

黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征

何姜毅¹ 张东^{2,3*} 赵志琦³

(¹陇东学院能源工程学院,甘肃庆阳 745000; ²河南理工大学资源环境学院,河南焦作 454000; ³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 选择我国黄河流域河水作为研究对象,分别在上游唐乃亥和青铜峡站,中游花园口站和下游的济南站对河水进行为期 2 年的逐月采样。分析河水主要离子浓度时空变化特征,探讨自然因素和人为活动对河水水化学组成的控制作用。结果表明:(1)黄河流域不同站点河水 pH 值变化范围 6.90~9.00,均值为 7.94,TDS 值变化范围为 178~685 mg·L⁻¹,均值为 453 mg·L⁻¹,河水 pH 均值呈现从上游到下游逐渐降低的趋势,TDS 均值呈现从上游到下游逐渐增加的趋势;(2)黄河流域不同站点河水水化学类型差异明显,上游唐乃亥站河水水化学类型以 HCO₃-Ca 型为主,青铜峡和花园口站河水水化学类型以 HCO₃-SO₄-Ca-Na 型为主,花园口站点个别月份河水水化学类型变为 SO₄-Ca-Mg 型和 Cl-Na 型,济南站河水水化学类型以 HCO₃-SO₄-Na-Ca 型为主,个别月份河水水化学类型变为 Cl-Na 型;(3)黄河流域不同站点受降雨稀释作用影响,丰水期(7 月份和 8 月份)河水溶解性离子含量普遍偏低,在冬季(12 月份左右)和冰融期(3 月份左右)河水溶解性离子含量普遍偏高;(4)黄河流域河水水化学组成主要受到自然因素控制,其中上游唐乃亥站河水受碳酸盐岩矿物化学风化影响较大,同时硫酸参与碳酸盐岩矿物化学风化;进入黄土高原区后,受硅酸盐岩矿物风化和蒸发盐岩矿物溶解影响增加。下游花园口和济南站河水 5 月份和 6 月份左右 NO₃⁻含量略微升高可能与农田灌溉回水有关。

关键词 黄河流域;水化学组成;时空变化;控制因素

Spatial and temporal variations in hydrochemical composition of river water in Yellow River Basin, China. HE Jiang-yi¹, ZHANG Dong^{2,3*}, ZHAO Zhi-qi³ (¹Institute of Energy Engineering, Longdong University, Qingyang 745000, Gansu, China; ²School of Environment and Resource, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; ³State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China).

Abstract: We seasonally collected river water samples at four stations along the Yellow River basin, namely Tangnaihai and Qingtongxia stations (upstream), Huayuankou station (middle stream), and Jinan station (downstream) for a period of two years. Major ion concentrations in the river water samples were determined to illustrate possible controlling roles of natural factors and anthropogenic activities. The results showed that: (1) The pH value of river water in different stations in the Yellow River basin ranged from 6.90 to 9.00 with a mean value of 7.94, and TDS values varied from 178 to 685 mg·L⁻¹, with an average value of 453 mg·L⁻¹. The average pH values decreased and TDS values increased along the flow path; (2) The water hydrochemical types varied at different stations. The water hydrochemical type was mainly HCO₃-Ca at Tangnaihai station, while HCO₃-SO₄-Ca-Na at both Qingtongxia and Huayuankou stations with SO₄-Ca-Mg and Cl-Na at Huayuankou station in some months, and HCO₃-SO₄-Na-Ca at Jinan station with Cl-Na in some months; (3) The dissolved ion concentrations varied in different seasons. The

国家自然科学基金项目(41573095 41173030)资助。

收稿日期: 2016-09-18 接受日期: 2017-02-16

* 通讯作者 E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn

values were often low in flood seasons, mainly in July and August, due to the dilution of rainwater, and high in winter (December) and ice melting (March) seasons; (4) The results of this study suggested that variations in water chemical compositions in Yellow River basin are mainly controlled by natural factors. Carbonate weathering dominates at Tangnaihai station with sulfuric acid acting. As the river flows into Loess Plateau, the silicate weathering and evaporite dissolution become dominant. Nitrate concentrations increased slightly in May and June at Huayuankou and Jinan stations, possibly related to agricultural irrigation.

Key words: Yellow River Basin; hydrochemical composition; spatial and temporal variation; controlling factor.

河流是陆地向海洋进行物质转移和能量交换的重要通道, 河流体系汇集了流域内各种物质来源所释放的物质组成特征, 同时其化学组成受流域的气候、岩性、土壤、植被等自然因素以及工业、农业、生活等人为因素的多重、多层次和多尺度相互综合影响。河流体系水化学研究不但可以反映流域地表风化作用、水环境质量特征, 还可以反映人类活动的影响特征, 因此对流域尺度水质变化的时间和空间变化特征及其控制因素进行分析, 不仅可以深化对陆地-海洋生物地球化学循环过程的自然因素和人为因素影响机理的认识, 而且可以为区域水质变迁研究提供重要资料, 因此对水质管理的宏观决策和地区安全具有重大科学与现实意义。

黄河是我国第二大水系, 是我国西北、华北地区重要水源, 为沿河流域农业、工业和生活用水提供大量淡水资源, 在我国经济发展中占有重要地位(高建飞等, 2011a)。黄河流域水化学研究由来已久, 乐嘉祥等(1963)对流域1958年8月水化学资料分析显示, 黄河流域水化学组成空间差异明显, 上游矿化度为全流域最低, 兰州-包头段矿化度升高与含盐土壤溶解、灌溉回水以及矿化度极高的祖厉河水混入有关, 下游受降雨影响矿化度降低。过常龄(1987)根据黄河流域1958—1979年水化学资料, 系统分析了流域水化学变化特征及其因素, 流域内气候条件、地形以及地质状况是造成黄河流域水化学空间变化的根本原因。陈静生等(2006)根据黄河流域1958—2000年水化学资料, 分析得出沉积岩化学风化以及干旱气候影响下溶解盐蒸发浓缩和结晶作用是控制河水离子化学组成的重要因素, 同时水库修建带来的农田灌溉回水也是引起黄河水质变化的重要因素。上述研究主要基于黄河流域不同水文站点年际水质资料, 进入21世纪后, 研究者开始集中采集黄河流域河水, 对其化学风化以及CO₂消耗量进行研究, 如李晶莹等(2003)分别在丰水期和

枯水期对黄河干流河水样品进行采集和分析, 结果表明, 流域碳酸盐和蒸发岩的溶解是最主要的风化过程, 对河水化学贡献率达到74.9%, 硅酸盐风化作用微弱。苏小四等(2006)对黄河干流河水进行采集和分析, 结果显示, 地表径流和岩溶地下水等水体对河水的补给以及灌溉回水是导致河水水化学组成的最主要因素。张龙军等(2009)通过黄河干流河水采集和分析, 计算了流域不同站点河水硅酸盐风化的贡献以及对CO₂消耗速率。Fan等(2014)对黄河干流河水进行采集和分析, 计算了流域不同类型岩石化学风化速率以及人为活动的影响。除了对黄河干流河水进行集中采集外, 部分研究者开始对流域某一或者几个站点进行每周采样, 阐明河水水化学组成的时间和空间变化特征。Ran等(2013, 2015a, 2015b)对黄河中游头道拐、潼关和下游利津站点河水进行周际采样, 分析河水CO₂分压、溶解性有机碳、颗粒态有机碳以及化学风化速率等的时空变化规律。Zhang等(2015)对龙门站点河水进行每周采样, 同时兼顾洪水期河水, 分析河水离子组成时间变化特征以及不同类型岩石的化学风化速率。另外还有部分研究者对黄河干流部分河段河水水化学组成变化特征进行研究, 如黄河兰州段以上(Wu *et al.*, 2005, 2008)、内蒙古河套平原(李文通, 1981; 汪敬忠等, 2013)以及黄河小浪底水库以下(王兵等, 2009; 张东等, 2012a; Zhang *et al.*, 2014)等。

目前对黄河流域断面河水高分辨率水质分析仅涉及黄河中游和下游, 对黄河上游地区高分辨率水化学分析尚不足, 本研究对黄河上游的唐乃亥和青铜峡站点进行为期2年的高分辨率水质采集和分析, 同时选择下游花园口和济南站点作为对照, 研究目的包括: (1) 黄河流域干流河水水化学组成的空间变化特征; (2) 黄河流域上游、中游和下游河水水化学组成的时间变化特征; (3) 黄河流域干流河水水化学组成的主要控制因素。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

黄河发源于青藏高原巴颜喀拉山脉北麓,河流全长 5464 km,流域面积 $0.75 \times 10^6 \text{ km}^2$ (不含内流区面积 $0.04 \times 10^6 \text{ km}^2$) (高建飞等, 2011b), 多年径流量均值 $58.02 \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 在全国河流径流量中排名中位于第七(陈静生等, 2006)。黄河流域属典型季风气候区, 降雨集中在 7—10 月份, 年平均降雨量和蒸发量分别为 476 和 1100 mm (陈静生等, 2006), 其中上游和中游位于干旱和半干旱地区, 年均降雨量低于 150 mm, 下游地区较湿润, 降雨量大于 900 mm。年均气温上游为 1~8 °C, 中游为 8~14 °C, 下游为 12~14 °C (陈静生等, 2006)。

黄河流域地质条件复杂, 出露岩石类型多样(图 1), 流域南部和西北部广布距今约 1.5~2.5 亿年的片岩、片麻岩、大理岩、岩浆岩、变质火成岩和碎屑岩等 (Zhang *et al.*, 1995); 沿河高地和深谷地带则广泛出露碳酸盐岩, 含煤地层以及古生代到中生代的碎屑岩 (Zhang *et al.*, 1995); 白垩纪和第三纪红色碎屑岩 (含石膏夹层) 主要出现在流域上游和中游, 这些地层对沿途地表水和地下水组成影响较大 (乐嘉祥等, 1963)。黄河中游第四纪黄土沉积面积约 $0.3 \times 10^6 \text{ km}^2$, 占整个流域面积的 40% 左右。

1.2 采样方法

黄河流域上游、中游和下游分界点分别是位于内蒙古境内的头道拐以及位于河南省境内的花园口。为研究黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征, 分别在上游、中游和下游设置 4 个采样点, 其中上游包括唐乃亥和青铜峡, 中游控制点为花

园口, 下游控制点为济南。唐乃亥和花园口采样时间从 2012 年 7 月至 2014 年 6 月, 每月采集一次样品, 持续 2 年; 青铜峡采样时间从 2013 年 7 月至 2015 年 6 月, 每半月采集一次样品, 持续 2 年; 济南采样时间从 2012 年 12 月至 2014 年 6 月, 每月采集一次样品, 持续时间为 19 个月。

样品采集现场记录水样的 pH 和 TDS 值, 然后运回实验室, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤分装, 其中阳离子样品置于 50 mL 塑料离心管内, 加入 2 滴二次蒸馏的浓硝酸, 密封保存; 阴离子样品置于 50 mL 塑料离心管内, 不加任何保护剂, 样品置于 4 °C 冰箱内冷藏保存待测。样品测试在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完成, 其中阳离子采用等离子体原子吸收光谱仪 (ICP-AES) 测定, 阴离子采用离子色谱仪 (IC-90) 测定, 测定结果优于 5%。 HCO_3^- 离子浓度采用盐酸滴定法, 盐酸浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。河水流量数据来自黄河网 (<http://www.yellowriver.gov.cn/>)。

1.3 质量控制

采用电荷平衡法检验测试结果准确性, 对溶解性总阳离子当量 ($\text{TZ}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$) 和溶解性总阴离子当量 ($\text{TZ}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$) 进行比较, 得出标准无机离子平衡常数 ($\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+ \times 100\%$) (Han *et al.*, 2004, 2010; Xu *et al.*, 2010), 该值小于 5%, 一般认为水中可溶性的阴阳离子达到平衡, 水质分析结果可靠。

黄河流域河水标准无机离子平衡常数 (NICB) 变化范围 -23% ~ 21%, 其中 50% 的河水样品 NICB 值介于 -5% ~ 5%, 70% 的河水样品 NICB 值介于 -10% ~ 10%, 仅有 7% 的样品 NICB 值大于 15% 或者

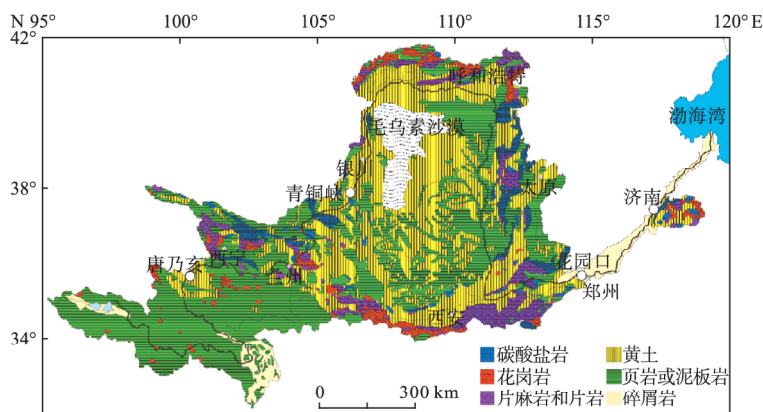


图 1 黄河流域地质示意图

Fig.1 Geology map of Yellow River Basin

小于-15%, 本研究所得出的水质分析结果是可靠的。

2 结果与分析

2.1 黄河流域河水 pH 值和 TDS 值组成特征

黄河流域河水 pH 值变化范围 6.90~9.00, 均值为 7.94(表 1), 其中上游唐乃亥站河水 pH 值变化范围 6.90~8.30, 均值为 7.99; 青铜峡站河水 pH 值变化范围 7.10~9.00, 均值为 8.07; 花园口站河水 pH 值变化范围 7.20~8.30, 均值为 7.85; 济南站河水 pH 值变化范围 7.10~8.30, 均值为 7.66(表 1)。黄河流域河水 TDS 值变化范围 178~685 mg · L⁻¹, 均值为 453 mg · L⁻¹(表 1), 其中上游唐乃亥站河水 TDS 值变化范围 178~330 mg · L⁻¹, 均值为 267 mg · L⁻¹; 青铜峡站河水 TDS 值变化范围 315~625 mg · L⁻¹, 均值为 448 mg · L⁻¹; 花园口站河水 TDS 值变化范围 392~685 mg · L⁻¹, 均值为 546 mg · L⁻¹; 济南站河水 TDS 值变化范围 517~655 mg · L⁻¹, 均值为 580 mg · L⁻¹。黄河流域河水 pH 均值总体呈现从上

游到下游逐渐降低的趋势, 河水 TDS 均值呈现逐渐升高的趋势(图 2)。

前人对黄河流域河水 pH 值和 TDS 值的空间和时间变化特征也进行过研究, 苏小四等(2006)研究表明, 黄河流域河水 pH 值变化范围为 7.49~8.18, 均值为 7.84, 其中唐乃亥站河水 pH 值为 8.03, 青铜峡站河水 pH 值为 7.77, 花园口站河水 pH 值为 7.63, 济南站河水 pH 值为 7.89; 河水 TDS 值变化范围为 238~876 mg · L⁻¹, 均值为 546 mg · L⁻¹, 其中上游唐乃亥和青铜峡站黄河河水 TDS 值分别为 238 和 550 mg · L⁻¹, 中游花园口站黄河河水 TDS 值为 585 mg · L⁻¹, 下游济南站黄河河水 TDS 值为 575 mg · L⁻¹。Fan 等(2014)对黄河流域河水分析结果表明, 黄河河水 pH 值变化范围为 7.42~9.82, 均值为 8.02, 最高值出现均出现在上游支流, 分别是玛多(pH=9.82)和乌梁素海(pH=9.48), 唐乃亥站河水 pH 值为 7.82, 花园口站河水 pH 值为 7.69, 济南站河水 pH 值为 7.66; 河水 TDS 值变化范围 261.5~9177 mg · L⁻¹, 均值为 557 mg · L⁻¹, 最高值均出现

表 1 黄河流域河水水化学组成统计

Table 1 Chemical composition of river water in Yellow River Basin

地点	统计参数	pH	TDS (mg · L ⁻¹)	Ca ²⁺ (μeq · L ⁻¹)	Mg ²⁺ (μeq · L ⁻¹)	Na ⁺ (μeq · L ⁻¹)	K ⁺ (μeq · L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (μeq · L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (μeq · L ⁻¹)	Cl ⁻ (μeq · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (μeq · L ⁻¹)	TZ ⁺ (μeq · L ⁻¹)	TZ ⁻ (μeq · L ⁻¹)	NICB (%)
唐乃亥 N=24	最小值	6.90	178	1886	852	252	0	421	2384	151	28	3109	3157	-23
	最大值	8.30	330	3455	1732	1249	54	1336	5022	537	79	5626	6129	18
	中间值	8.10	278	2814	1407	466	29	606	3616	354	54	4882	4881	3
	均值	7.99	267	2800	1404	577	29	762	3568	348	54	4810	4732	2
	标准偏差	0.32	42	369	185	303	18	287	658	115	13	644	810	9
青铜峡 N=50	最小值	7.10	315	2775	1738	1193	59	826	3210	1070	16	6108	5215	-13
	最大值	9.00	625	3665	2960	4761	137	3630	3754	3153	265	11353	10390	17
	中间值	8.10	433	3127	2032	2509	78	2176	3394	1635	151	7749	7309	5
	均值	8.07	448	3173	2099	2558	80	2260	3435	1719	149	7911	7562	4
	标准偏差	0.55	72	244	305	842	14	552	135	531	54	1347	1147	7
花园口 N=24	最小值	7.20	392	2618	1696	1300	39	1934	2738	1383	146	6257	7069	-21
	最大值	8.30	685	4190	3096	4856	141	3627	4763	3746	353	11598	11820	12
	中间值	7.90	539	3265	2578	2869	107	2840	3747	2645	262	9116	9253	-3
	均值	7.85	546	3350	2582	3127	102	2892	3708	2642	248	9161	9489	-4
	标准偏差	0.31	76	385	327	1054	26	524	497	582	62	1386	1316	9
济南 N=20	最小值	7.10	517	3027	2410	2545	53	2363	3115	1921	176	8593	8179	-23
	最大值	8.30	655	4853	3937	4933	147	3691	4311	3954	335	12099	11138	21
	中间值	7.80	590	3461	2720	3949	102	2935	3825	2753	229	10129	9893	8
	均值	7.66	580	3590	2828	3780	104	2979	3766	2785	241	10301	9771	4
	标准偏差	0.33	47	526	410	751	25	426	338	441	48	953	924	11
全流域 N=118	最小值	6.90	178	1886	852	252	0	421	2384	151	16	3109	3157	-23
	最大值	9.00	685	4853	3937	4933	147	3691	5022	3954	353	12099	11820	21
	中间值	7.90	467	3161	2199	2563	79	2369	3515	1875	164	8150	7937	4
	均值	7.94	453	3204	2180	2478	78	2205	3574	1809	165	7940	7753	2
	标准偏差	0.46	125	435	570	1321	34	925	422	982	86	2153	2088	9

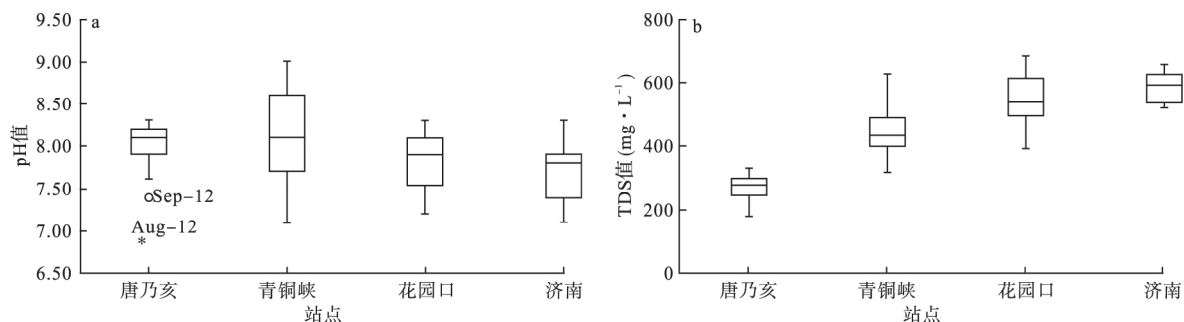


图2 黄河流域不同站点河水 pH 值和 TDS 值分布

Fig.2 Distributions of pH and TDS values of river water in different stations in Yellow River Basin

在支流,其中唐乃亥站河水 TDS 值为 $281.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,花园口站河水 TDS 值为 $640.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,济南站河水 TDS 值为 $612.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Ran 等(2015b)对黄河流域头道拐、潼关和利津站点河水分析结果表明,黄河河水 pH 值变化范围为 $7.03 \sim 8.53$,夏季河水 pH 值高于冬季,3 个站点 TDS 均值分别为 578 、 703 和 $639 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Zhang 等(2015)对龙门站河水进行采样分析,结果表明河水 pH 值范围为 $7.05 \sim 8.71$,TDS 值范围为 $527 \sim 1066 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最高值出现在 1 月,最低值出现在 7 月。陈静生等(2006)对 1958—2000 年黄河干流河水 pH 值和 TDS 值统计结果表明,河水 TDS 浓度的中位值为 $452 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中青铜峡站河水 pH 均值为 8.20 ,TDS 均值为 $424 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,花园口站河水 TDS 均值为 $521 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,济南站(泺口)河水 TDS 均值为 $491 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Wu 等(2008)于 2005 年夏天和 2006 年冬天对黄河上游刘家峡水库附近的河水分析表明,河水 TDS 值分别为 339 和 $354 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本次研究结果与前人研究结果接近,说明控制河水 pH 值和 TDS 含量的因素变化不大。

2.2 黄河流域河水离子含量组成特征

黄河流域河水溶解性总阳离子当量(TZ^+)变化范围为 $3109 \sim 12099 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $7940 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),显著高于全球河水均值($1250 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) (Meybeck,1981),也高于我国乌江流域河水均值($4.14 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$)和长江流域河水均值($2.8 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$) (Han *et al.*, 2004),其中唐乃亥站河水 TZ^+ 变化范围为 $3109 \sim 5626 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $4810 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),青铜峡站河水 TZ^+ 变化范围为 $6108 \sim 11353 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $7911 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),花园口站河水 TZ^+ 变化范围为 $6257 \sim 11598 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $9161 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),济南站河水 TZ^+ 变化范围为

$8593 \sim 12099 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $10301 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1)。Fan 等(2014)研究结果表明,黄河流域丰水期河水(2012 年 7—8 月) TZ^+ 变化范围为 $3 \sim 10 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Zhang 等(2015)研究表明,2013 年龙门站河水 TZ^+ 变化范围为 $7880 \sim 15786 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

黄河流域河水溶解性总阴离子当量(TZ^-)变化范围为 $3157 \sim 11820 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $7753 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),其中唐乃亥站河水 TZ^- 变化范围为 $3157 \sim 6129 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $4732 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),青铜峡站河水 TZ^- 变化范围为 $5215 \sim 10390 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $7562 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),花园口站河水 TZ^- 变化范围为 $7069 \sim 11820 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $9489 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),济南站河水 TZ^- 变化范围为 $8179 \sim 11138 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $9771 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1)。

黄河流域唐乃亥站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,以 Ca^{2+} 为主,占溶解性总阳离子当量比例范围为 $50\% \sim 65\%$,均值为 58% ;主要阴离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,以 HCO_3^- 为主,占溶解性总阴离子当量比例范围为 $65\% \sim 84\%$,均值为 78% ,河水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{Ca}$ 型为主(图 3);青铜峡站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主,占比范围分别为 $31\% \sim 50\%$ 和 $20\% \sim 42\%$,均值分别为 41% 和 32% ;主要阴离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,占溶解性总阴离子当量比例范围分别 $33\% \sim 63\%$ 和 $16\% \sim 35\%$,均值分别为 46% 和 30% ,河水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{SO}_4 \text{Ca-Na}$ 型为主(图 3);花园口站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主,占比范围分别为 $29\% \sim 51\%$ 和 $21\% \sim 44\%$,均值分别为 37% 和 33% ;主要阴

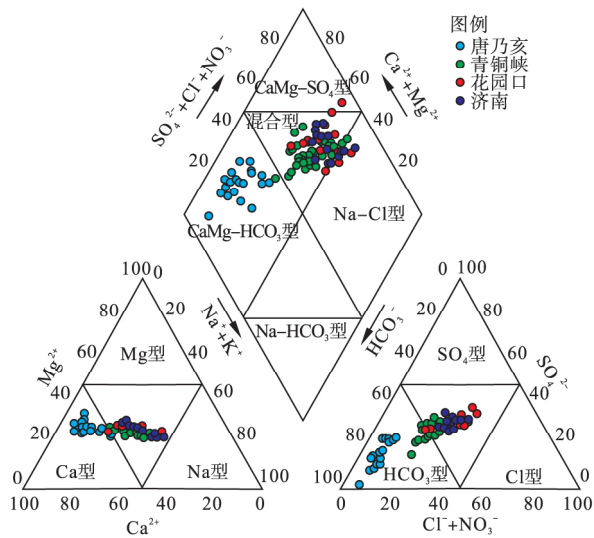


图3 黄河流域河水 Piper 三线图
Fig.3 Piper map of river water in Yellow River Basin

离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 占溶解性总阴离子当量比例范围分别为 30%~51% 和 27%~35%, 均值分别为 39% 和 30%。河水水化学类型以 $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Na}$ 型为主, 个别月份河水水化学类型变为 $\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Mg}$ 型和 $\text{Cl}-\text{Na}$ 型(图 3); 济南站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主, 占比范围分别为 25%~45% 和 29%~42%, 均值分别

为 37% 和 35%; 主要阴离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 占溶解性总阴离子当量比例范围分别为 30%~45% 和 27%~36%, 均值分别为 39% 和 30%。河水水化学类型以 $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca}$ 型为主, 个别月份河水水化学类型变为 $\text{Na}-\text{Cl}$ 型(图 3)。

3 讨论

3.1 黄河流域河水 pH 值和 TDS 值的空间和时间变化趋势

结合流量数据, 绘制黄河流域不同站点河水时间变化曲线(图 4), 发现: ①上游唐乃亥和青铜峡站河水 pH 值和 TDS 值与河水流量呈现负相关关系(分别为 $r^2=0.37$ 和 0.42), 即丰水期河水 pH 值较低, TDS 值较低, 而枯水期河水 pH 值较高, TDS 值较高(图 4a、图 4b); ②中游花园口和下游济南站河水 pH 值和 TDS 值与河水流量之间关系不明显(图 4c、图 4d)。

黄河流域上游唐乃亥和青铜峡河水 pH 值和 TDS 值与黄河支流之一的沁河流域河水 pH 值和 EC 值变化规律基本一致(秦勇等 2016), 说明水-岩作用以及大气降水输入作用是控制河水 pH 值和 TDS 值变化的重要因素。黄河上游广泛分布页岩或泥板岩、碳酸盐岩和黄土等(图 1), 前人研究结果表

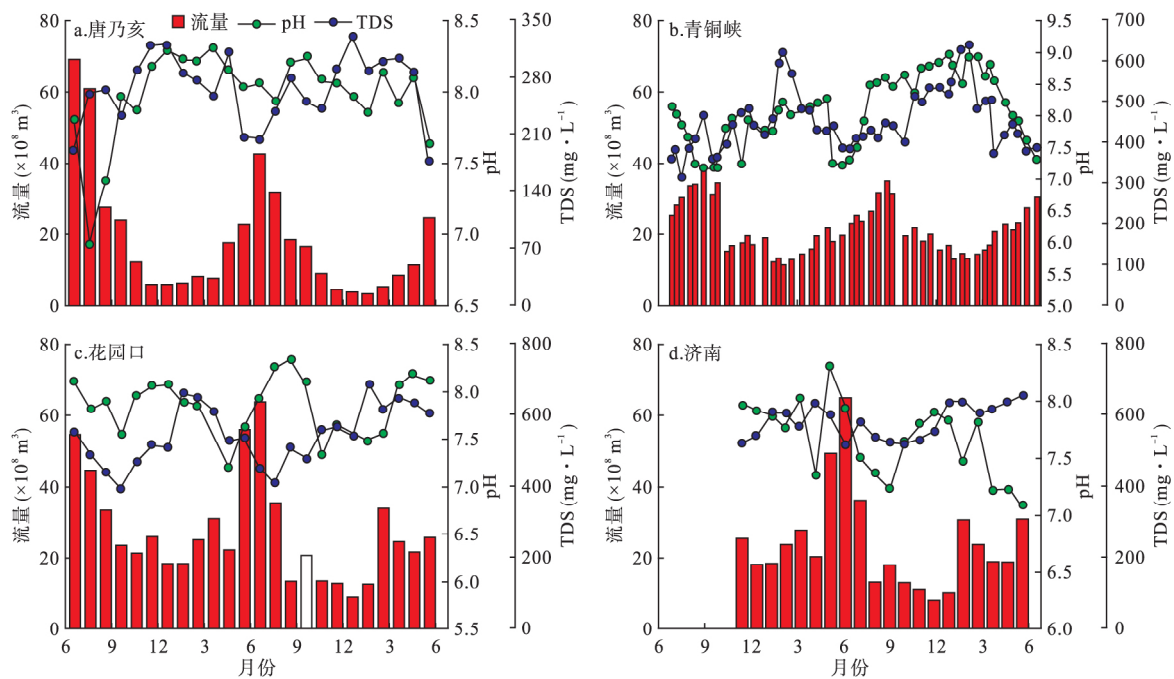


图4 黄河流域不同站点河水流量、pH 值和 TDS 值的时间变化特征
Fig.4 Temporal variations of discharge, pH and TDS values at different stations in Yellow River Basin

明(Wu *et al.*, 2005, 2008; Fan *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015), 黄河流域碳酸盐岩矿物化学风化以及蒸发岩类矿物化学风化是其主导的, 硅酸盐岩矿物化学风化较微弱, 因此与我国南方部分花岗岩主导地区河流 pH 值比较而言(李甜甜等, 2007), 黄河流域河水 pH 值较高, 显示碳酸盐岩化学风化对河水 pH 值的控制作用(秦勇等, 2016)。与此同时, 丰水期大气降水对河水贡献较大, 我国北方地区大气降水 pH 值较低, 瓦里关山作为中国大气本底观测台站, 1997 年大气降水 pH 均值为 6.38, EC 均值为 14.58 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (汤洁等, 2000), 黄河流域受人类活动影响大的区域大气降水 pH 值则更低, 如 2012 年太原地区大气降水 pH 均值仅为 5.27(姚孟伟等, 2014)。丰水期黄河河水 TDS 值降低与大气降水输入有关, TDS 值低的大气降水混入后, 起到稀释作用, 从而降低河水 TDS 含量。

黄河中游花园口站以及下游济南站河水 pH 值和 TDS 值与河水径流量没有明显相关关系, 可能与黄河中游多级水库有关, 梯级水库改变了河流原有径流状态, 对雨水作用的响应并不那么明显, 同时每年一次的调水调沙试验带来的“人工洪峰”与丰水期雨水增加引起的洪峰性质不同, 也是造成河水 pH 和 TDS 值与河水径流量关系不明显的重要原因。

3.2 黄河流域河水水化学组成的时空变化特征

黄河流域不同站点河水主要阳离子和阴离子时间变化曲线如图 5 所示, 可以看出: 4 个站点丰水期(7 和 8 月) 河水溶解性离子含量普遍较低, 以青铜峡站点表现最为明显; 冰融期(3 和 4 月) 河水溶解性离子普遍较高, 以青铜峡站点表现最为明显。

黄河上游唐乃亥站点河水重要补给来源是大气降水和地下水, 区内海拔在 4000 m 以上, 区内多年冻土层上部地表活动层潜水与河水关系密切(李孝廉等, 2010)。雨季河水离子含量水平较低, 进入 9 月份后河水离子含量逐渐升高, 到 12 月河水离子含量达到最高值, 后又逐渐降低, 春季(5 月) 时河水离子含量再次升高, 但低于 12 月河水离子含量水平(图 5a、图 5b)。值得指出的是, 唐乃亥站点河水中 SO_4^{2-} 含量的时间变化特征没有上述明显特征, 几个高值区分布在第一水文年的 8 和 5 月, 第二水文年的 9、10、1、2、4 和 5 月; Na^+ 含量在第二个水文年要高于第一个水文年。

黄河上游青铜峡站点河水离子含量高于唐乃亥

站点(图 2), 与兰州-青铜峡间含盐量高的支流河水混入有关(乐嘉祥等, 1963; 过常龄, 1987; 陈静生等, 2006), 如祖厉河和清水河等(Fan *et al.*, 2014; 于艳青等, 2014)。雨季河水离子含量水平较低, 12 月份左右达到一个高值, 冰融期(3 月份) 达到最高值(第一水文年河水中 HCO_3^- 除外)(图 5d), 两个连续水文年间, 河水离子含量时间变化趋势一致。

黄河花园口站点河水受到头道拐-花园口间的万家寨水库、三门峡水库以及小浪底水库周期性蓄水的影响, 河水离子的时间变化特征与上游唐乃亥和青铜峡变化特征略有不同, 第一个水文年 10 月份河水离子含量最低, 后续持续升高, 2 月份离子含量最高, 第二个水文年 7 月份河水离子含量普遍较低, 后续月份河水离子含量持续升高, 在 2 月份离子含量达到最高(图 5e、图 5f)。同样地, 河水 Na^+ 含量在第二个水文年含量高于第一个水文年含量(图 5e)。Zhang 等(2015) 对黄河中游龙门水文站对黄河河水的研究表明, 冰融期河水溶解组分含量升高除了与冰水与固体颗粒物之间长时间的化学风化有关外, 还与土壤解冻后携带大量溶解性离子进入河水有关。

黄河济南站河水溶解阳离子含量在第一个水文年中 5 月份达到最大, 第二个水文年 3 月份达到最大(图 5g); 溶解阴离子含量在第一个水文年 2 和 3 月份处于高值, 第二个水文年也是 2 和 3 月份处于高值(图 5h)。但是河水离子中含量在第二个水文年的 8 和 9 月份有突然升高的趋势, 在 10 月份又降低, 这与花园口站点河水离子含量变化一致(图 5), 可能与小浪底水库 7 月份放水后, 8 和 9 月份蓄水引起河水流量降低, 同时水体蒸发等作用导致水体离子浓度升高有关。

3.3 黄河流域河水水化学组成的控制因素

河水搬运物质可能来源主要包括岩石/土壤风化以及人为输入(Meybeck, 1987; Gaillardet *et al.*, 1999), 其中前者主要指 CO_2 或其他酸性介质在水文过程驱动下溶解碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物, 在个别地区蒸发盐岩溶解和硫化物矿物氧化也较为重要, 后者主要以大气沉降、农业施肥、工业和城镇污水排泄为标志。

3.3.1 水-岩作用 黄河流域兰州以上广泛分布碳酸盐岩矿物, 兰州-头道拐段重要支流祖厉河、清水河以及苦水河等, 沟谷多切穿黄土, 嵌入第三纪甘肃

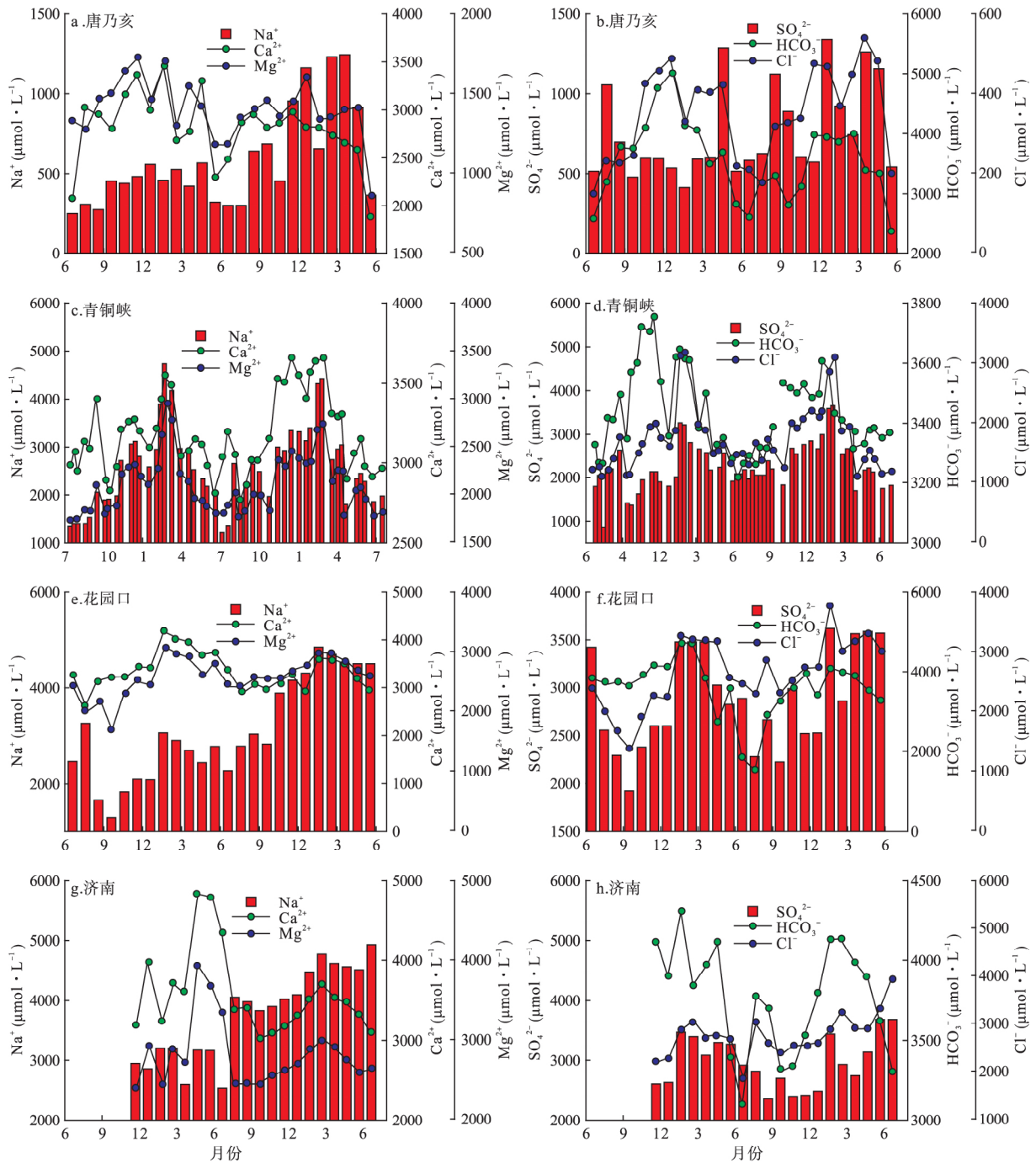


图5 黄河流域不同站点河水水化学组成的时间变化特征
Fig.5 Temporal variations of chemical compositions at different stations in Yellow River Basin

红层,形成富含硫酸盐的高矿化度水(过常龄, 1987)。头道拐-花园口段流经黄土高原中心区,黄土中含15%碳酸盐,5%蒸发岩,粘土矿物含量在75%左右(许卉等,2002)。花园口以下主要流经第四纪碎屑岩。碳酸盐矿物溶解产生的Ca/Na和Mg/Na摩尔比值分别为50和20(Gaillardet et al., 1999),硅酸盐矿物溶解产生的Ca/Na和Mg/Na摩

尔比值分别为0.35和0.24(Li et al., 2014)。蒸发盐溶解产生的Ca/Na和Mg/Na摩尔浓度比值分别为0.17和0.02(Li et al., 2014)。黄河流域河水离子组成主要介于碳酸盐岩矿物风化和硅酸盐岩矿物风化之间(图6a),上游唐乃亥站点河水离子组成更靠近碳酸盐岩溶解一端,显示黄河上游碳酸盐岩矿物溶解对河水离子组成的贡献,同时Na⁺摩尔浓度较Cl⁻

摩尔浓度高,显示除蒸发盐溶解外,硅酸盐岩矿物溶解的贡献(图 6b)(Xiao *et al.*, 2016)。青铜峡站点河水除碳酸盐岩矿物溶解外,蒸发盐岩和硅酸盐岩溶解贡献开始增加(图 6),花园口站点多数河水 Na^+/Cl^- 靠近蒸发盐(氯化钠)溶解线,说明蒸发盐岩贡献比例增大,与汇集流经黄土高原的河水有关(Xiao *et al.*, 2016),济南站点多数河水 Na^+ 摩尔浓度较 Cl^- 摩尔浓度高,显示除蒸发盐岩溶解外的硅酸盐岩矿物溶解的贡献。Gibbs 图也表明(图 7),黄河流域 4 个站点河水均位于岩石作用范围,蒸发作用和降水作用对河水离子组成影响不大。

3.3.2 硫酸参与碳酸盐岩矿物的溶解过程 自然界中参与碳酸盐岩矿物化学风化反应的媒介主要包括碳酸、硫酸和硝酸等。碳酸来源包括大气 CO_2 溶解以及土壤 CO_2 溶解等(Karim *et al.*, 2000),硫酸则主要来自大气酸沉降和硫化物矿物氧化,硝酸主要来自酸雨以及铵的化合物氧化等(付善明等, 2006; 刘丛强等 2008)。

黄河流域河水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度比值范围为 0.88~2.49,均值为 1.51,从上游到下游

4 个站点河水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度比值均值分别为 1.20、1.53、1.62 和 1.72,逐渐增加;河水 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度比值范围为 0.10~1.12,均值为 0.62,从上游到下游 4 个站点河水 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度比值均值分别为 0.22、0.66、0.79 和 0.80,逐渐增加。黄河流域河水中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 不能被 $[\text{HCO}_3^-]$ 完全平衡, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 当量浓度高于 $[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度(图 8a),如果考虑 $[\text{SO}_4^{2-}]$,则河水中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 趋于平衡(图 8b),说明 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与部分 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 是同源的,这种来源包括两种途径:一种是硫酸参与碳酸盐岩矿物化学风化(图 9 中 B 点和 C 点),另一种是含 CaSO_4 和 MgSO_4 矿物溶解。黄河上游唐乃亥站点河水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 当量浓度远高于 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 当量浓度,而进入黄土高原后,河水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 当量浓度开始接近 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 当量浓度(图 8d),说明含 CaSO_4 和 MgSO_4 矿物溶解的贡献在增加。同时 $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 当量浓度也不能完全被 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 当量浓度平衡(图 8b),可能与部分 $[\text{HCO}_3^-]$ 来自硅酸盐岩矿物风

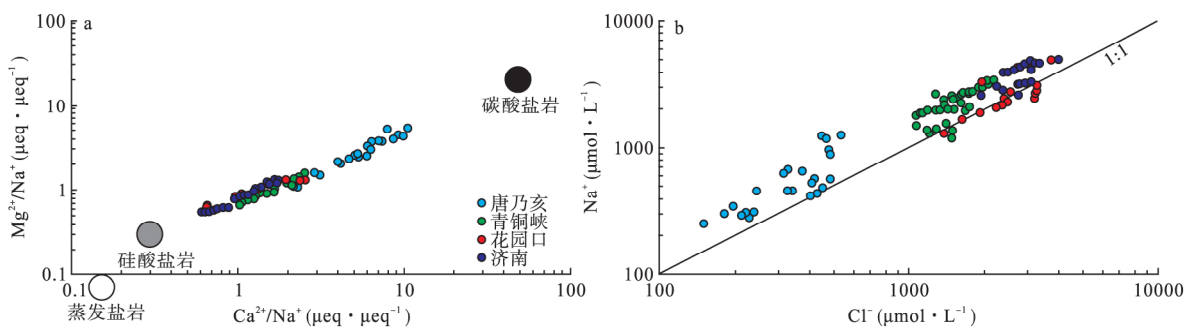


图 6 黄河流域河水离子摩尔浓度比值(a)以及 Cl^- 和 Na^+ 关系(b)图
Fig.6 Molar ratio of ions and the relationship of Cl^- and Na^+ of river water in Yellow River Basin

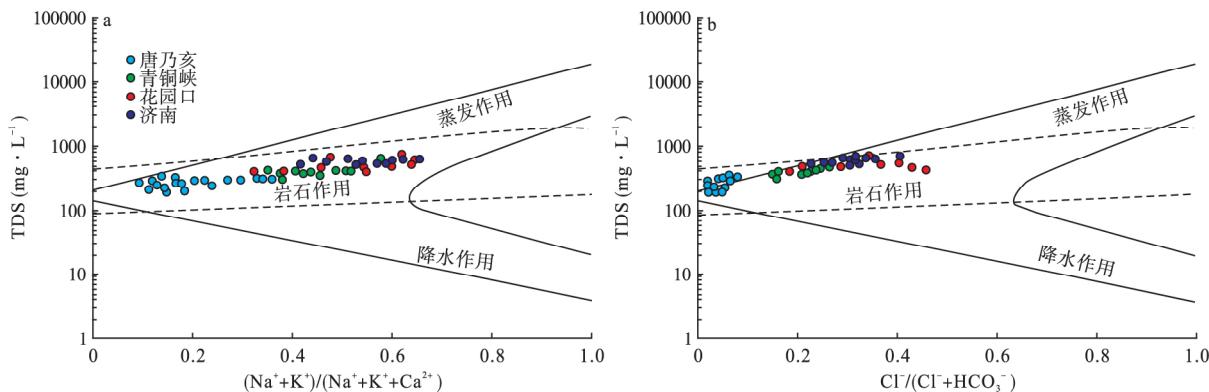


图 7 黄河流域河水的 Gibbs 图(质量浓度比值)
Fig.7 Gibbs map of river water in Yellow River Basin

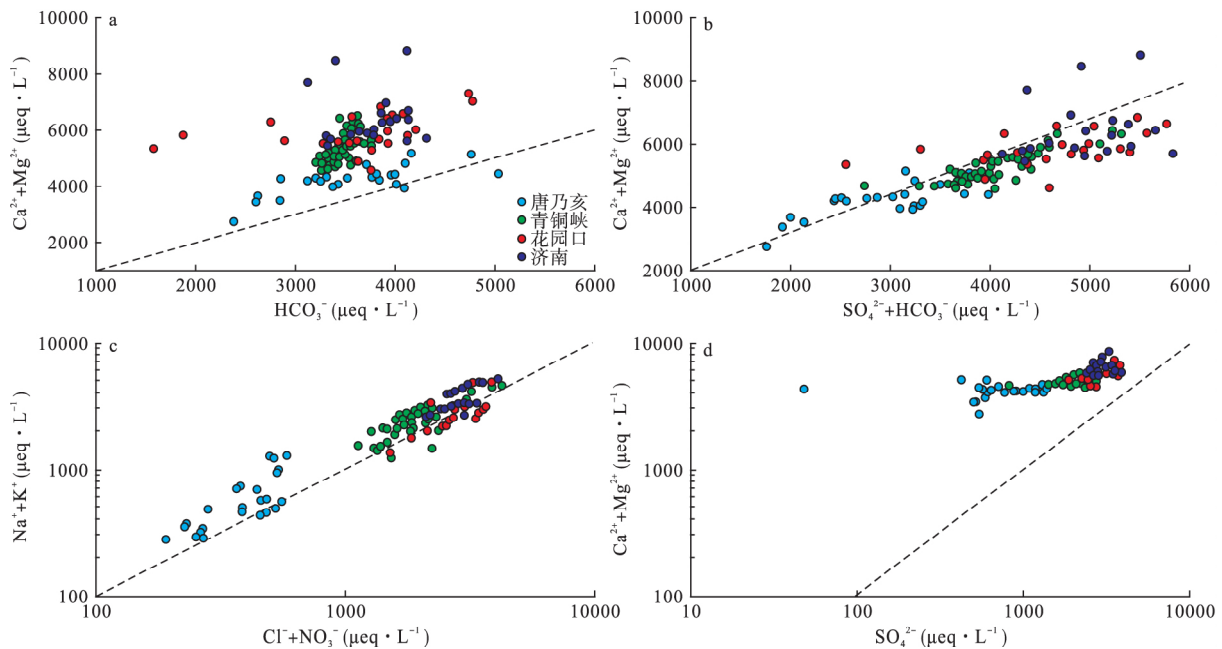


图 8 黄河流域河水主要离子当量浓度关系
Fig.8 Relationship of molar concentrations between major ions in river water in Yellow River Basin

化有关, 这一点也可以从图 8c 中看出, 河水中 $[Na^+ + K^+]$ 不能被 $[Cl^- + NO_3^-]$ 平衡, 显示硅酸盐矿物风化的贡献。

3.3.3 人为输入影响 河水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 常作为人为输入的特征污染物, 黄河流域河水 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 呈现良好的正相关关系(表 2), 这些离子与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 之间也有很好的正相关关系(表 2)。

河水硝酸盐来源一般包括大气降水、土壤有机氮矿化、合成化学肥料、人畜粪便、工业废水和生活污水以及农业灌溉退水等(张东等, 2012b)。黄河

流域不同站点河水 NO_3^- 含量呈现从上游到下游逐渐升高的趋势, 并同时呈现丰水期最低, 2 和 3 月份左右达到最高的趋势(表 1 和图 10a)。丰水期河水 NO_3^- 含量受降水稀释影响(唐乃亥站点附近瓦里关山 1997 年大气降水中 NO_3^- 含量均值仅为 $8.3 \mu eq \cdot L^{-1}$ (汤洁等, 2000))。2 和 3 月份左右含量升高除与冰融期土壤溶解外, 还可能与人为输入生活污水等有关。黄河流域引黄灌溉区域主要集中在宁夏平原、内蒙古河套平原以及河南平原等(陈静生等, 2000), 下游花园口和济南站河水 5 和 6 月份左右 NO_3^- 含量略微升高可能与之有关(图 10a)。上游唐乃亥站点河水少受城市污水影响(图 10b), 青铜峡、花园口以及济南站河水受到城市污水的影响, 花园口站点河水还受到农业面源的影响(图 10b), 这与 Liu 等(2013) 和张东等(2012b) 研究结

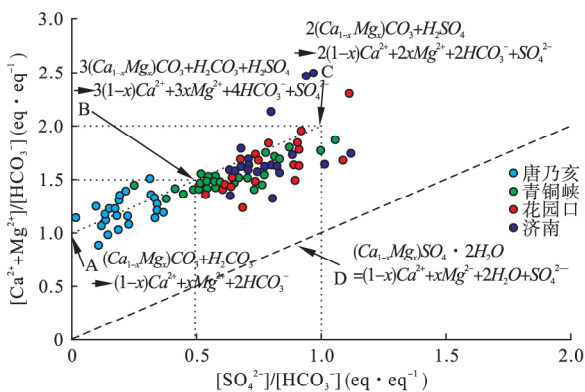


图 9 黄河流域河水 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$ 和 $[SO_4^{2-}] / [HCO_3^-]$ 摩尔浓度比值关系
Fig.9 Ion equivalent concentration ratios of river water in Yellow River Basin

表 2 黄河流域河水溶解性离子间相关性
Table 2 Correlation coefficients of dissolved ions of river water in Yellow River Basin

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
Mg^{2+}	0.83 **						
Na^+	0.51 **	0.83 **					
K^+	0.51 **	0.77 **	0.81 **				
HCO_3^-	0.45 **	0.31 **	0.18 *	-0.03			
Cl^-	0.64 **	0.91 **	0.92 **	0.80 **	0.24 *		
SO_4^{2-}	0.66 **	0.87 **	0.86 **	0.80 **	0.18 *	0.94 **	
NO_3^-	0.61 **	0.82 **	0.78 **	0.67 **	0.40 **	0.85 **	0.84 **

* 代表 0.05 水平差异显著性; ** 代表 0.01 水平差异显著性。

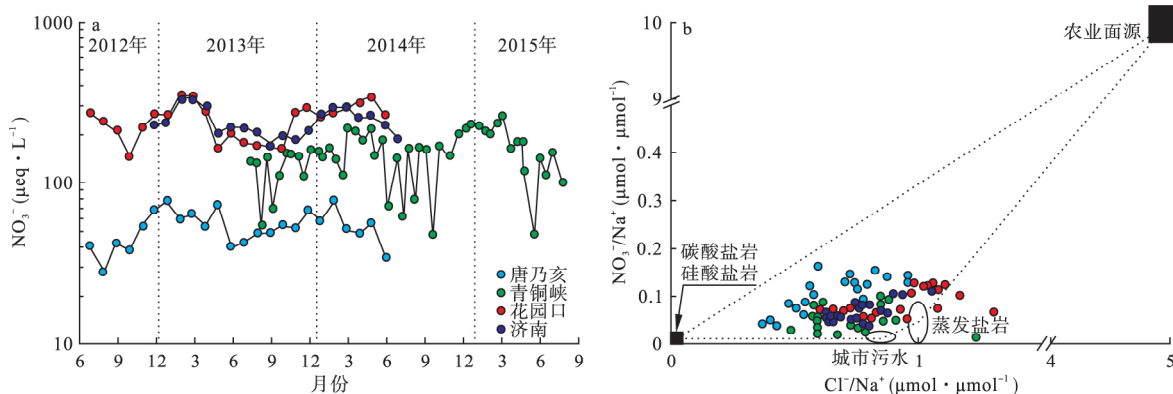


图 10 黄河流域不同站点河水 NO_3^- 含量时间变化 (a) 以及 $[\text{NO}_3^-]/[\text{Na}^+]$ 和 $[\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+]$ 摩尔浓度比值关系图 (b)
 Fig.10 Temporal variations of NO_3^- contents (a) and ion equivalent concentration ratios (b) of river water in different station in Yellow River Basin

论一致。

4 结论

黄河流域从上游到下游 4 个站点河水 pH 均值分别为 7.99、8.07、7.85 和 7.66, TDS 均值分别为 267、448、546 和 580 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 均值呈现逐渐降低的趋势, TDS 均值呈现逐渐增高的趋势, 显示河水溶解组分逐渐增加。

黄河流域河水溶解性总阳离子当量变化范围为 3109~12099 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 7940 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 从上游到下游 4 个站点河水总阳离子当量均值分别为 4810、7911、9161 和 10301 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶解性总阴离子当量变化范围为 3157~11820 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 7753 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 从上游到下游 4 个站点河水总阴离子当量均值分别为 4732、7562、9489 和 9771 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。上游唐乃亥站点河水阳离子以 Ca^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主, 青铜峡和花园口站点河水阳离子以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主, 阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 济南站点河水阳离子以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主。

黄河流域 4 个站点丰水期 (7 和 8 月) 受降雨稀释作用影响, 河水溶解性离子含量普遍较低; 冬季受地下水混入以及人为活动影响, 河水溶解性离子含量普遍较高; 冰融期 (3 和 4 月) 受土壤水融解等作用影响, 河水溶解性离子含量再次升高。

黄河流域河水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度比值均值为 1.51, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度比值均值为 0.62, 从上游到下游 4 个站点河水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量浓度比值

均值逐渐增加, 显示硫酸参与碳酸盐岩化学风化作用增强, 同时含有 CaSO_4 和 MgSO_4 矿物溶解的贡献比例也在增加。

黄河流域 4 个不同站点河水 NO_3^- 含量在 2 和 3 月份左右达到最高, 可能与人为输入生活污水以及冰融期土壤溶解有关, 下游花园口和济南站点河水 5 和 6 月份左右 NO_3^- 含量略微升高可能与农田灌溉有关。

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所范百龄博士、刘宝剑博士、岳甫均博士和张立华先生采样过程的帮助, 张丽丽、陶正华、许世龙在样品测试中提供了帮助, 在此一并致谢。

参考文献

- 陈静生, 李荷碧, 夏星辉, 等. 2000. 近 30 年来黄河水质变化趋势及原因分析. 环境化学, 19(2): 97-102.
- 陈静生, 王飞越, 何大伟. 2006. 黄河水质地球化学. 地学前缘, 13(1): 58-73.
- 付善明, 周永章, 高全州, 等. 2006. 金属硫化物矿山环境地球化学研究述评. 地球与环境, 34(3): 23-29.
- 高建飞, 丁梯平, 罗续荣, 等. 2011a. 黄河水氢、氧同位素组成的空间变化特征及其环境意义. 地质学报, 85(4): 596-602.
- 高建飞, 丁梯平, 田世洪, 等. 2011b. 黄河水及其悬浮物硅同位素组成的变化特征及其地质环境意义. 地质学报, 85(10): 1613-1628.
- 过常龄. 1987. 黄河流域河流水化学特征初步分析. 地理研究, 6(3): 65-73.
- 乐嘉祥, 王德春. 1963. 中国河流水化学特征. 地理学报, 29(1): 1-13.
- 李晶莹, 张经. 2003. 黄河流域化学风化作用与大气 CO_2 的消耗. 海洋地质与第四纪地质, 23(2): 43-49.
- 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 2007. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源. 地理学报, 62(7): 764-775.

- 李文通. 1981. 黄河内蒙段水质演变趋势初议. 人民黄河, 3(5): 54-55.
- 李孝廉, 郝俊卿, 王雁林. 2010. 黄河流域三水转化关系及其模式探讨. 干旱区地理, 33(4): 607-614.
- 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 2008. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, 37(4): 404-414.
- 秦勇, 张东, 赵志琦. 2016. 沁河流域水化学组成的空间和时间变化特征. 生态学杂志, 35(6): 1516-1524.
- 苏小四, 吴晓芳, 林学钰, 等. 2006. 黄河水主要化学组分与 $\delta^{13}\text{C}$ 的沿程变化特征. 人民黄河, 28(5): 29-31, 80.
- 汤洁, 薛虎圣, 于晓岚. 2000. 瓦里关山降水化学特征的初步分析. 环境科学学报, 20(4): 420-425.
- 汪敬忠, 吴敬禄, 曾海鳌, 等. 2013. 内蒙古河套平原水体同位素及水化学特征. 地球科学与环境学报, 35(4): 104-112.
- 王兵, 李心清, 袁洪林, 等. 2009. 黄河下游地区河水主要离子和锶同位素的地球化学特征. 环境化学, 28(6): 876-882.
- 许卉, 杨昕. 2002. 黄土中矿物元素的淋溶释放研究. 土壤与环境, 11(1): 38-41.
- 姚孟伟, 郭晓方, 闫雨龙. 2014. 太原市降水化学特征及来源分析. 环境工程学报, 8(11): 4864-4870.
- 于艳青, 李英, 薛忠歧, 等. 2014. 宁夏清水河平原地下水水化学现状及演变规律. 宁夏工程技术, 13(4): 289-294.
- 张东, 黄兴宇, 李成杰. 2012a. 自然与人为控制下河流水化学组成演变过程. 干旱区资源与环境, 26(12): 75-80.
- 张东, 杨伟, 赵建立. 2012b. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析. 生态与农村环境学报, 28(6): 622-627.
- 张龙军, 温志超. 2009. 黄河流域硅酸盐风化的讨论. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 39(5): 988-994.
- Fan BL, Zhao ZQ, Tao FX, et al. 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, 96: 17-26.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159: 3-30.
- Han GL, Liu CQ. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 204: 1-21.
- Han GL, Tang Y, Xu ZF. 2010. Fluvial geochemistry of rivers draining karst terrain in Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 38: 65-75.
- Karim A, Veizer J. 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: Implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chemical Geology*, 170: 153-177.
- Li SL, Chetelat B, Yue FJ, et al. 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 88: 74-84.
- Liu T, Wang F, Michalski G, et al. 2013. Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China. *Environmental Science & Technology*, 47: 13412-13421.
- Meybeck M. 1981. Pathways of major elements from land to ocean through rivers// Martin JM, Burton JD, Eisma D, eds. *River Inputs to Ocean Systems*. New York: United Nations Press: 18-30.
- Meybeck M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287: 401-428.
- Ran L, Lu XX, Richey JE, et al. 2015a. Long-term spatial and temporal variation of CO_2 partial pressure in the Yellow River, China. *Biogeosciences*, 12: 921-932.
- Ran L, Lu XX, Sun H, et al. 2013. Spatial and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China. *Journal of Hydrology*, 498: 76-88.
- Ran L, Lu XX, Sun H, et al. 2015b. Chemical denudation in the Yellow River and its geomorphological implications. *Geomorphology*, 231: 83-93.
- Wu L, Huh Y, Qin J, et al. 2005. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 5279-5294.
- Wu W, Xu S, Yang J, et al. 2008. Silicate weathering and CO_2 consumption deduced from the seven Chinese rivers originating in the Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, 249: 307-320.
- Xiao J, Jin ZD, Zhang F. 2016. Spatial characteristics and controlling factors of chemical weathering of loess in the dry season in the middle Loess Plateau, China. *Hydrological Processes*, DOI: 10.1002/hyp.10959.
- Xu ZF, Liu CQ. 2010. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO_2 consumption. *Applied Geochemistry*, 25: 1603-1614.
- Zhang J, Huang WW, Létolle R, et al. 1995. Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China: Weathering processes and chemical fluxes. *Journal of Hydrology*, 168: 173-203.
- Zhang Q, Jin Z, Zhang F, et al. 2015. Seasonal variation in river water chemistry of the middle reaches of the Yellow River and its controlling factors. *Journal of Geochemical Exploration*, 156: 101-113.
- Zhang Y, Li F, Zhao G, et al. 2014. An attempt to evaluate the recharge source and extent using hydrogeochemistry and stable isotopes in North Henan Plain, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186: 5185-5197.

作者简介 何姜毅,男,1982年生,讲师,研究方向为矿山环境/矿物资源综合利用。E-mail: 68646608@qq.com
责任编辑 魏中青