

安艳玲, 吕婕梅, 吴起鑫, 等. 赤水河流域上游枯水期水化学特征及其影响因素分析[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 117-122. An Yanling, Lyu Jiemei, Wu Qixin, et al. Hydro-chemical characteristics of upper Chishui River basin in dry season[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(8): 117-122.

# 赤水河流域上游枯水期水化学特征及其影响因素分析

安艳玲<sup>1</sup>, 吕婕梅<sup>1</sup>, 吴起鑫<sup>1,2</sup>, 罗进<sup>3</sup>, 蒋浩<sup>3</sup>, 彭文博<sup>1</sup>, 于霞<sup>1</sup>

(1. 贵州大学 喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550003;

2. 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, 贵州 贵阳 550002;

3. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要** 赤水河上游流域处于我国西南喀斯特岩溶地貌广泛发育的地区, 其河流的水化学组成代表了典型喀斯特地区河流的水化学组成。对河水的各离子含量分析表明, 赤水河上游河水水化学组成以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  离子为主, 其次为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ , 表现了典型喀斯特地区河流的特征。上游河水的  $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+}\text{Ca}^{2+})$ 、 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-\text{+}\text{HCO}_3^-)$  比值较低, 所有水样都落在 GIBBS 图的左中端, 河水水化学组成主要受岩石风化控制。阴阳离子三角图及河水中的主要元素的比值对比分析表明, 河水水化学组成主要受碳酸盐岩风化溶解控制。水化学的时空对比分析表明, 农业活动等人为活动对河水的化学组成有一定影响。

**关键词** 赤水河上游; 水化学; 碳酸盐; 岩石风化

中图分类号 X142 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2015.08.021 文章编号: 1003-6504(2015)08-0117-06

## Hydro-chemical Characteristics of Upper Chishui River Basin in Dry Season

AN Yanling<sup>1</sup>, LYU Jiemei<sup>1</sup>, WU Qixin<sup>1,2</sup>, LUO Jin<sup>3</sup>, JIANG Hao<sup>3</sup>,

PENG Wenbo<sup>1</sup>, YU Xia<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geo-hazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang

550002, China 3. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** The upper Chishui River basin is situated in the karst-cave highly developed region of southwest China; its water chemical composition could represent that of the typical rivers in karstic areas. Thus a thoroughly study was conducted about the river-water's ions content and the chemical characteristics on the basis of a survey including sampling and analysis in dry season, which showed that ions of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  were the main ones in the studied river-water, followed by  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The analysis indicated all of the water samples fall within the mid-left side of Gibbs distribution graph, with very low  $\text{Na}^+(\text{Na}^+\text{+}\text{Ca}^{2+})$  and  $\text{Cl}^-(\text{Cl}^-\text{+}\text{HCO}_3^-)$  ratios, which suggested that the water chemical composition of the Chishui river water mainly controlled by rock weathering; and the analysis on the ratio of anion/cation triangular diagram and major ion element of the river-water showed that the water chemical composition was mostly controlled by weathering of carbonate rocks. Spatial-temporal analysis suggested that human activities such as agricultural activities have exerted a certain influence on the chemical composition of the river water.

**Key words:** upper Chishui River basin; water chemistry; carbonate rocks; rock weathering

流域水体的水化学组成对其所流经地区环境具有指示意义, 对流域水化学特征的分析, 可以确定河流溶质的地球化学来源, 确定流域的风化、气候、化学组成等相关信息<sup>[1-2]</sup>。目前对我国流域水化学的研究主

要是针对长江<sup>[3-4]</sup>、黄河等<sup>[5-6]</sup>一些较大的水系, 陈静生等分别对 1958-1990 年间的长江水系 191 个站点以及对 1958-2000 年间黄河水系的 100 个站点的水质资料进行分析, 发现长江的离子化学成分主要受碳酸

《环境科学与技术》编辑部 (网址) <http://fjks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) [hjkyxj@vip.126.com](mailto:hjkyxj@vip.126.com)

收稿日期 2014-09-16; 修回 2014-11-01

基金项目: 贵州省科技厅重点实验室建设项目资助(黔科合计 Z 字[2012]4012); 贵州省自然科学基金资助(黔科合 SY 字[2013]3133、黔科合 J 字[2013]2130 号); 贵州大学博士基金资助(Z045015); 博士后基金(2014M552388)

作者简介: 安艳玲(1975-), 女, 副教授, 博士, 主要从事流域水环境研究 (电子信箱) [re.ylan@gzu.edu.cn](mailto:re.ylan@gzu.edu.cn)。

盐矿物的风化控制<sup>[4]</sup>,黄河离子主要受沉积岩的化学风化及水中溶解盐的蒸发结晶作用控制<sup>[6]</sup>。而对西南地区的河流的研究主要是侧重于研究喀斯特地貌对流域水化学的影响<sup>[7-8]</sup>。韩贵琳等对喀斯特地区的乌江与沅江两大水系枯水期的 65 个河水样品进行分析,发现河流的化学组成主要受碳酸盐岩溶解控制,而碳酸盐岩主要受碳酸和硫酸作用而溶解<sup>[7]</sup>。

赤水河地处我国西南喀斯特地区云、贵、川三省接壤地区,是长江流域唯一干流没有筑坝的一级支流,是目前世界上生产名白酒最多的流域,其生态环境保护具有世界意义。当前对赤水河流域的研究主要是侧重于流域管理、流域水资源保护、生态补偿等方面<sup>[9-10]</sup>,对其水化学的研究鲜有见到。本文研究的目的在于通过对赤水河上游河水的 pH 值、河水中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子的含量进行检测,分析其水化学的特征,探讨河水中各主要离子的来源及其主要控制因素,为赤水河流域生态环境保护提供水化学基本信息。

## 1 研究区概况

赤水河是中国长江上游的重要支流之一,全长 523 km,流域面积  $2.04 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,发源于云南镇雄县鱼洞乡大洞,流经贵州、云南、四川 3 省的共 13 个市县,于四川省合江县汇入长江。源头至茅台镇为赤水河上游,处于云贵高原地带,河长 224.7 km,天然落差 1 274.8 m,为喀斯特岩溶地貌广泛发育地区,对云、贵地区的产业发展有着重要影响。气候属暖温带高原气候,降雨量 900~1 000 mm,夏季雨量充沛,冬季雨量稀少,其主要支流为二道河、白沙河、母享河、五马河等,岩石出露主要以二叠系、三叠系为主,广泛分布白云岩、灰岩、砂岩、页岩等(流域岩性图如图 1 所示)。上游地区工业结构以煤、电行业为主,黄壤、黄棕壤广泛分布,也是主要的农业生产区,但农业生产技术条件落后,低于全国平均水平<sup>[10]</sup>,提高粮食产量的主要途径是垦荒和开垦坡耕地,过度开垦加上矿产资源的无序开采,导致植被破坏,水土流失非常严重,使地处喀斯特地区的赤水河上游流域面临着不可逆的环境破坏。

## 2 样品采集与分析

本次采样区域为赤水河上游地区,采样时间为冬季枯水期(2012 年 12 月),共采集样品 13 个,采样点如图 2 所示。采集的河水样品现场进行过滤(0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜)后分别用 100 mL 聚乙烯瓶分装,蜡封后带回。为保证数据的准确性,水体 pH、电导(EC)、溶解氧(DO)、水温( $t$ )采用 WTW 便携式多参数测试仪现场

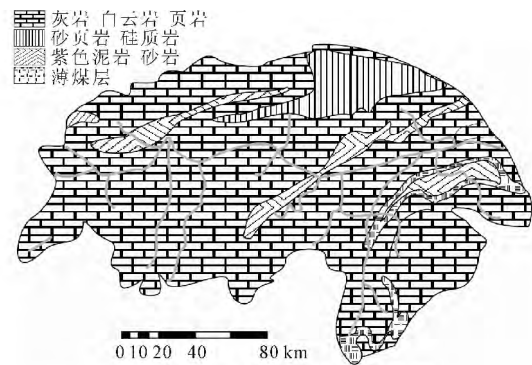


图 1 赤水河上游流域岩性图

Fig.1 The lithology map of the upper Chishui River basin

测定 0.025 mol/L 盐酸现场滴定  $\text{HCO}_3^-$  离子。用于阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )测定的水样过滤后立即加入超纯 HCl 将样品酸化至  $\text{pH} < 2$ ,避光密封保存,用于阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )测定的样品直接密封避光保存。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子用离子色谱仪(DIONEX ICS-1100)分析测定,测试精度好于  $\pm 5\%$ ,以上测试项目除现场测试项目外均在贵州大学教育部喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室完成,测定结果如表 1 所示。

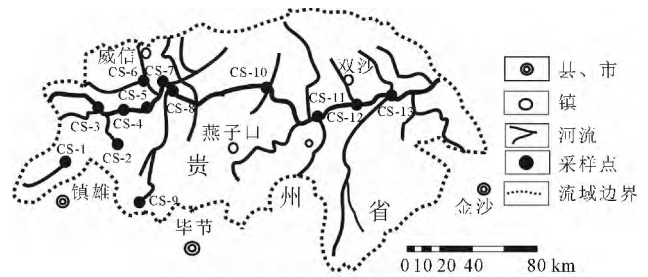


图 2 赤水河上游流域采样点分布图

Fig.2 The map showing the sampling sites of the upper Chishui River basin

## 3 结果与讨论

### 3.1 河水中主要离子变化特征

赤水河上游河段的水体的 pH 平均值为 8.55,河水呈弱碱性。电导率(EC)介于 353~588  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,平均值为 406.42  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;TDS 含量较高,平均值为 310.78 mg/L。从表 1 可以看出,河水中主要阳离子浓度含量依次为  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ,主要阴离子浓度变化趋势为  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。赤水河上游河水的阳离子总浓度( $\text{TZ}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ )与阴离子总浓度( $\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ )基本处于平衡状态( $r^2 = 0.951$ )。其主要离子  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{HCO}_3^-$ 分别占总阳离子和总阴离子总量的 68%和 66%, $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{SO}_4^{2-}$ 两者分别占阳离子和阴离子总量的 20%以及 26%。赤水河上游河水的阴阳离子组成与藏南羊卓雍错<sup>[11]</sup>存在明显差异,与同处喀斯特地区的贵州乌江水系<sup>[12]</sup>的水化学组成

表 1 赤水河上游各主要离子浓度  
Table 1 Major ionic compositions of river water of the upper Chichui River basin

样品编号	pH	t/°C	离子浓度/mmol·L <sup>-1</sup>								TDS/mg·L <sup>-1</sup>
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
CS-1	8.22	10.5	0.15	0.11	0.36	1.30	0.12	0.21	0.72	1.71	259.83
CS-2	8.72	9.5	0.32	0.03	0.31	1.38	0.10	0.25	0.81	1.81	278.92
CS-3	8.71	8.6	0.25	0.04	0.47	1.75	0.06	0.19	1.35	1.47	322.20
CS-4	8.71	11.1	0.22	0.04	0.39	1.47	0.09	0.28	0.75	2.14	298.43
CS-5	8.87	10.1	0.21	0.04	0.41	1.52	0.08	0.26	0.91	1.97	302.93
CS-6	8.33	9.2	0.33	0.08	0.48	1.51	0.16	0.25	0.77	2.40	324.63
CS-7	8.46	8.9	0.19	0.04	0.42	1.38	0.10	0.17	0.65	2.26	286.37
CS-8	8.46	9.8	0.20	0.04	0.39	1.54	0.11	0.24	0.79	2.12	301.38
CS-9	8.51	10.0	0.15	0.03	0.34	1.80	0.09	0.26	0.90	2.31	331.81
CS-10	8.50	9.9	0.20	0.05	0.40	1.49	0.11	0.25	0.78	2.06	295.46
CS-11	8.46	9.8	0.18	0.04	0.47	1.65	0.13	0.07	0.91	2.32	321.88
CS-12	8.61	9.9	0.18	0.03	0.61	1.80	0.08	0.13	0.95	2.86	367.90
CS-13	8.64	11.0	0.06	0.03	0.91	1.39	0.05	0.10	0.74	3.09	348.46

大体相同,属于典型的碳酸盐岩地区河流。

### 3.2 河水主离子来源分析

Gibbs 通过 Boomerang Envelope 模型将影响河流水化学组成的因素分为主要受大气降水影响、岩石风化影响以及蒸发-结晶影响 3 类,利用 TDS 与 Na<sup>+</sup>/(Na<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)、Cl<sup>-</sup>/(Cl<sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的关系图判断河水中的各离子的主要控制类型<sup>[13]</sup>。在赤水河上游河水 Gibbs 图中(图 3),所有的样品基本都落岩石风化影响区域,显示了岩石风化流域水化学组成的控制作用。

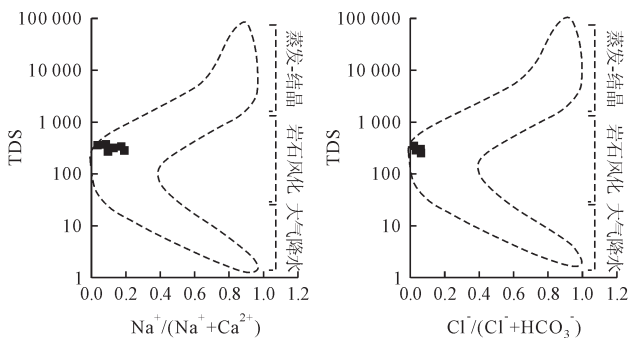


图3 赤水河上游不同采样点的Gibbs图  
Fig.3 The Gibbs plot of the river water in the upper Chishui River basin

阴阳离子三角图可以直观反映水体化学组成特征,辨别其控制端元。在赤水河上游流域的阴阳离子三角图中(图 4),阳离子分布在(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)-Ca<sup>2+</sup>线上靠近 Mg<sup>2+</sup>端元,阴离子分布在 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>线上靠近 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>一端,水化学组成乌江<sup>[12]</sup>的水化学组成大体相似;与长江<sup>[4]</sup>流域相比,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度较高,而(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)的浓度相对较低;与蒸发岩溶解为主的黄河<sup>[6]</sup>相比,(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)明显相对偏低。

不同岩性端元间的对比可以判别流域不同岩石矿物风化对河流溶质的影响<sup>[14]</sup>,如图 5 赤水河上游河水中的 Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>及 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>的关系图 5 所示,河水具有较高的 Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>及

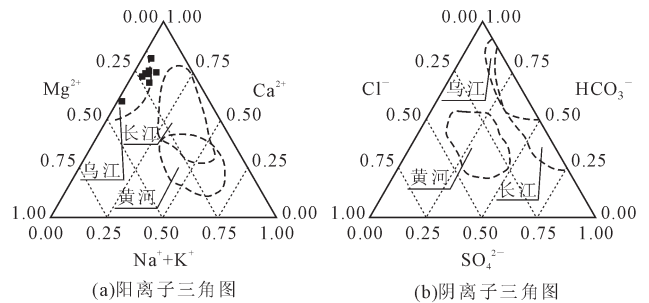


图4 赤水河上游河水阴阳离子三角图  
Fig.4 Triangle plots of major ions for waters of the upper Chishui River basin

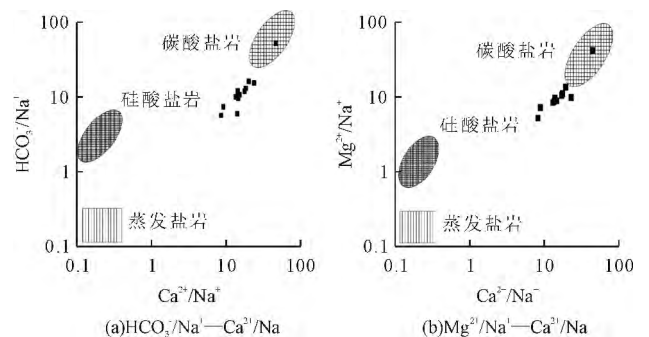


图5 赤水河上游Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>及HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>关系图  
Fig.5 Plots of Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> versus Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> versus HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> ratios of the upper Chishui River basin

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值,所有的点都偏向碳酸盐岩区域。

河水(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)/(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)当量比值可以作为判别流域不同岩石风化相对强度的指标<sup>[15]</sup>,碳酸盐岩风化地区的(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)/(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)当量比值较高。赤水河上游流域河水中(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)/(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)的比值介于 4.78~21.65 之间,与以碳酸盐岩风化为主的普莫雍错湖比值相近(2~25)<sup>[16]</sup>,远高于受蒸发岩影响的塔克拉玛干周边河流比值(0.89)<sup>[17]</sup>,及世界河流平均水平(2.2)<sup>[17]</sup>。较高的(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)/(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)比值表明该地区主要受碳酸盐岩风化控制。

前人的研究显示,主要受方解石、白云石等碳酸

盐岩风化控制的地区( $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ )与  $\text{HCO}_3^-$ 当量浓度应在 1:1 左右<sup>[18]</sup>。如图 6 所示,赤水河上游河水中的  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的当量浓度比值介于 1.8 左右,全部分布在 1:1 等值线的下方,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子相对  $\text{HCO}_3^-$ 有富余,多余的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子就需要其它的阴离子来中和。河水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-)$ 的浓度(平均值为 1.03)基本都落在  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}=\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-$ 的周围,全部介于 1:1 等值线左右(图 6),  $\text{SO}_4^{2-}$ 基本中和河水中多余的  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ <sup>[19]</sup>。流域 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与  $(\text{SO}_4^{2-}+\text{HCO}_3^-)$ 相关性( $r=0.983$   $p<0.01$ )大于  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与  $\text{HCO}_3^-$ 的相关性( $r=0.604$   $p<0.05$ ),也大于  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 与  $\text{HCO}_3^-$ 的相关性,流域没有明显的石膏层出露,硫酸可能参与了流域碳酸盐岩的风化反应。刘丛强等对西南喀斯特地区河水从化学计量学、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的  $\delta^{34}\text{S}$ 和溶解无机碳(DIC)的  $\delta^{13}\text{C}$ 对比分析发现,硫循环中形成的硫酸广泛参与了流域碳酸盐矿物的溶解和流域侵蚀<sup>[19-20]</sup>。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 风化碳酸盐岩  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的当量比值为 2,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 当量比值为 1<sup>[21]</sup>,从图 7 可以看出,赤水河上游河水的样品分布于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 风化碳酸盐岩之间偏向于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 风化碳酸盐岩,显示流域硫酸风化碳酸盐岩对流域水化学组成有重要影响。

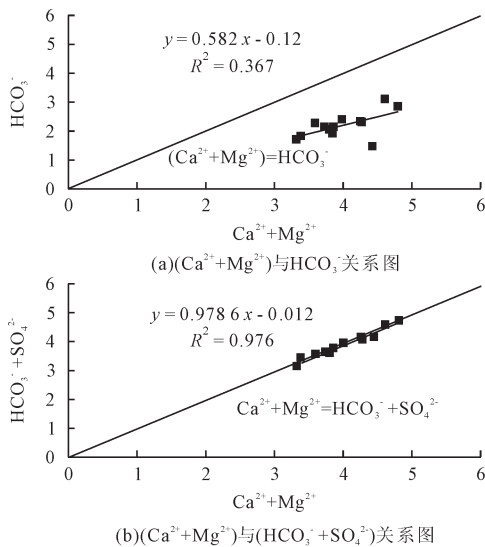


图6 赤水河上游 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{HCO}_3^-$ 、 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 关系图  
Fig.6 Plots of  $\text{HCO}_3^-$  versus  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ ,  $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  versus  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  of the upper Chishui River basin

### 3.3 人为活动的影响

人为活动产物富含 K、Ca、S、Cl 和 N, 其中 K、Ca、S、Cl 同时又是岩石风化的产物,因此常用  $\text{NO}_3^-$ 指示人类活动对水化学组成的影响<sup>[22]</sup>。通常认为,河水中的  $\text{NO}_3^-$ 主要源于农业活动施用的氮肥,而  $\text{SO}_4^{2-}$ 主要源于工业活动和大气沉降等,因此,河水中的  $\text{NO}_3^-$

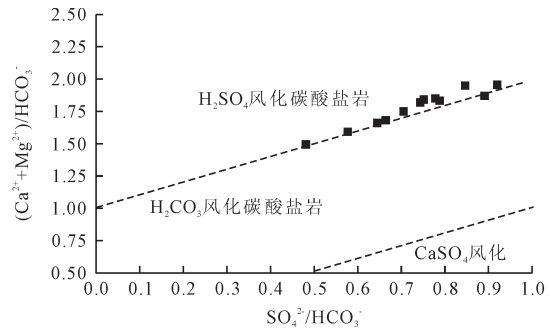


图7 赤水河上游河水中 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$ 关系图  
Fig.7 Plots of  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  versus  $(\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$  of the upper Chishui River basin

和  $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的变化主要反映了农业活动和工业活动的影响<sup>[14]</sup>。

陈静生等<sup>[23]</sup>的对流域水化学的研究表明,总氮含量与氮肥施用量有密切正相关关系,赤水河流域上游地区农业人口占流域总人口的 79%,是以农业为主的区域<sup>[9]</sup>,威信县以上的点多采自于农田周围,以下的点多采至灌丛和林地草地周围,以威信县的点 CS8 为分界点将上游流域分为两段,上段(CS1~CS8)的  $\text{NO}_3^-$ 均值为 14.51,高于上游流域均值 12.77,下段(CS9~CS13)  $\text{NO}_3^-$ 均值为 6.34,  $\text{NO}_3^-$ 显著降低,显示农业化肥的施用对河水中的  $\text{NO}_3^-$ 含量的升高一定的影响。

与 1990 年赤水河上游河水的水化学组成相比较,河水中除  $\text{HCO}_3^-$ 以外其它主要离子含量都明显增加,尤其是  $\text{SO}_4^{2-}$ 含量相比 1990 年增加了近 2 倍。陈静生等对川贵地区长江干流近 30 年的河水主要离子含量资料的整理分析表明,当地河水  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量及总硬度与总碱度的比值均有升高趋势,某些站点的 pH 值和  $\text{HCO}_3^-$ 含量还有下降趋势,并初步认为上述的水质变化趋势是环境酸化过程在酸不敏感地区对陆地水水质影响的一种表现<sup>[23]</sup>。赤水河上游地区矿产资源丰富,煤炭储存量大,工业产业结构中以煤、电行业为主<sup>[9]</sup>,酸性气体排放量较大,与 1990 年相比,工业发展、化石燃料的燃烧等排放的  $\text{SO}_2$ 对赤水河上游流域的河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 含量的增加有一定的影响。

## 4 结论

(1)赤水河上游河水 pH 平均为 8.55,呈弱碱性,阴离子组成以  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 为主,阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 为主,其离子浓度含量顺序为  $\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}>\text{Na}^+>\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^->\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{Cl}^-$ ,属于典型的喀斯特地区河流。

(2)赤水河上游的水化学组成主要受岩石风化控制,对河水的 Gibbs 图、三角图、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 以及  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{Na}^++\text{K}^+)$ 对比分析表明,赤水河上游流域离子组成主要受碳酸盐岩风化控制,硫

表 2 流域主要离子浓度与其他流域对比  
Table 2 Major ion concentrations in the upper Chishui River comparing to the other rivers in the world (mg/L)

项目	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TDS	数据来源
赤水上游均值(2012年)	4.65	1.80	11.02	61.44	3.54	133.87	12.77	81.51	310.78	本文
赤水上游均值(1990年)	2.10	1.00	6.7	42.50	2.70	140.6	—	41.60	—	[24]
长江流域	8.30	—	7.60	34.10	2.90	—	—	6.20	206.00	[4]
世界河流均值	6.30	2.30	4.10	15.00	7.80	58.40	1.00	11.20	—	[25]

注:长江流域数据为中值,“—”处无数据。

酸参与了流域碳酸盐岩风化。

(3)对离子含量的变化对比分析表明,农业活动、化石燃料的燃烧等人为活动对河水中的离子含量有一定的影响。

#### 【参考文献】

- [1] Hu Minghui, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J].*Nature*, 1982, 298: 550–553.
- [2] Huh Y S, Tsoi M Y, Zaitsev A, et al. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia. I. tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton[J].*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(10): 1657–1676.
- [3] Chen Jingsheng, Xia Xinghui, Wang Feiyue, et al. Major element chemistry of the Changjiang(Yangtze River)[J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3/4): 231–255.
- [4] 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 Jingsheng, Wang Feiyue, Xia Xinghui. Water chemistry characteristics of the Yangtze River[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 74–85. (in Chinese)
- [5] 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.  
Wang Bing, Li Xinqing, Yuan Honglin, et al. Geochemistry of the main ions and Sr isotopic composition in the lower reach of the Yellow River, North China [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(6): 876–882. (in Chinese)
- [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 Jingsheng, Wang Feiyue, He Dawei. Water chemistry characteristics of the Yellow River[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 58–73. (in Chinese)
- [7] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究: 岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. *地球科学进展*, 2005, 20(4): 394–406.  
Han Guilin, Liu Congqiang. Hydrochemistry of rivers in Guizhou Province: constraints on crustal weathering in karst terrain[J]. *Advance in Earth Science*, 2005, 20(4): 394–406. (in Chinese)
- [8] 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.  
Liu Congqiang, Jiang Yingkui, Tao Faxiang, et al. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in southwest China[J]. *Geochimica*, 2008, 37(4): 404–414. (in Chinese)
- [9] 任晓冬, 黄明杰. 赤水河流域产业状况与综合流域管理策略[J]. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(2): 97–103.  
Ren Xiaodong, Huang Mingjie. Industry status and strategy of integrated river basin management in the Chishui River Basin[J]. *Resource and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, 18(2): 97–103. (in Chinese)
- [10] 黄真理. 论赤水河流域资源环境的开发与保护[J]. *长江流域资源与环境*, 2003, 12(4): 332–339.  
Huang Zhenli. On the development and conservation for the resource and ecology of Chishui River Basin[J]. *Resource and Environment in the Yangtze Basin*, 2003, 12(4): 332–339. (in Chinese)
- [11] 孙瑞, 张雪芹, 田园. 藏南羊卓雍错湖水化学空间分异特征[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(11): 16–20, 40.  
Sun Rui, Zhang Xueqin, Tian Yuan. Spatial differentiation of water chemical property in Yamzhog Yumco, South Tibet[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(11): 16–20, 40. (in Chinese)
- [12] 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.  
Han Guilin, Liu Congqiang. Hydro-geochemistry of Wujiang River water in Guizhou Province[J]. *Cardologica Sinica*, 2000, 19(1): 35–43. (in Chinese)
- [13] Ronald J Gibbs. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088–1090.
- [14] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源[J]. *地理学报*, 2007, 62(7): 764–775.  
Li Tiantian, Ji Hongbing, Jiang Yongbing, et al. Hydro-geochemistry and the sources of DIC in the upriver tributaries of the Ganjiang River[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(7): 764–775. (in Chinese)
- [15] 孙瑞, 张雪芹, 吴艳红. 藏南羊卓雍错流域水化学主离子特征及其控制因素[J]. *湖泊科学*, 2012, 24(4): 600–608.  
Sun Rui, Zhang Xueqin, Wu Yanhong. Major ion chemistry of water and its controlling factors in the Yamzhog Yumco Basin, South Tibet[J]. *Journal of Science*, 2012, 24(4): 600–608. (in Chinese)
- [16] 鞠建廷, 朱立平, 汪勇, 等. 藏南普莫雍错流域水体离子组成与空间分布及其环境意义[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(5): 591–599.

- Ju Jiangting, Zhu Liping, Wang Yong, et al. Composition, spatial distribution and environmental significance of water ions in Lake Pumayum Co and its catchment, Southern Tibet [J]. *Journal of Science*, 2008, 20(5):591-599. (in Chinese)
- [17] 朱秉启, 杨小平. 塔克拉玛干沙漠天然水体的化学特征及其成因[J]. *科学通报*, 2007, 52(13): 1561-1566.
- Zhu Bingqi, Yang Xiaoping. Major ion chemistry of water and its controlling factors in the Taklimakan Desert area of China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(13): 1561-1566. (in Chinese)
- [18] 李晶莹, 张经. 黄河流域化学风化作用与大气 CO<sub>2</sub> 的消耗 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(2): 43-49.
- Li Jingying, Zhang Jing. Chemical weathering process and atmospheric CO<sub>2</sub> consumption in the Yellow River drainage basin [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2003, 23(2): 43-49. (in Chinese)
- [19] Li Siliang, Liu Congqiang, Li Jun, et al. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: isotopic and chemical constraints [J]. *Chemical Geology*, 2010, 277(3): 301-309.
- [20] Li Siliang, Damien Calmels, Han Gulin, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by <sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>: examples from Southwest China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 207(3): 189-199.
- [21] 李军, 刘丛强, 李龙波, 等. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响 [J]. *地球化学*, 2010, 39(4): 305-313.
- Li Jun, Liu Congqiang, Li Longbo, et al. The impacts of chemical weathering of carbonate rock by sulfuric acid on the cycling of dissolved inorganic carbon in Changjiang River water [J]. *Geochimica*, 2010, 39(4): 305-313. (in Chinese)
- [22] 胡春华, 周文斌, 夏思奇. 鄱阳湖流域水化学主离子特征及其来源分析 [J]. *环境化学*, 2011, 30(9): 1620-1626.
- Hu Chunhua, Zhou Wenbin, Xia Siqi. Characteristics of major ions and the influence factors in Poyang Lake catchment [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(9): 1620-1626. (in Chinese)
- [23] 陈静生, 夏星辉, 蔡绪贻. 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): 36-40.
- Chen Jingsheng, Xia Xinghui, Cai Xuyi. Evolution trend and analysis of major ion contents in the mainstream and some tributaries of Yangtze River in Sichuan and Guizhou provinces [J]. *China Environmental Science*, 1998, 18(2): 36-40. (in Chinese)
- [24] 吴正祺. 赤水河水系水环境背景值及其地球化学特征 [J]. *贵州环保科技*, 2001, 7(2): 25-36.
- Wu Zhengqi. Nature background content of some element in water environment and geochemical characteristics of Chishui River water [J]. *Guizhou Environmental Protection Science and Technology*, 2001, 7(2): 25-36. (in Chinese)
- [25] 黄衍初, 单孝全, 金龙珠, 等. 南迦巴瓦峰地区水的环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1986, 7(6): 57-64.
- Huang Yanchu, Shan Xiaoquan, Jin Longzhu, et al. Nature background content of some element in water environment of the Mount Namjagbrawa Region [J]. *Environmental Science*, 1986, 7(6): 57-64. (in Chinese)