | 7.9       | 2.60                          | 0.03            | 0.05                         | 0.79                          | 0.09 | 0.02           | 0.07            | 1.66             | 0.49             |
| 990108-6  | 0.389         | 87.8       | 8.35 | 9.1       | 2.70                          | 0.09            | 0.08                         | 0.46                          | 0.10 | 0.05           | 0.10            | 1.42             | 0.34             |
| 990109-7  | 0.651         | 83         | 7.97 | 7.8       | 3.00                          | 0.30            | 0.42                         | 0.92                          | 0.09 | 0.07           | 0.37            | 1.47             | 0.63             |
| 990109-8  | 0.603         | 83.1       | 7.98 | 8.2       | 2.10                          | 0.26            | 0.48                         | 0.93                          | 0.09 | 0.05           | 0.30            | 1.62             | 0.59             |
| 990109-9  | 0.449         | 89.7       | 8.29 | 8.7       | 2.30                          | 0.09            | 0.18                         | 0.65                          | 0.10 | 0.03           | 0.14            | 1.57             | 0.42             |
| 990109-10 | 0.439         | 81         | 8.22 | 9.8       | 2.60                          | 0.05            | 0.07                         | 0.68                          | 0.09 | 0.03           | 0.12            | 1.81             | 0.33             |
| 990110-11 | 0.414         | 104.9      | 8.15 | 11.7      | 2.48                          | 0.07            | 0.13                         | 0.65                          | 0.10 | 0.03           | 0.18            | 1.61             | 0.38             |
| 990110-12 | 0.42          | 96.1       | 8.14 | 12.1      | 2.38                          | 0.08            | 0.13                         | 0.70                          | 0.09 | 0.03           | 0.17            | 1.63             | 0.40             |
| 990110-13 | 0.565         | 63.4       | 8.2  | 5.6       | 4.10                          | 0.16            | 0.08                         | 0.62                          | 0.08 | 0.07           | 0.19            | 1.93             | 0.68             |
| 990110-14 | 1.269         | 55.7       | 8.09 | 5.4       | 3.38                          | 1.35            | 0.08                         | 3.01                          | 0.06 | 0.50           | 4.87            | 2.35             | 0.64             |
| 990122-15 | 0.403         | 92.05      | 8.15 | 13.8      | 2.40                          | 0.07            | 0.13                         | 0.66                          | 0.09 | 0.03           | 0.16            | 1.65             | 0.42             |
| 990122-16 | 0.413         | 82.16      | 8.22 | 12.9      | 2.60                          | 0.08            | 0.12                         | 0.70                          | 0.06 | 0.04           | 0.17            | 1.65             | 0.43             |
| 990122-17 | 0.411         | 68.88      | 8    | 13.2      | 2.40                          | 0.08            | 0.10                         | 0.62                          | 0.06 | 0.04           | 0.14            | 1.61             | 0.46             |
| 990122-18 | 0.565         | 79.10      | 7.98 | 10.1      | 4.05                          | 0.15            | 0.14                         | 0.70                          | 0.15 | 0.05           | 0.13            | 1.51             | 0.72             |
| 990123-19 | 0.503         | 93.92      | 8.22 | 8.2       | 3.00                          | 0.09            | 0.26                         | 0.66                          | 0.06 | 0.05           | 0.28            | 1.77             | 0.72             |
| 990123-20 | 0.519         | 98.49      | 8.27 | 10        | 3.80                          | 0.06            | 0.07                         | 0.53                          | 0.21 | 0.04           | 0.06            | 1.25             | 1.00             |
| 990123-21 | 0.501         | 106.75     | 8.23 | 9.4       | 2.98                          | 0.57            | 0.07                         | 0.70                          | 0.11 | 0.08           | 0.53            | 1.57             | 0.67             |
| 990123-22 | 0.437         | 110.15     | 8.28 | 12.6      | 2.95                          | 0.13            | 0.10                         | 0.64                          | 0.09 | 0.04           | 0.21            | 1.70             | 0.53             |
| 990124-23 | 0.398         | 111.48     | 8.16 | 12.9      | 2.60                          | 0.14            | 0.11                         | 0.65                          | 0.09 | 0.04           | 0.22            | 1.66             | 0.50             |
| 990124-24 | 0.346         | 101.99     | 8.17 | 10.7      | 3.28                          | 0.06            | 0.04                         | 0.14                          | 0.04 | 0.03           | 0.10            | 1.02             | 0.65             |
| 990124-25 | 0.376         | 112.81     | 8.18 | 12.9      | 2.78                          | 0.14            | 0.11                         | 0.65                          | 0.14 | 0.04           | 0.21            | 1.65             | 0.49             |
| 990124-26 | 0.33          | 118.31     | 8.37 | 11        | 3.08                          | 0.07            | 0.02                         | 0.14                          | 0.16 | 0.02           | 0.09            | 1.05             | 0.63             |
| 990124-27 | 0.362         | 106.57     | 8.09 | 9.8       | 3.45                          | 0.05            | 0.03                         | 0.15                          | 0.08 | 0.02           | 0.08            | 1.12             | 0.54             |
| 990125-28 | 0.436         | 98.70      | 8.16 | 12.6      | 2.30                          | 0.19            | 0.11                         | 0.63                          | 0.12 | 0.04           | 0.28            | 1.65             | 0.48             |
| 990125-29 | 0.295         | 102.83     | 8.12 | 10.7      | 2.65                          | 0.05            | 0.03                         | 0.12                          | 0.10 | 0.02           | 0.07            | 1.01             | 0.44             |
| 990125-30 | 0.404         | 134.82     | 8.73 | 13.3      | 2.65                          | 0.12            | 0.11                         | 0.68                          | 0.06 | 0.04           | 0.20            | 1.66             | 0.48             |
| 990125-31 | 0.42          | 103.25     | 8.27 | 12.7      | 2.60                          | 0.12            | 0.10                         | 0.65                          | 0.12 | 0.04           | 0.21            | 1.66             | 0.48             |
| 990125-32 | 0.32          | 106.62     | 8.38 | 11.9      | 2.73                          | 0.04            | 0.03                         | 0.14                          | 0.09 | 0.02           | 0.07            | 1.21             | 0.42             |
| 990126-33 | 0.421         | 98.98      | 8.08 | 12.6      | 2.70                          | 0.12            | 0.10                         | 0.57                          | 0.16 | 0.04           | 0.21            | 1.65             | 0.48             |
| 990126-34 | 0.419         | 103.99     | 8.07 | 12.6      | 2.70                          | 0.13            | 0.10                         | 0.58                          | 0.06 | 0.04           | 0.21            | 1.62             | 0.48             |
| 990127-35 | 0.415         | 91.58      | 7.88 | 13        | 2.28                          | 0.07            | 0.11                         | 0.69                          | 0.11 | 0.03           | 0.18            | 1.72             | 0.44             |
| 990127-36 | 0.549         | 107.05     | 8.34 | 12        | 3.60                          | 0.34            | 0.20                         | 0.81                          | 0.17 | 0.8            | 0.44            | 2.11             | 0.79             |
| 990127-37 | 0.429         | 105.89     | 8.34 | 11.4      | 3.15                          | 0.06            | 0.09                         | 0.59                          | 0.13 | 0.03           | 0.09            | 1.57             | 0.75             |

3 结果与讨论

3.1 物理化学参数和溶解离子总浓度

河水样品的 pH 值变化范围为 7.61~8.94,平均值为 8.4。这样高的 pH 值反映了流域内石灰岩、白云岩溶解对河水水化学的影响。电导率反映了水中离子强度,其变化范围为 0.046~1.269ms/cm,平均值为 0.407ms/cm;水中溶解氧含量经温度和海拔高度的校正,得出较为客观反映且有可比性的水中溶解氧含量水平的溶解氧百分率。该河流溶解氧饱和率在 55.7%~118.31%之间,平均为 95.44%,上游和中游地区平均饱和率为 89.8%和 88.67%,下游地区高一些,达到 107.03%。流水溶解氧丰富与流域内地貌条件、河流比降大、流水复氧能力强这一客观条件是一致的。

样品 14 受工厂(铝厂)污水的污染,其离子浓度明显高于其它样品数倍。将这个样品除外后,所有样品的阳离子总当量浓度( $TZ^+ = Na^+ + K^+ + 2Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$ )变化范围为 2.73~6.31meq/l。阴离子的总当量浓度( $TZ^- = Cl^- + 2SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-$ )变化范围为 2.98~5.76meq/l。电价平衡之差约为±2%(0.36%~−10.63%)。TZ<sup>+</sup>一般大于 TZ<sup>−</sup>,这可以归因于河水中存在的有机阴离子。河水中 TZ<sup>+</sup>值与长江和黄河水的相似,但高于世界河流的平均值(TZ<sup>+</sup>=0.725meq/l,文献<sup>[16]</sup>)。

3.2 主离子组成变化

阳离子和阴离子的三角图不但反映了河水的化学组成,还可以用其区分不同风化源区的物质组成<sup>[3,4,17,18]</sup>。图 2 表示所研究的河水的主要阴阳离子的组成变化。这些河水的阴离子组成以 HCO<sub>3</sub><sup>−</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>为主,其中 HCO<sub>3</sub><sup>−</sup>:SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>大于 6:4,Si 的含量不足 5%,Cl 的含量一般低于总阴离子浓度的 5%。图 2 中同时也表示了世界主要河流的相应化学组成变化,乌江水系河水的组成与 Siberian Craton 沉积覆盖物台上的河流的化学组成相似,而与 Amazon、Orinoco Andean 盆地河流有明显差别,反映出碳酸盐岩地区化学风化作用对河水化学组成的控制特征。乌江流域河水的阳离子组成同样有与世界许多河流显著不同的组成差别。乌江流域河水的 Ca+Mg 占阳离子的 90%(除样品 14 外)以上,Mg/Ca=0.09~0.32,与长江(~0.25),Yokon (0.35)及德国碳酸盐岩喀斯特地区河水中 Mg/Ca=0.2~0.3<sup>[19]</sup>相似,但不同于黄河(~1)。相比之下,世界其它主要河流却明显富集 Na+K,其中 Guayana 地盾区河流显著富集 Na+K。

3.3 不同岩类化学风化作用与河水化学问题的关系

3.3.1 碳酸盐岩的风化作用特征

碳酸盐岩矿物的风化是极其普遍而快速的,与 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)和 SO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+0.5O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的反应方程式可以表示如下:

$$Ca_xMg_{1-x}CO_3 + H_2CO_3 = xCa^{2+} + (1-x)Mg^{2+} + 2HCO_3^- \tag{1}$$

$$Ca_xMg_{1-x}CO_3 + H_2SO_4 = xCa^{2+} + (1-x)Mg^{2+} + SO_4^{2-} + H_2CO_3 \tag{2}$$

在阳离子和阴离子的三角图中,纯碳酸盐的风化物质以 HCO<sub>3</sub><sup>−</sup>为主,不含 Si,因此数据点均落在 HCO<sub>3</sub><sup>−</sup>组分一端;蒸发盐矿物风化产物应落在 Cl<sup>−</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>一端;硅酸盐矿物风化导致河水同时含 HCO<sub>3</sub><sup>−</sup>和 Si,数据点一般落在三角图中间。一般地,在阳离子三角图上,蒸发盐矿物风化产物应落在(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)一端,石灰岩风化产物应落在 Mg<sup>2+</sup>—Ca<sup>2+</sup>线上,白云岩风化产物应



图 2 乌江水系河水中的主要阴离子(a)、阳离子(b)组成变化  
(离子含量单位为  $\mu\text{meq/L}$ ;图中世界河流的数据来源于文献[1,5,7,9])

Fig. 2 Diagram showing the variations of the major anions (a) and cations in the Wujiang River water

落在石灰岩  $\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$  线中间( $\text{Ca}:\text{Mg}=1:1$ ),硅酸盐矿物风化产物应落在  $\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$  线向  $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$  一端<sup>[9~10]</sup>。乌江水系的主元素化学组成在图 2 中表现为富集  $\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$  而几乎不含  $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$ ;富含  $\text{HCO}_3^{-}+\text{Cl}^{-}+\text{SO}_4^{2-}$ ,而几乎不含 Si;其中又以  $\text{HCO}_3^{-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  为主。在主元素化学组成上与明显富集  $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$  和 Si 的地盾区河流(Guayana)、冲积平原河流(Ama-  
zon flood plain)有显著不同的化学组成,而与 Siberian 克拉通的沉积地台碳酸盐岩和蒸发盐  
岩风化为主的河流相似,但含有较少的  $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$ 。从河水化学组成上看,乌江水系河流的化学  
组成反映了碳酸盐岩化学风化作用对河水化学组成控制的典型特征。

在  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^{-}$  的变化关系图上(图 3a),不少数据点偏离 1:1 的等量线,说明纯  
碳酸盐岩的风化作用并不能完全解释水的相应化学组成。富含 Ca 和 Mg 的硫酸盐和蒸发盐的  
风化对水体化学组成有一定的贡献(图 3b),硅酸盐矿物和蒸发盐的风化产生的  $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$  不  
多,但从不少数据在图 3b 中仍偏离 1:1 等量线的事实来看,这一来源的  $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$  却是存在  
的。本文未能计算方解石、文石和白云石的饱和指数,但根据 Huh 等<sup>[9]</sup>对相似温度和溶解离子  
的总浓度的河水计算结果来看,乌江水系河水相对于这些碳酸盐矿物可能是过饱和的。地下水  
中存在从土壤释放的  $\text{CO}_2$  和缺少方解石沉淀的晶核,可能是导致这一过饱和的主要原因。

3.3.2 蒸发盐和硅酸盐矿物的风化对水体化学组成的贡献

当蒸发盐成分在水体中占据主导地位时, $\text{Cl}^{-}:\text{Na}^{+}$  应为 1:1。乌江水系河水的  $\text{Na}^{+}$  和  $\text{Cl}^{-}$   
的浓度比黄河水低,而高于西伯利亚沉积地台河流<sup>[9]</sup>。在图 4 上多数样品位于 1:1 等量线的上  
方,说明  $\text{Na}^{+}$  存在其他来源,如钠长石和钠的粘土矿物的风化等。高浓度的样品一般离 1:1 等  
量线较近,说明蒸发盐风化的重要作用。

乌江水系河水中没有发现  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cl}^{-}$  的相关关系,在  $\text{Cl}^{-}$  大于 0.05meq/l 时, $\text{SO}_4^{2-}$  并不  
随  $\text{Cl}^{-}$  变化,但需要注意的是河水中  $\text{Cl}^{-}$  的浓度比  $\text{SO}_4^{2-}$  低很多,了解  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源相当重要。  
如果 Ca 和 Mg 硫酸盐的风化是河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源,在扣除碳酸盐风化对水体中  $\text{Ca}^{2+}$  和

图 3 乌江水系河水中  $Mg^{2+} + Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  (a) 和  $HCO_3^- + SO_4^{2-}$  (b) 的变化关系  
(样品点不包括样品 14)

Fig. 3 Diagram showing the variations of  $Mg^{2+} + Ca^{2+}$  relative to  $HCO_3^-$  (a) and  $HCO_3^- + SO_4^{2-}$  (b) in the Wujiang River water

$Mg^{2+}$  的贡献后,  $M_{(Ca+Mg)} [M_{(Ca+Mg)} = Ca^{2+} + Mg^{2+} - HCO_3^-]$  和  $SO_4^{2-}$  应成正比关系, 而且应是等量关系。图 5 表明, 这种关系并不存在, 由此可以说明  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的硫酸盐风化并不是控制水中  $M_{(Ca+Mg)}$  和  $SO_4^{2-}$  的主导因素。

总体上看, 富含 Na 和 K 的硅酸盐的风化作用产生的 Na 和 K 只占阳离子总和的 10% 以下, 其中 K 的含量不足阳离子总和的 2%。由于碳酸盐的影响, Ca 硅酸盐风化的定量存在问题。乌江流域河水的 Si 含量变化为 0.02~0.2 meq/l, 平均为 0.1 meq/l。如此低的 Si 含量的河水在世界个别流域有报道<sup>[2]</sup>, 其原因可能是缺少土壤覆盖和碳酸盐中不含可溶性 Si。这一解释对含 Si 少的喀斯特地区河流可能更为适用, 硅酸盐矿物的风化对水体溶解物质的贡献很小。

3.4 人为活动在水体化学组成上的表现

人为活动产物可以通过两种途径输入水体: 废物直接排放和通过大气输入。大气输入物质中除人为产物外还有其它两种组分: 通过大气传输到陆地的海洋组分和陆地输入组分(生物释放、植被燃烧和土壤尘埃)。前人研究<sup>[20,21]</sup>表明, 当河流距离海洋很远时, 其化学组成不受海洋输入的影响。此外, 作者采样期间, 乌江水系正处于枯水期, 降雨量非常少, 河流主要靠地下水补给, 而地下水补给部分受流域岩石和土壤的影响较大, 因此可以不考虑大气降水对河水中溶质的影响。人为活动产物的特征是富含 K、Ca、S、Cl 和  $N^{[20]}$ , 其中 K、Ca、S 和 Cl 同时又是岩石/土壤风化作用的产物。因此作为 N 在河水中的存在形式以及  $NO_3^-$  的变化, 则能指示人为活动对水体化学组成的影响。

河水中的  $NO_3^-$  往往与农业生产活动施用氮肥及工业污染有关, 因为人为的污秽和缺氧条件有利于氮的产生。在所研究的样品中,  $NO_3^-$  和  $Cl^-$  以及  $SO_4^{2-}$  分别具有正相关关系(图 6), 而与  $HCO_3^-$  则没有。这一事实说明  $NO_3^-$  和  $Cl^-$  以及  $SO_4^{2-}$  有共同的来源。根据陈静生等<sup>[22]</sup>、乌江武隆站收集的水样分析结果表明, 从 1968 至 1990 年期间, 河水的总硬度、总氮含

图 4 乌江水系河水中  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  变化关系  
(样品点不包括样品 14)

Fig. 4 Diagram showing the Variations of  $\text{Na}^+$  relative to  $\text{Cl}^-$  in the Wujiang River water

图 5 乌江水系河水中  $\text{M}_{(\text{Ca}+\text{Mg})}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  变化关系(样品点不包括样品 14)

Fig. 5 Diagram showing the Variations of  $\text{M}_{(\text{Ca}+\text{Mg})}$  relative to  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Wujiang River water

图 6 乌江水系河水中  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{Cl}^-$  (a)和  $\text{SO}_4^{2-}$  (b)的变化关系  
Fig. 6 Diagram showing the variation of  $\text{NO}_3^-$  relative to  $\text{Cl}^-$  (a) and  $\text{SO}_4^{2-}$  (b) in the Wujiang River water

量、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 含量明显增加,其中总氮含量从 1980 年来增加至 3 倍。他们的研究进一步说明:总氮含量与氮肥施用量有密切正相关关系;河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 与燃煤量密切相关。贵州是燃煤大省,酸沉降溶解石灰岩[见反应方程(2)],最终成为河水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 的一种主要来源。另外,从明显污染水样(14 号样品)的组成来看,河水中的  $\text{Cl}^-$ 以及  $\text{SO}_4^{2-}$ 也可来自废水废物的排放。

4 结 论

万方数据

乌江流域河水的化学组成变化及其控制因素的研究,有助于我们了解喀斯特地区河流水

文地球化学、岩石/土壤化学风化作用、水溶液化学以及区域地质特征以及水土流失状况。乌江水系河水显示了与世界主要河流不同的水文化学特征：河水含有较高的溶质浓度，河水水化学组成以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  为主，其次为  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  和  $\text{Cl}^- + \text{Si}$  分别只占阳离子和阴离子组成的 5%~10%。与世界具有不同地质背景流域河流的水文化学相比，乌江水系河流的水化学组成代表了典型碳酸盐岩地区河流的相应化学组成。

河水中的  $\text{NO}_3^-$  浓度的变化反映了人为活动对河水化学组成的影响。 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  的含量变化与  $\text{NO}_3^-$  呈正相关关系，受工厂排污污染的河水具有高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  以及  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。据此我们认为河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  可能主要来自人为活动，如农肥使用和燃煤过程。对河水重金属元素化学研究将了解流域环境污染状况提供有用信息。

## 参考文献：

- [1] Gibbs R J. Water chemistry of the Amazon River[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 36: 1061~1066.
- [2] Reeder S W, Hitchon B and Levinson A A. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin. Canada, 1. Factors controlling inorganic composition[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 36: 181~192.
- [3] Hu M, Stallard R F and Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. *Nature (London)*, 1982, 298: 550~553.
- [4] Stallard R F and Edmond J M. Geochemistry of the Amazon, 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load[J]. *J. Geophys. Res.*, 1983, 88: 9671~9688.
- [5] Stallard R F and Edmond J M. Geochemistry of the Amazon: Weathering chemistry and limits to dissolved inputs[J]. *J. Geophys. Res.*, 1987, 92: 8293~8302.
- [6] Goldstein S J and Jacobsen S B. The Nd and Sr isotopic systematics of river water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater[J]. *Chem. Geol.*, 1987, 48: 245~272.
- [7] 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]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 977~1009.
- [8] Elderfield H, Upstill—Goddard R and Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 971~997.
- [9] Huh Y, Tsoi M Y, Zaitsev A and Edmond J M. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 1657~1676.
- [10] Palmer M R and Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 2099~2111.
- [11] Zhang J and Huang W W. Dissolved trace metals in the Huanghe: The most turbid large river in the world[J]. *Wat. Res.*, 1993, 27: 1~8.
- [12] Zhang J, Huang W W, Liu M G, et al. Eco—social impact and chemical regimes of large Chinese River—a short discussion[J]. *Wat. Res.*, 1994, 28: 609~617.
- [13] Huang W W, Zhang J, Zhou Z H. Particulate element inventory of the Huanghe (Yellow River) a large, high—turbidity river[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 3669~3680.
- [14] 万国江等著. 碳酸盐岩与环境(卷一)[M]. 北京:地震出版社, 1995.
- [15] 张立城, 余中盛, 章申, 等著. 水环境化学元素研究[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1996. 119.
- [16] Meybeck M. Pathways of major elements from land to ocean through rivers[A]. In: J. M. Martin, J. D. Burton and D. Eisma (eds), *River Inputs to Ocean Systems* United Nations Press[C], New York, N. Y., 1981. 18~30.
- [17] Edmond J M, Palmer M R, Measures C I, Grant B and Stallard R F. The fluvial geochemistry and denudation rate

of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Braxil[J]. Geochim. Cosmochim. Acta,1995,59:3301~3325.

[18] Edmond J M, Palmer M R, Measures C I, Brown E T and Huh Y. Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela[J]. Geochim. Cosmochim. Acta,1996,60:2949~2976.

[19] Kempe S. Long-term records of CO<sub>2</sub> pressure fluctuations in fresh waters[A]. In: Transport of Carbon an Minerals in Major World Rivers Part 1. (ed. E. T. Degems) SCOPE/UNEP Sonderband[C], 1982,52:91~332.

[20] Stallard R F and 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]. J. Geophys. Res. ,1981,86:9844~9858.

[21] Négrel P, Allègre C J, Dupré B and Lewin E. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water; the Congo Basin Case[J]. Earth Planet. Sci. Lett,1993,120:59~76.

[22] 陈静生. 川贵地区长江干支流河水主要离子含量变化趋势及分析[J]. 中国环境科学,1998,18(2):131~135.

# HYDROGEOCHEMISTRY OF WUJIANG RIVER WATER IN GUIZHOU PROVINCE

HAN Gui-lin, LIU Cong-qiang

*(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002 China)*

**Abstract:** The chemical composition of Wujiang River water represents that of the river water from the typical carbonate rock areas. Its hydrogeochemical characteristics are different from those of the global major rivers; the river and its tributaries have high total dissolved solid concentrations, with Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> being dominant, Mg<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> coming next. Both Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> + Si account for 5%~10% of the cations and anions, respectively. These general features show that the chemical composition of the river water is mainly controlled by carbonate rock weathering, and the silicate and evaporate weathering plays a less important role in its formation. Production activity, mining practice and industry pollution have a certain influence on the chemical composition of the river water.

**Key words:** Carbonate rocks; Chemical weathering; Hydrochemistry; River water; Karst