

黄河下游地区河水主要离子和锶同位素的地球化学特征^{*}

王 兵^{1, 3} 李心清^{1* *} 袁洪林² 周 会^{1, 3} 赵彦龙⁴

(1 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

2 西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室, 西安, 710069

3 中国科学院研究生院, 北京, 100049 4 广东省广州市珠江流域水资源保护局, 广州, 510611)

摘 要 对黄河下游地区河水主要阴阳离子、锶元素及其同位素组成进行了分析. 结果发现其水化学组成主要以 Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主, 分别占阴阳离子组成的 75% 以上. 干流与支流间在化学组成上存在显著差异, 黄河干流的 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 Cl^- 具有共同的来源, 而支流河水中的 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 Cl^- 来源不同. 黄河下游具有较高的锶含量及较低的锶同位素组成, 锶含量变化范围在 $0.0429 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ — $0.936 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均含量为 $0.394 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 锶同位素组成变化范围在 0.70986 — 0.71139 之间, 平均值为 0.71118 . 其中黄河入海口的锶同位素组成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70986$) 与现代海水锶同位素比值 (0.70916) 相近, 表明其锶同位素组成受海水作用影响较大. 对主要元素、微量元素锶及其同位素组成分析研究发现, 黄河下游地区河水锶同位素组成主要源于蒸发盐岩和碳酸盐岩的风化溶解作用, 而人类活动的影响相对较小. 由锶同位素平衡方程计算得出, 黄河下游地区河水锶同位素组成由大气降水和岩石风化作用混合而成, 其中大气降水对黄河下游地区 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的贡献率约为 30%, 而岩石风化对其贡献率约为 70%.

关键词 锶元素, 黄河, 风化作用, 气候变化, 水化学, 水污染.

河流锶元素地球化学行为的研究对认识河流汇水盆地矿物化学风化速率、区域气候变化、上地壳地球化学组成特征及陆地—河流—海洋之间元素循环等问题具有重要意义^[1, 2]. 由于黄河独特的地理位置及其在我国水资源中的重要作用, 许多学者对黄河水质进行过研究^[3-9]. H_4^{10} 等率先对我国主要河流离子化学进行研究时, 对黄河主要离子化学组成也做了研究, 但其仅仅采集了一个河水样品. 随后, Zhang 等^[10] 对黄河主要离子化学组成及黄河流域风化侵蚀特征进行了研究. 陈静生等^[7] 曾根据 1958—2000 年期间黄河水系 100 个站点水质监测资料进行统计分析, 研究了黄河主要离子的地球化学. 李晶莹等^[8] 也曾对黄河水化学进行过系统分析. 在沉积地球化学研究方面, 孟宪伟等^[12] 对黄河流域泛滥平原细粒沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 空间变异的制约因素及其物源示踪进行了分析; 杨守业^[13]、熊应乾等^[14] 均对黄河沉积物元素组成特征及其地质背景进行过报道. 但是上述研究者均未对黄河下游地区河水中锶元素含量及其同位素组成进行过分析研究.

为了探明在不受人为干扰的自然背景条件下, 黄河下游地区地表水环境主要阴阳离子化学组成及岩石化学风化特征, 本文对位于我国北方黄河下游地区河水中主要阴阳离子含量、溶解态锶含量及其同位素组成变化特征进行了分析, 探讨了流域锶含量及其同位素组成和主要阴阳离子组成空间变化与流域盆地地质特征之间的关系.

1 实验部分

为了更好地反映自然背景条件下, 风化作用和大气沉降对河水中主要元素含量、溶解态锶含量及其同位素组成的影响, 本研究采样过程中尽量选择人为活动干扰较少的河段进行采样.

水样采于 2005 年 9 月, 采样区域位于黄河下游地区, 共采集水样 16 个, 其中支流水样 5 个, 干

2008 年 11 月 5 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (40403010); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-306-3); 西北大学大陆动力学国家重点实验室开放课题基金资助项目 (08LCD04).

* * 通讯作者, E-mail: xinqinglee@hotmail.com Tel: +86-851-5891611

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

流水样 10个, 黄河河口水样 1个. 水体盐度、PH值、温度、电导率、溶解氧等水质参数采用法国 Radiometer Analytical公司多参数测定仪 P/DNnee65现场测定. HCO_3^- 含量采用稀盐酸滴定法测定. 为防止污染, 样品分析前的处理过程在 100级的超净室内完成, 主要阳离子及锶元素含量分析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用原子吸收分光光度计 (PE-5100型) (PERKIN EIMER USA)完成, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} 测量精密度分别为 0.76%, 0.63%, 5.15%, 0.54%和 4.91%. 阴离子用 CS90型离子色谱仪 (DONEX USA)测定, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 测量精密度分别为 4.11%, 1.84%和 0.84%.

锶同位素分析在 100级超净实验室内分离纯化, 根据样品中锶含量取适量置于清洗干净的聚四氟乙烯烧杯中蒸干, 用 $2.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 超纯 HCl溶解样品, 经再生好的阳离子交换树脂 (Dowex50W 200-400目) 石英柱分离富集. 锶同位素组成在西北大学地质学系大陆动力学重点实验室 MC-ICP-MS上完成, 样品测试过程中 NIST987的标准测定值为 $0.71023 \pm 5 (2\sigma, n=91)$.

2 结果与讨论

2.1 河水主要元素组成特征

黄河下游地区河水中溶解态锶含量及其同位素组成、河水中主要阴阳离子组成见表 1.

表 1 黄河下游地区河流水体中溶解态锶含量及其同位素组成及主要阴阳离子组成 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Table 1 The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and the concentration of dissolved Sr and major anions and cations in the downstream region of the Yellow River ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

点号	河流	PH	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma$	Sr	K	Na	Ca	Mg	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
DSH1	杨集李桥	7.87	0.71117±2	0.188	1.21	17.7	16.5	7.42	92.1	2.06	128.8	187
THH	徒骇河	7.83	0.71124±4	0.829	11.4	26.4	72.8	19.7	49.6	3.18	65.4	195
MMH	牧马河	7.77	0.71120±5	0.457	4.01	62.5	31.7	25.0	149.1	2.89	157.1	340
MFZ	马坊闸河	7.96	0.71128±3	0.0435	0.403	3.86	6.96	1.85	51.9	16.3	70.1	145
DSH2	曹店引黄闸	8.43	0.71136±5	0.0429	0.376	3.96	5.65	2.04	67.2	12.1	120.3	185
HHW001	黄河干流	8.45	0.71117±3	0.214	0.26	13.9	13.5	5.35	65.4	11.4	106.7	185
HHW002	黄河干流	8.42	0.71114±2	0.214	0.725	8.25	10.4	3.19	77.5	13.0	118.1	180
HHW003	黄河干流	8.43	0.71136±4	0.771	3.70	53.0	56.4	16.9	21.7	4.27	41.4	180
HHW004	黄河干流	8.51	0.71123±5	0.200	0.926	13.4	14.8	4.96	72.4	12.8	122.5	185
HHW005	黄河干流	8.41	0.71139±4	0.486	1.02	28.5	42.2	11.8	69.3	12.8	113.3	180
HHW006	黄河干流	8.41	0.71135±3	0.643	3.53	41.7	59.1	18.5	71.3	12.8	116.7	180
HHW007	黄河干流	8.42	0.71125±4	0.314	1.30	70.5	43.5	7.27	70.6	13.0	117.3	180
HHW008	黄河干流	8.46	0.71129±3	0.343	1.21	16.8	37.4	6.62	71.4	12.5	117.8	185
HHW009	黄河干流	8.45	0.71129±3	0.286	1.03	13.9	21.3	5.73	70.0	13.1	117.2	180
HHW010	黄河干流	8.47	0.71127±2	0.329	1.50	16.2	23.0	6.77	69.8	13.0	117.1	190
HHW011	黄河河口	7.87	0.70986±4	0.936	—	—	—	—	—	—	—	—

注: 由于黄河河口距离渤海较近, 其主要阴阳离子含量均远超过其它河水样品的主要阴阳离子含量, 故未对该样品阴阳离子组成进行分析测试, 仅对锶含量及其同位素组成进行了分析.

水样 PH值范围在 7.77—8.51之间, 平均值为 8.29. 河流偏碱性环境, 通过相关分析发现, PH值与锶含量之间并无显著相关性, 较高的 PH值表明存在碳酸岩或白云岩的风化作用. 黄河下游河流离子水化学组成主要以 Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主. 如图 1所示, 黄河下游地区河水离子化学组成与长江河水化学组成明显不同, 在阳离子组分中, 黄河下游地区河水 $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$, 其中 Ca^{2+} 和 Na^+ 是主要的阳离子, Ca^{2+} 占了约 40%以上, K^+ 和 Na^+ 离子占了约 40%以上, 而 Mg^{2+} 一般低于 20%. 而长江河水中则为 $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$; 在阴离子组成上, $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$, 主要以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 分别占了阴离子总数的 50%和 30%左右. 造成这种差异的原因可能是由于黄河与长江在区域岩性、流域盆地的风化作用特征、气候以及人类活动等方面的不同而致.

其中，在支流河水中，阴阳离子组成波动范围较大，而干流河水波动范围相对较小。尤其是在黄河下游干流河水中，除了3号样品(HHW003)以外，其阴离子组成趋于稳定，表明受人为因素的影响较小；而阳离子组成受风化作用及沉积物溶解作用的影响而表现出一定的波动性。

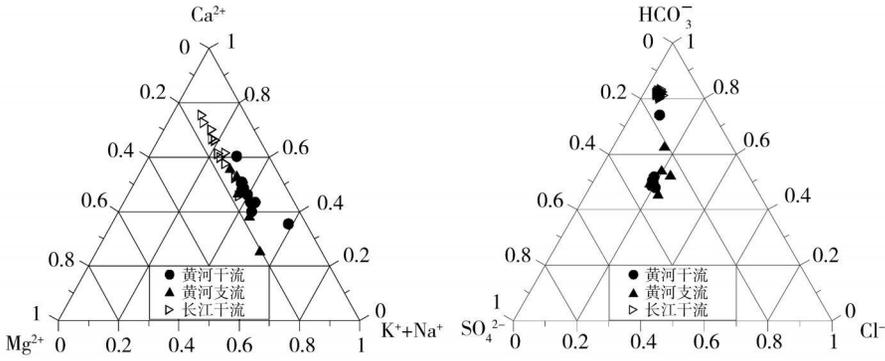


图 1 黄河下游地区河水样品主元素三角图^[15]

Fig 1 Triangle diagram of anion and cation elements distribution in downstream of the Yellow River drainage basin

2.2 锶元素浓度及其同位素组成特征

黄河下游地区具有较高的锶含量，波动范围较大，其变化范围在 $0.0429 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ — $0.936 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 之间，平均含量为 $0.394 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。其中锶含量最大值出现在距离渤海最近的黄河河口处，其锶含量为 $0.936 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，该值远超过了世界河流锶含量平均值 ($0.078 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)。造成这种异常值偏高的原因可能是该采样点距离渤海较近，有可能存在海洋盐循环的贡献或海水的倒灌作用。尽管有研究表明我国大气降水中的海洋盐循环对黄河溶解盐源的贡献不及 10% ^[4]，但是海水中的锶含量 ($7.89 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 明显高于河水中的锶含量，因此，其对河流水体中的锶含量的影响是不可忽略的，尤其是在离海洋较近的河口区。

除了采自黄河入海口处的河水样品具有较低的锶同位素比值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70986$) 及较高的锶含量 ($0.936 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 以外，黄河干流河水样品锶同位素比值在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 0.71114 — 0.71139 之间，锶含量变化范围在 $0.200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ — $0.771 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 之间。大量研究表明，河水体系中锶同位素可以表述成两端元风化作用的结果，一个端元源于碳酸盐岩的风化作用，该来源具有明显的高锶含量和低锶同位素比值；另一端元源于硅酸盐岩的风化，具有较低的锶含量和较高的锶同位素比值^[16-18]。河水中的锶含量及其同位素组成主要受流域内区域岩性所控制，硅酸盐岩风化来源的锶同位素比值一般为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.716$ — 0.720 而碳酸盐岩风化来源的锶同位素比值一般为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708$ ^[18-19]。本研究河水中的锶同位素比值高于碳酸岩盐风化作用产生的锶同位素比值，而低于硅酸盐岩风化作用的锶同位素比值。这种差异是由于不同的岩石在风化过程中其风化速率不同造成的，因为河水中锶同位素比值是流域内岩石和土壤中不同矿物风化所释放锶的加权平均值，该值随不同的端元输入而异，所以水体中锶同位素比值及锶含量之间的差异反映了该区的岩石风化特征及岩性特征。

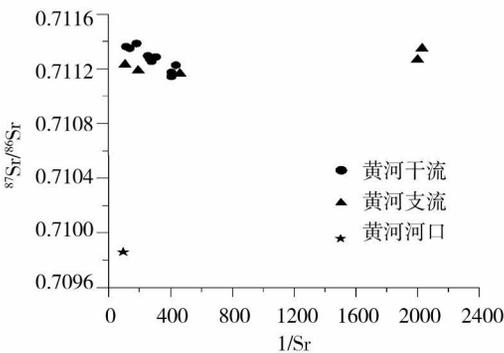


图 2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $1/\text{Sr}$ 关系图

Fig 2 The relation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $1/\text{Sr}$

如图 2 所示，在锶同位素组成上，黄河入海口河水样品中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 明显低于黄河干流河水中的锶同位素比值，而与现代海水的锶同位素组成比较接近。在锶含量组成上，黄河入海口水样中的锶含量远高于黄河干流及其支流河水中的锶含量。在支流河水样品中，其中两个样品 (MFZ 和 DSb) 含有较低的锶含量，同位素比值则与黄河干流河水样品锶同位素比值相当。造成这种差异的可能原因是由于这两个河水样品分别采自马坊闸河和曹店引黄闸处，与其它支流河水样品相比表现出了较高的 NO_3^- 含量，表明这两条河流可能受到了人为活动或

农业活动的污染。通过对该地区岩石分布特征研究发现, 黄河流域下游地区地处华北地块, 主要由第四系黄土、第三系砂砾岩和元古宇变质岩组成, 因强烈的水土流失而表现出具有世界上较高的锶含量, 黄河水系中的锶含量异常高与各汇水盆地内的地壳岩石组成、年龄以及风化作用强度有关。此外, 黄河流域黄土广泛分布, 黄土中锶含量较高, 且明显高于长江流域的源岩锶含量平均值, 这可能是导致黄河水体锶含量高的主要原因之一。

2.3 水体中溶解物质及锶的主要来源

2.3.1 人类活动的输入

通常情况下, 河流水体中的 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 Cl^- 可以用于指示人类活动及工业污染对于水体化学组成成分的影响。其中, SO_4^{2-} 主要来源于石膏的溶解、硫化物的氧化、燃煤以及人类活动的输入; NO_3^- 主要来源于农业的施肥作用以及工业活动和汽车尾气所产生的氮氧化物等; 而 Cl^- 主要来源于大气降水的输入、岩石的风化溶解作用以及人类活动的输入。分析研究发现, 除采自黄河干流 3 号河水样品 (HHW003) 及支流的徒骇河 (THH) 和马坊闸河 (MFZ) 两个河水样品 SO_4^{2-} 含量较低以外, 其余河水样品均含有较高的 SO_4^{2-} , 其变化范围在 $106.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ — $157.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $122.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值为采自牧马河的河水样品 (MMH), 由于黄河下游地区年蒸发量远远大于年降雨量, 该地区广泛分布着蒸发盐岩, 因此较高的 SO_4^{2-} 含量主要来自于蒸发盐岩中硫酸盐的溶解作用。此外, 黄河干流 3 号样品和支流徒骇河河水样品 NO_3^- 含量也较低, 表明其受农业活动的污染较小, 而马坊闸河却表现出了较高的 NO_3^- 离子含量, 表明其可能受到了农业活动的污染。

从图 3 a 可发现, 黄河干流水样 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 存在显著正相关关系, 通过对河水中 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 两者相关性比较发现, 在 $\alpha=0.01$ 置信水平上两者的相关系数达到 $r=0.999$ 表明黄河下游干流河水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 具有共同的来源, 除了受农业及人类活动的输入外, 较高的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 有可能是由于蒸发岩盐溶解作用。而支流河水中的 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 相关性较差, 说明各支流河水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 不具有相同的来源, 从表 1 可以发现, 黄河干流 (HHW003) 表现出了较低的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 而支流河水中, 杨集李桥地上河、牧马河以及徒骇河却表现出了较低的 NO_3^- 含量, 而采自黄河干流旁的河水样品 (DSH₂) 由于受黄河干流水质影响较大, 其 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量均与黄河干流相似, 另一支流水样马坊闸河表现出了较高的 NO_3^- 和较低的 SO_4^{2-} 含量。

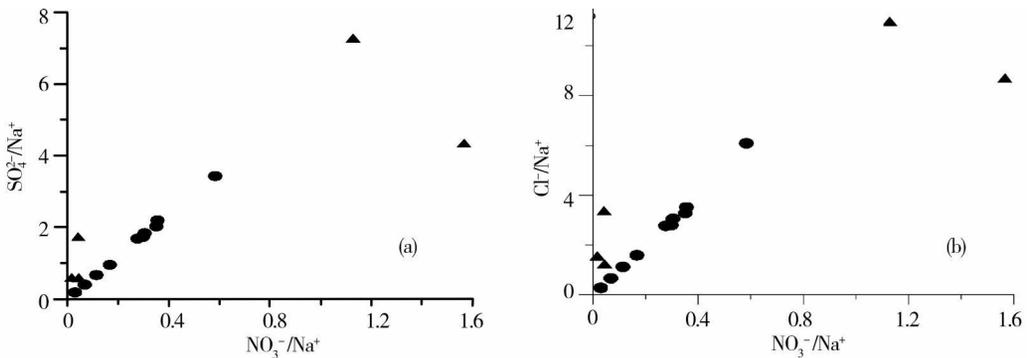


图 3 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 的关系图

● 黄河干流 ▲ 黄河支流

Fig 3 The relation between $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ and Cl^-/Na^+ as well as $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$

而通过图 3 b 也可以发现, 黄河下游地区干流河水样品 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ 之间存在显著正相关关系, 其在 $\alpha=0.01$ 置信水平上两者的相关系数达到 $r=0.998$ 表明黄河下游干流河水中的 Cl^- 和 NO_3^- 具有共同的来源。而支流河水中的 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ 相关性较差, 说明各支流河水中的 Cl^- 和 NO_3^- 不具有相同的来源。从表 1 可以发现, 牧马河、杨集李桥地上河、徒骇河以及黄河干流 3 号河水样品表现出了较低的 NO_3^- 含量, 均低于 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 表明其受到农业活动的污染较轻。

而干流水样品却表现出了较高的 NO_3^- 含量，表明其中上游部分河段河水可能受到了农业活动的污染。综上所述，黄河下游地区除部分河段或支流河水受到人类活动或农业活动污染以外，大部分河水样品中的主要特征离子来自于岩石风化作用及沉积物的溶解作用。

2.3.2 大气干湿沉降

由于采样期间没有降雨，所以本研究未对降雨中 Cl^- 浓度进行分析。根据前人研究表明，黄河下游地区山东省降水中 Cl^- 加权平均浓度为 $91.4 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[20]。本研究黄河下游地区河水中的 Cl^- 平均含量为 $64.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，该结果与陈静生等^[7] 研究结果基本一致。根据水文气候资料，黄河流域下游地区年平均降雨量为 $600\text{--}800 \text{ mm}$ ^[21]，而蒸发量约 1100 mm 左右^[7]，因此，根据蒸腾作用因素 $F = \text{年平均降雨量 } P / (\text{年平均降雨量 } P - \text{年平均蒸发量 } E)$ 的公式，计算出其蒸腾作用因素 F 为 2.67 。根据雨水中 Cl^- 的加权平均浓度 \times 蒸腾作用因素 F 就可以求得雨水输入到河水中 Cl^- 的浓度应该为 $8.65 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，黄河下游地区河水中的 Cl^- 浓度平均值为 $71.3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，利用海盐校正的方法，大气降水输入的 Cl^- 含量占到了河流水体 Cl^- 总量的 12.1% 左右。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的贡献率分别占其离子总浓度的 28.6% 、 7.8% 、 1.14% 、 19.1% 和 0.9% 。黄河下游地区大气降水对河水溶解质的贡献率为 5.7% 。黄河流域下游地区位于温带季风气候区，所以夏季东南方向来的海洋季风在黄河下游地区有一定影响。前人研究表明^[20]，我国黄河流域下游地区其降水中的主要阴阳离子含量均远超出了我国其它地区降水中主要阴阳离子含量，因此，除了受区域岩性和气候控制之外，大气降水的输入也可能是导致该区河水主要离子含量高于我国其它地区河水离子含量的主要原因之一。

2.3.3 岩石风化作用

李晶莹等^[8] 通过对黄河水化学的相关分析和因子分析研究表明，黄河流域碳酸盐和蒸发盐的溶解是最主要的风化过程，对河水化学的总贡献率达到 74.9% ，流域蒸发盐岩、碳酸盐岩风化作用占主导地位，而硅酸盐岩风化作用较弱。

由于锶同位素在化学以及生物过程中不会发生分馏作用，流经不同岩石的河水具有不同的锶同位素比值，可以根据不同的锶同位素组成来判断其来源。为了更好地区分不同岩石对河水中锶的贡献，本研究采用阳离子物质的量比值和锶同位素比值的分布来加以区分。

通过分析研究发现，黄河下游大多数河水样品具有较高的锶同位素比值以及较低的 $(\text{K} + \text{Na}) / \text{Sr}$ 比值 (图 4)。其锶同位素比值高于现代海水平均值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709$)，而低于硅酸盐的锶同位素比值，表明大部分河水样品中的锶同位素组成主要来源于碳酸盐岩或蒸发盐岩及碎屑岩的风化作用。同理，由图 5 也可知，黄河下游大多数河水样品具有较高的锶同位素比值及较低的 Mg / Sr 比值，其中

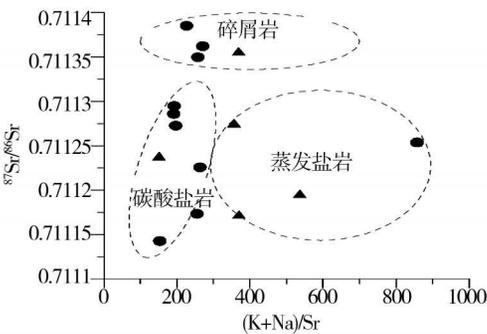


图 4 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $(\text{K} + \text{Na}) / \text{S}$ 物质的量之比关系图

● 黄河干流 ▲ 黄河支流

Fig 4 The relation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $(\text{K} + \text{Na}) / \text{Sr}$

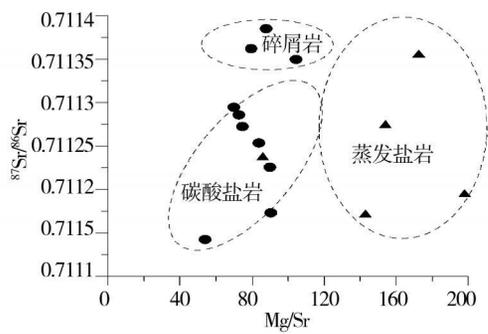


图 5 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Mg / S 物质的量之比关系图

● 黄河干流 ▲ 黄河支流

Fig 5 The relation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Mg / Sr

大多数样品锶同位素比值高于现代海水平均值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709$)，表明大部分河水样品中的锶同位素组成主要来源于蒸发盐岩或者碎屑岩端元组分的风化作用。

由于黄河下游地区岩性比较单一，主要以第四系全新统河道沉积物为主，因此可以认为河水中的锶同位素组成主要来源于大气输入和岩石风化的混合作用。前面提到干沉降受诸多因素的影响，其测

定不可靠, 且贡献率判断目前还比较困难, 所以只讨论大气降水的贡献. 把矿物风化和大气降水这两个来源称为源 1 和源 2. 其向河流供给锶同位素的百分比分别为 a 和 b . 其同位素组成分别为 $\Delta^{87}\text{SrA}$ 、 $\Delta^{87}\text{SrB}$ 和 $\Delta^{87}\text{SrC}$. 根据锶同位素平衡方程:

$$a + b = 1 \quad (1)$$

$$a\Delta^{87}\text{SrA} + b\Delta^{87}\text{SrB} = \Delta^{87}\text{SrC} \quad (2)$$

黄河下游地区距海较近, 受人为活动影响较小, 所以大气降水中的 $\Delta^{87}\text{SrA}$ 取 $0.7092^{[3, 22]}$. 而矿物风化中的 $\Delta^{87}\text{SrB}$ 取源岩数据的平均值为 $0.7155^{[12]}$. 最后计算得到: $a=0.70$ $b=0.30$

3 结论

通过对黄河流域下游地区河水主要离子化学组成及锶同位素组成变化特征进行分析, 结果表明, 河流水化学组成主要以 Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主, 干流与支流间在化学组成上存在显著差异, 黄河干流河水中的 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 Cl^- 具有共同的来源, 而支流河水中的 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 Cl^- 来源不同. 黄河下游地区河水中的主要离子及锶同位素组成主要源于蒸发盐岩和碳酸盐岩的风化溶解作用, 而黄河河口处河水锶同位素组成受海水作用的影响较大, 人类活动的影响相对较小. 通过锶同位素的平衡方程得出: 黄河下游地区锶同位素组成主要来源于大气降水和岩石风化的混合作用, 大气降水对黄河下游 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的贡献率约为 30%, 岩石风化对其贡献率约为 70%.

参 考 文 献

- [1] Han Guilin, Liu Congqiang. Hydrogeochemistry of Wujiang River Water in Guizhou Province, China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2001, 20 (3): 240—247.
- [2] Rosemary C Capo, Brian W Stewart, Oliver A Chadwick. Strontium Isotopes as Tracers of Ecosystem Processes: Theory and Methods [J]. Geoderma, 1998, 82: 197—225.
- [3] Yang Shouye, Jung Hoi-Soo, Li Congxian. Two Unique Weathering Regimes in the Changjiang and Huanghe Drainage Basins: Geochemical Evidence from River Sediments [J]. Sedimentary Geology, 2004, 164: 19—34.
- [4] Zhang J, Huang W W, Toller L et al. Major Element Chemistry of the Huanghe (Yellow River), China Weathering Processes and Chemical Fluxes [J]. Journal of Hydrology, 1995, 168 (1—4): 173—203.
- [5] Zhang Jing, Huang Weijun, Liu Mingfang et al. Drainage Basin Weathering and Major Element Transport of Two Large Chinese Rivers (Huanghe and Changjiang) [J]. J. Geophys. Res., 1990, 95 (C8): 13277—13288.
- [6] Chen Jingsheng, Wang Feiyue, Meybeck Michel et al. Spatial and Temporal Analysis of Water Chemistry Records (1958—2000) in the Huanghe (Yellow River) Basin [J]. Global Biogeochem. Cycles, 2005, 19 (3), doi: 10.1029/2004GB002325.
- [7] 陈静生, 王飞越, 何大伟. 黄河水质地球化学 [J]. 地质前缘, 2006, 13 (1): 58—73.
- [8] 李晶莹, 张经. 黄河流域化学风化作用与大气 CO_2 的消耗 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23 (2): 43—49.
- [9] 陈静生, 李荷碧, 夏星辉等. 近 30 年来黄河水质变化趋势及原因分析 [J]. 环境化学, 2000, 19 (2): 97—102.
- [10] Hu Minghui, Stallard R F, Edmond J M. Major Ion Chemistry of Some Large Chinese Rivers [J]. Nature, 1982, 298 (5): 550—553.
- [11] Zhang Jing, Huang Weijun, Liu Mingfang et al. Drainage Basin Weathering and Major Element Transport of Two Large Chinese Rivers (Huanghe and Changjiang) [J]. J. Geophys. Res., 1990, 95 (C8): 13277—13288.
- [12] 孟宪伟, 杜德文, 陈志华等. 长江、黄河流域泛滥平原细粒沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 空间变异的制约因素及其物源示踪意义 [J]. 地球化学, 2000, 29 (6): 562—569.
- [13] 杨守业, 李从先. 长江与黄河沉积物元素组成及地质背景 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 1999, 19 (2): 19—26.
- [14] 熊应乾, 杨作升, 刘振夏. 长江、黄河沉积物物源研究综述 [J]. 海洋科学进展, 2003, 21 (3): 355—362.
- [15] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水质地球化学 [J]. 地质前缘, 2006, 13 (1): 74—85.
- [16] Han Guilin, Liu Congqiang. Water Geochemistry Controlled by Carbonate Dissolution: A Study of the River Waters Draining Karst Domained Terrain, Guizhou Province, China [J]. Chem. Geol., 2004, 204: 1—21.
- [17] Palmer M R, Edmond J M. Controls over the Strontium Isotope Composition of River Water [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 2099—2111.
- [18] Wadleigh Moore A, Veizer J, Brooks C. Strontium and Its Isotopes in Canadian Rivers: Fluxes and Global Implications [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, 49: 1717—1736.
- [19] Palmer M R, Edmond J M. The Strontium Isotope Budget of the Modern Ocean [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1989, 92 (1): 11—

26

- [20] 王文兴, 丁国安, 中国降水酸度和离子浓度的时空分布 [J] . 环境科学研究, 1997 10 (2) : 4—7
- [21] 水利部黄河水利委员会, 2006年黄河水资源公报 [J] . 水利部黄河水利委员会, 2006
- [22] Nègre J P, Roy S. Chemistry of Rainwater in the Massif Central (France): A Strontium Isotope and Major Element Study [J] . Appl Geochem, 1998 13 (8) : 941—952

GEOCHEMISTRY OF THE MAJOR IONS AND Sr ISOTOPIC COMPOSITION IN THE LOWER REACH OF THE YELLOW RIVER, NORTH CHINA

WANG Bing^{1,3} LIXin-qing¹ YUAN Hong-li² ZHOU Hu^{1,3} ZHAO Yan-long⁴

(1 State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China)

(2 The Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710066, China)

(3 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(4 The Bureau of Protection of Water Resources in Pearl River Basin, Guangzhou 510611, China)

ABSTRACT

The Yellow River is one of the largest rivers in China, and plays significant role in the development of the society and economy, as well as the ecosystem health in northern China. Major ions and the strontium isotopic composition are important geochemical characters of the water body, and provide insight into the regional hydrogeochemistry, rock weathering rates in drainage basins, and anthropogenic influences on the river. This study determined ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios and concentration of Sr and major anions and cations in 16 water samples from the lower reach of the Yellow River. Ca²⁺, Na⁺, HCO₃⁻ and SO₄²⁻ are the dominant ions. The concentration of the ions accounts for more than 75% in the respective categories, and differ significantly between the tributary and the mainstream. Sources of SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻ are homogenized in the mainstream, while clearly different in the tributaries. The lower section of the reach is higher in Sr concentration while lower in the Sr isotope composition, which range from 0.0429 mg·L⁻¹ to 0.936 mg·L⁻¹ and from 0.70986 to 0.71139, respectively. The isotopic composition in the estuary is similar to that of the sea water, suggesting that the isotopic geochemistry has been under the control of the sea. The research of major elements, the Sr concentration and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios show that the weathering of carbonates and evaporates in the drainage basins are responsible for the high water Sr concentrations. According to the balance equation of Sr, the Sr in river water is derived from two end members, that is, the ratio of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr from atmosphere precipitation is about 30%, and from rock weathering is about 70%.

Keywords: Sr element; the Yellow River; rock weathering; climate change; water chemistry; water pollution