

西江干流河水主要离子及锶同位素地球化学组成特征

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, 贵州 贵阳 550002; 2. 西北大学 地质学系 大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 4. 广东省 广州市珠江流域水环境监测中心, 广东 广州 510611)

摘要: 水环境中锶 (Sr) 含量及其同位素组成特征的研究有助于认识区域水文地球化学特征及流域盆地岩石风化速率等地球化学行为, 因此河流环境中 Sr 的地球化学行为是地球化学研究的重要课题之一。对中国南方西江干流及其支流河水主要阴阳离子及 Sr 同位素组成进行了分析, 发现其水化学组成主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主, 分别占阴阳离子组成的 80% 以上。郁江河水具有较高的 Sr 同位素比值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71049$) 和较低的 Sr 含量 (0.0263 mg/L), 而西江河水具有较低的 Sr 同位素比值以及较高的 Sr 含量, 其 Sr 含量变化范围在 0.0667 ~ 0.187 mg/L 之间, 平均含量为 0.136 mg/L; Sr 同位素比值变化范围在 0.70856 ~ 0.70936 之间, 平均比值为 0.70894。与世界主要河流水体中 Sr 含量平均值 (0.078 mg/L) 及 Sr 同位素比值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7119$) 相比, 西江干流水体具有较高的 Sr 含量及较低的 Sr 同位素比值。两条河流域水中主要离子及 Sr 的来源存在显著差异, 西江干流河水中的主要溶解离子及 Sr 同位素主要源于碳酸盐岩 (石灰岩和白云岩) 的风化作用, 主要受黔江及其上游红水河等化学组成所控制, 而郁江则主要受碎屑岩风化作用的影响; 同时, 中上游地区的酸沉降及人类活动的输入可能导致西江干流水体受到一定程度的污染, 而郁江受污染程度则相对较小。

关键词: Sr; 风化作用; 气候变化; 水化学; 水污染; 西江

中图分类号: P592; P595

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2009)04-0345-09

Geochemical characteristics of main ion and Sr isotope in the main channel of Xijiang River, South China

WANG Bing^{1,2}, LEE Xin-qing^{1*}, YUAN Hong-lin², ZHOU Hui^{1,3} and ZHAO Yan-long⁴

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710006, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. The Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China

Abstract: Strontium geochemistry in surface waters helps shed light on regional hydrogeochemical characteristics and rock weathering rates in draining basins, as well as on anthropogenic influences to the environment. The analysis of Sr isotope ratios in rivers, therefore, has long been an interesting subject to geochemists. In this study, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and the concentration of dissolved Sr and major anions and cations were measured in 19 water samples from the main channel of Xijiang and its tributaries in south China. The data indicates that the chemical ion composition of the river water is characterized by dominance of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , and SO_4^{2-} , which account for more than 80% of total anions and cations concentration, respectively. The sample water collected from the main tributary of Xijiang river has lower Sr concentration and higher Sr isotope ratios. By contrast, most of the water samples have higher Sr concentration and lower Sr isotope ratios, ranging from 0.0667 mg/L to 0.187 mg/L, and from 0.70856 to 0.70936, respectively. Compared to the world average concentration 0.078 mg/L and isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7119$), waters in the main channel of Xijiang have higher Sr concentrations and lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

收稿日期 (Received): 2008-10-27; 改回日期 (Revised): 2009-04-06; 接受日期 (Accepted): 2009-05-27

基金项目: 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目; 国家自然科学基金 (40403010); 西北大学大陆动力学国家重点实验室开放课题基金 (07LCD13)

作者简介: 王兵 (1982-), 男, 博士研究生, 环境地球化学专业。E-mail: wangbing105@mails.gucas.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): LEE Xin-qing, E-mail: xinqinglee@hotmail.com, Tel: +86-851-5891611

ratios. Weathering of limestones in the drainage basins is responsible for the high Sr concentrations, whereas the weathering of clastic rock is responsible for the Sr geochemistry in Yujiang. Our data also indicate that acid deposition and anthropogenic activities in the upper and middle region is responsible to the pollution in the main stream of Xijiang. By contrast, Yujiang is much less polluted.

Key words: Sr; rock weathering; climate change; water chemistry; water pollution; Xijiang

0 引言

河流锶(Sr)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以及陆地-河流-海洋之间的元素循环等问题具有重要意义^[1-3]。亚洲河流在世界入海河流中占有非常重要的地位^[4]。过去十多年,众多学者对世界上的代表性河流开展了大量的基础研究,已有研究多集中在水质地球化学特征、尤其是元素组成特征,以及流域岩石地球化学组成、化学风化、人类活动影响和河口区元素地球化学行为等研究^[5-13]。相对于长江^[5, 14-20]和黄河^[21-25]而言,目前对西江水文地球化学特征研究较少^[26-29]。

西江为珠江流域的一条主干流,位于亚热带气候区,流域部分地区森林覆盖率较低,特别是中、下游部分地区水土流失较为严重。相对活跃的地质构造背景、数千年的农业开发历史以及现代较高的人口密度,均造成流域生态系统的强烈扰动。研究表明,西江流域水土流失面积已达15.1%,强烈的机械剥蚀过程对化学侵蚀具有强烈的促进作用^[30]。由于西江干流水体主要为其中上游各支流混合作用的结果,其干流水体特征基本代表了中上游地区岩石-土壤体系的风化特征。因此,通过对西江河流水体中主要阴阳离子、溶解态Sr含量及其同位素组成地球化学行为的分析研究,有助于获取该区域的化学风化特征、源岩地质状况以及水土流失、水文地球化学特征、环境污染等方面的信息。据此,本文拟对西江干流及其支流河水中主要阴阳离子含量、溶解态Sr含量及其同位素组成特征进行分析,探讨流域Sr含量及其同位素组成以及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 地质背景及样品采集

1.1 西江自然条件概况

西江是珠江主干流,发源于云南省曲靖市境内

的马雄山,河长2074.8 km,流域面积35.5万km²。西江地处南亚热带,北回归线横贯流域中部,气候温和多雨,多年平均温度在14~22℃之间,多年平均降雨量1200~2200 mm,降雨量分布由东向西逐步减少,降雨年内分配不均,地区分布差异和年际变化大。年均河川径流总量为2380亿m³。西江由南盘江、红水河、黔江、浔江及西江等河段所组成,主要支流有北盘江、柳江、郁江、桂江及贺江等。在地质上,西江流域主要分布石灰岩、变质岩、碎屑岩等多种岩石^[27],其中,石灰岩面积占流域总面积的44%左右^[30]。

1.2 样品采集和实验分析

水样采于2005年12月,采样区域位于西江流域,共采集水样19个,为了对比分析干流与支流间的差异,其中1~4号河水样品采自西江主要支流郁江,5号河水样品采自西江上游的红水河,其余水样采自西江干流(图1)。采样期间处于枯水期季节,大气降水很少,河流的补给方式主要以地下水补给为主。样品采集过程中,用预先清洗干净的SWINNEX-47型可换膜针头式过滤器(直径47 mm,美国MILLIPORE公司生产)现场过滤水样,滤膜为0.45 μm MILLIPORE混合纤维滤膜。取下滤膜之前先将膜上的水分抽干,然后取下滤膜,并将过滤器清洗干净,然后进行下一个样品的采集。滤好的水样装入预先在实验室内用亚沸蒸馏硝酸和Millipore超纯水清洗过的聚乙烯瓶中(采集前先用待采水样清洗2~3次),并加入2 mL纯硝酸将pH值调至小于2,密闭保存,用于微量金属离子的检测。水体的盐度、pH值、温度、电导率、溶解氧(DO)等水质参数采用法国Radiometer Analytical公司多参数测定仪pIONner65现场测定。HCO₃⁻含量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Sr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原子吸收分光光度计(PE-5100型)(PERKIN ELMER, USA)上完成,K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺测定精密度分别为0.76%、0.63%、5.15%、0.54%

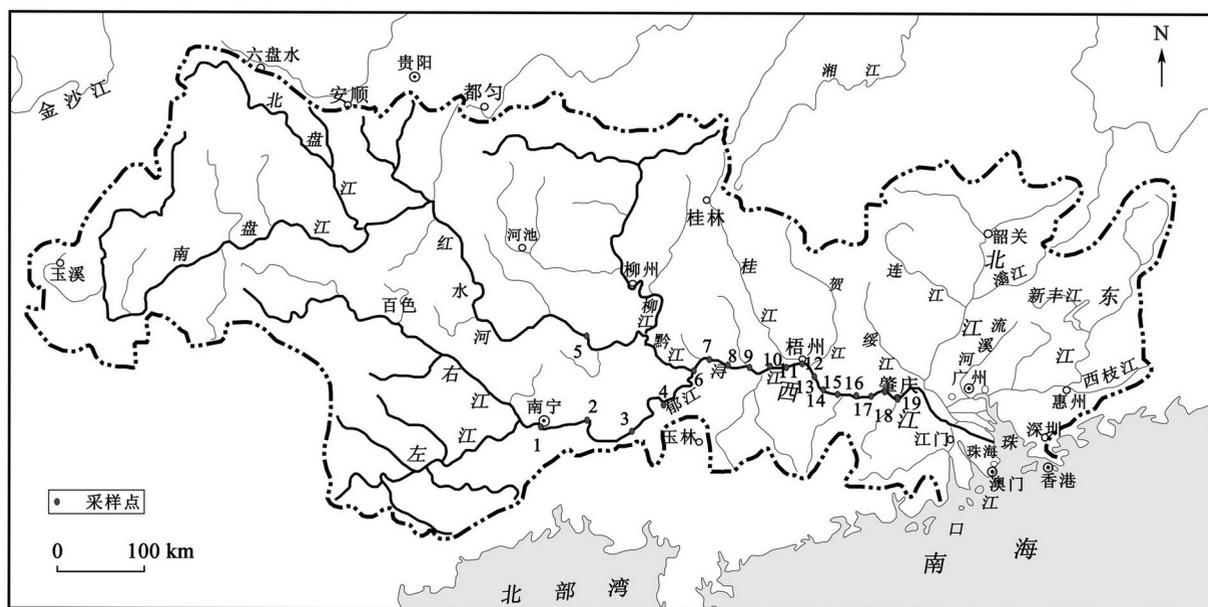


图 1 西江流域采样点分布图

Fig. 1 Sampling sites in the Xijiang drainage basin

和 4.91%。阴离子用离子色谱 ICS-90 型离子色谱仪 (DIONEX, USA) 测定。 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 测定精密度分别为 4.11%、1.84% 和 0.84%。

Sr 同位素的分析在 100 级超净实验室内进行分离纯化, 根据样品中 Sr 的含量, 取适量样品置于清洗干净的聚四氟乙烯烧杯中蒸干, 用 2.3 mol/L 的超纯 HCl 溶解样品, 经再生好的阳离子交换树脂 (Dowex ~ 50W, 200 ~ 400 目) 石英柱上进行分离富集。Sr 同位素组成在西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室 MC-ICPMS 上完成, 样品测试过程中, NIST 987 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

西江干流及其支流河水中 Sr 同位素组成及河水中的主要阴、阳离子组成见表 1。

水样 pH 值范围在 7.28 ~ 8.09 之间, 平均值为 7.81, 河流偏碱性环境。由相关分析发现, pH 值与 Sr 含量之间无显著相关关系, 较高的 pH 值表明可能存在碳酸盐岩和白云岩的风化作用。河水电导率变化范围为 0.234 ~ 0.296 mS/cm, 平均值为 0.238 mS/cm; TDS 变化范围为 137.9 ~ 167.6 mg/L, 平均值为 138.2 mg/L, 低于世界主要河流水体中的 TDS

平均值 (283 mg/L)^[12], 表明河水溶解性固体含量较低, 河水中电导率与水中离子强度成正比。

西江流域河流水化学组成以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主。如图 2 所示, 在阳离子组分中, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, 其中 Ca^{2+} 是主要的阳离子, 占 75% 以上, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子约占 85% 以上, 而 K^+ 和 Na^+ 所占比例不到 15%。在阴离子组分中, $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 其中 HCO_3^- 是主要的阴离子, 占 80% 以上, HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 约占 90% 以上, 而 Cl^- 所占比例不到 10%。前人研究表明, 我国黄河的阳离子组成为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 长江为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ^[31]; 西江流域河水在阴、阳离子组成上与长江水质相似, 而与黄河水质差别较大。这可能是由于区域岩性、流域盆地的风化作用特征、气候以及人类活动等因素不同而造成的差异。长江及西江流域主要位于我国温带至亚热带的季风气候区内, 在地质上主要以碳酸盐岩、蒸发盐岩和陆地碎屑岩为主; 而黄河流域主要位于北亚热带至暖温带湿润、半湿润季风气候区, 在地质上, 主要以第三系、第四系松散沉积物和二叠系碳酸盐岩为主。

2.2 Sr 浓度及其同位素组成特征

郁江河水样品具有较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (平均值为 0.71049) 和较低的 Sr 含量 (0.026 mg/L), 西江干流河水具有较高的 Sr 含量以及较低的 Sr 同位素比值, 其中 Sr 含量变化范围在 0.067 ~ 0.19 mg/L

表 1 西江干流及其支流河水中溶解态 Sr 含量、Sr 同位素组成和主要阴阳离子组成

Table 1 The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and the concentration of dissolved Sr (mg/L) and major anions and cations (mg/L) in the main channel of Xijiang river and its tributaries

点号	河流	pH	TDS	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma$	Sr	K	Na	Ca	Mg	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
1	郁江	7.28	142	0.71026 ± 4	0.0263	1.89	3.68	54.3	4.44	3.16	4.00	15.5	195
2	郁江	7.30	147	0.71030 ± 5	0.0263	1.36	3.78	40.7	3.39	7.55	4.16	13.2	175
3	郁江	7.75	139	0.71040 ± 7	0.0789	2.24	5.33	67.8	5.62	5.62	5.09	11.2	165
4	郁江	7.84	142	0.71049 ± 4	0.0533	2.36	5.41	61.8	5.49	5.87	5.45	12.6	165
5	红水河	7.68	168	0.70837 ± 5	0.224	1.59	3.77	79.1	11.49	2.38	7.79	25.7	190
6	西江	8.03	157	0.70860 ± 7	0.160	1.96	4.51	53.9	7.66	3.74	6.95	22.5	175
7	西江	7.99	160	0.70856 ± 4	0.187	2.12	5.33	71.6	11.05	3.88	7.08	23.3	175
8	西江	8.09	155	0.70861 ± 4	0.133	1.96	4.33	71.2	9.79	3.67	7.60	22.7	170
9	西江	7.93	149	0.70898 ± 4	0.160	2.02	4.73	66.3	9.32	3.94	6.30	23.4	155
10	西江	7.62	149	0.70936 ± 4	0.160	2.04	4.52	66.3	9.01	3.68	6.69	26.3	160
11	西江	7.83	138	0.70896 ± 4	0.133	2.02	4.45	61.0	8.54	3.59	6.35	24.7	140
12	西江	8.01	142	0.70888 ± 2	0.173	1.96	4.41	69.3	8.61	3.68	6.34	25.1	145
13	西江	7.94	141	0.70896 ± 6	0.0667	0.935	2.23	36.2	6.17	3.94	6.21	24.5	145
14	西江	7.97	141	0.70920 ± 7	0.133	1.78	3.81	55.0	7.42	4.65	6.26	24.6	155
15	西江	8.01	140	0.70900 ± 6	0.160	2.01	4.65	65.2	8.30	4.07	6.19	24.4	155
16	西江	7.75	139	0.70904 ± 5	0.105	1.98	4.70	65.9	8.74	3.95	6.29	25.7	145
17	西江	8.00	140	0.70906 ± 5	0.105	2.09	4.65	62.9	8.54	3.78	6.07	24.9	160
18	西江	7.95	140	0.70899 ± 4	0.132	1.90	4.37	63.3	8.13	3.80	6.00	25.1	150
19	西江	7.38	138	0.70910 ± 10	0.105	1.98	4.51	63.7	8.54	3.94	5.81	24.9	170

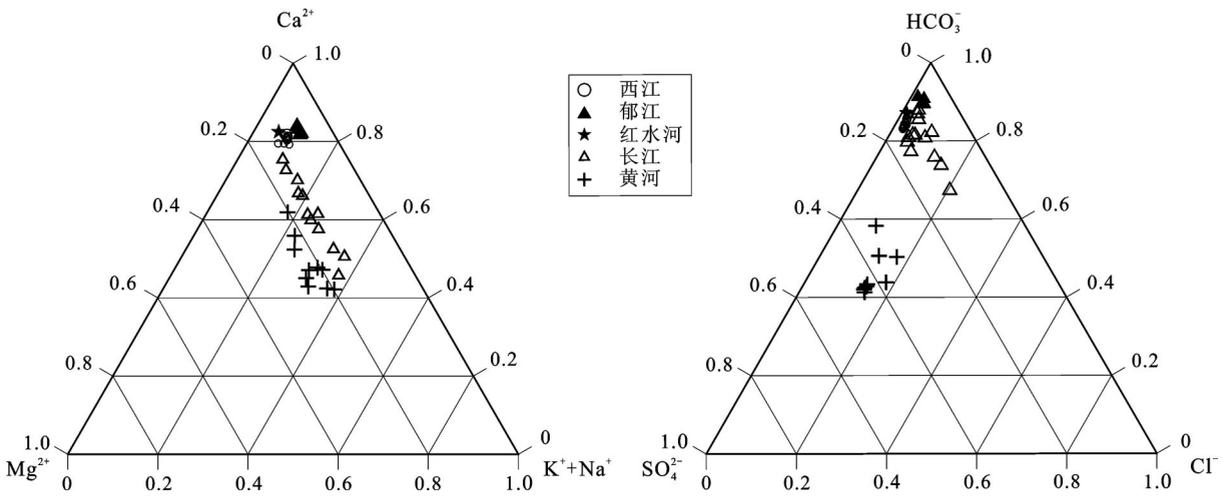
图 2 西江流域河水样品主元素三角图及与长江、黄河水化学组成比较^[20-21]

Fig. 2 Triangle diagram of anion and cation distribution in water samples in Xijiang drainage basin.

Also plotted are the compositions of Yangtze river and Yellow river for comparison.

之间, 平均含量为 0.14 mg/L。与世界河流平均值 (0.078 mg/L) 相比, 西江干流的平均 Sr 含量偏高。Sr 同位素比值变化范围在 0.70856 ~ 0.70936 之间, 低于世界主要河流水体中的 Sr 同位素比值 (0.7119)^[32]。研究表明, 河水中的 Sr 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 Sr 同位素比值一般为 0.716 ~ 0.720, 而碳酸盐岩风化来源的 Sr 同位素比值一般为 0.708^[3, 32]。不同的岩石在风化过程中, 其风化速率并不相同, 因此河水中 Sr 同位素比值是流域内岩石和土壤中不同矿物风化所释放 Sr 的加权平均值, 该值随不同的端元输入而异, 水体中 Sr 同位素比值以及 Sr 含

量之间的差异反映了该区的岩石风化特征及岩性特征。大量研究表明, 河水体系中 Sr 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 Sr 含量和低 Sr 同位素比值; 另一个端元源于硅酸盐岩的风化, 具有较低的 Sr 含量和较高的 Sr 同位素比值^[3, 12, 32, 33]。因此, 河流水体中的 Sr 同位素组成基本反映了碳酸盐岩和硅酸盐岩风化作用来源的 Sr 的混合, 根据端元组分相应的元素含量及其同位素比值, 就可以得到水体中两端元组分的贡献值。如图 3 所示, 在 Sr 同位素组成上, 西江干流河水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值明显低于郁江和长江干流河水; 而在 Sr 含量组成上, 除个别水样外, 西江河水中的 Sr 含量远高于郁江河水, 而与长江干流河水 Sr 含量相当, 造成这种 Sr 同位素及 Sr 含量组成上的显著差异主要受区域岩石类型风化作用所控制。对该区岩石分布特征研究发现, 郁江流经的岩石类型主要为海相碎屑岩、碳酸盐岩、石膏、火山碎屑岩及油页岩等多种岩石, 而西江流经的主要岩石类型则为灰岩、白云岩和泥岩及页岩等多种岩石。

2.3 水体中溶解物质及 Sr 的主要来源

地表水系统中溶解物质的主要来源包括基岩的矿物风化、大气降水的输入^[17, 34]以及人类活动的输入^[35]。研究表明, 我国河流水化学组成主要受流域

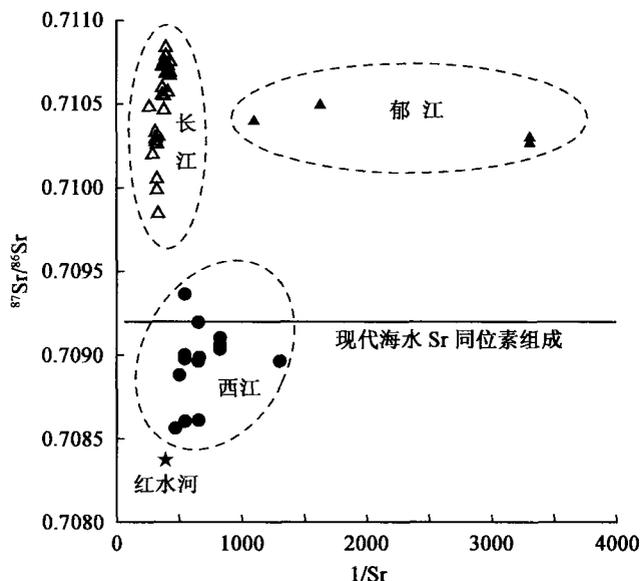


图 3 西江流域河水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $(1/\text{Sr})$ 关系图及与长江 Sr 同位素组成比较^[5]

Fig. 3 The relation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $(1/\text{Sr})$ in Xijiang drainage basin. Also plotted are the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compositions of Yangtze river for comparison.

碳酸盐岩和蒸发盐岩控制, 硅酸盐风化的贡献较弱^[36]。由于 Sr 同位素组成主要来源于碳酸盐岩和硅酸盐岩风化作用的共同结果, 因此弄清不同来源的元素或者同位素组成之间的关系, 对于进一步了解各端元组分对河流体系的贡献率尤为重要, 特别是大气沉降以及人类活动输入量的修正, 对于理解在自然背景条件下河流体系中溶解物质及 Sr 的输入量所占的比例具有非常重要的意义。因此, 要想获得准确的河水中溶解态的 Sr 含量及其同位素组成, 就必须考虑扣除由于大气沉降以及人类活动输入的影响。由于采样期间没有降雨, 所以本研究未对降雨中的 Cl^- 浓度进行分析。

2.3.1 人类活动的输入

西江的汇水主要来自黔江、郁江、桂江及贺江。有研究表明, 自 20 世纪 80 年代末起, 西江水系中上游地区已受到人为环境酸化作用(主要是流域酸沉降)的影响^[7, 26]。人类活动所产生的废物通过“三废”直接进入河流水体当中, 而河流水体中所含有的特征离子主要为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- , 这些离子主要来源于酸沉降、农业施肥的输入、城市工业污染、生活污水的输入以及动物排泄物等。通常情况下, 河流水体中的上述几种离子可以用于指示人类活动及工业污染对于水化学组成的影响。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所产生的氮化合物等; 而 Cl^- 主要来源于大气降水的输入、岩石的风化作用以及人类活动的输入。前人研究表明^[29], 由于受上游地区人类活动及其酸沉降的影响, 西江干流及其主要支流中的 SO_4^{2-} 含量在 1958 ~ 1990 年间呈显著增加的趋势。分析研究发现, 西江干流河水样品 SO_4^{2-} 含量和 NO_3^- 含量均较高, 平均值分别为 24.4 mg/L 和 6.44 mg/L, 与其上游河段的红水河化学组成较接近, 较高的 SO_4^{2-} 含量和 NO_3^- 含量表明西江干流化学组成主要来源于黔江以及中上游河段的红水河、南北盘江等支流, 主要受工业污染及环境酸化作用的影响以及农业活动污染的影响。郁江河水样品 SO_4^{2-} 含量较低 (11.2 mg/L), NO_3^- 含量也较低 (4.00 mg/L), 低于西江干流 NO_3^- 含量平均值 (6.44 mg/L), 表明郁江受到工业和农业活动污染的程度相对较轻。尽管郁江河水样品具有较低的 SO_4^{2-} 含量和 NO_3^- 含量, 然而该河水样品却具有较高的 Cl^- 含量 (7.55 mg/L), 在所有水样中其 Cl^- 含量最高。相关研究表明, 河水中的高 Cl^- 含量并不一定起源于海洋, 而有可能来自当地岩

石的溶解作用，或者受到一定程度的人为输入的影响^[20]。因此，除了大气输入的贡献以外，样品中的较高的 Cl^- 含量主要来源于岩石的风化作用或古海相沉积岩的溶解，因为在郁江河流域内广泛分布着古海相碎屑沉积岩，而通过 Sr 同位素组成的数据也发现其具有较高的 Sr 同位素比值，该同位素比值高于碳酸盐岩的 Sr 同位素风化作用比值，而低于硅酸盐岩 Sr 同位素比值，因此，可以推断其可能主要来源于碎屑岩的风化作用。

从图 4a 可以发现，西江水样 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 存在正相关关系，在 $\alpha=0.01$ 置信水平上两者的相关系数达到 $r=0.928$ ，长江水样 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 之间也存在正相关关系，在 $\alpha=0.05$ 置信水平上两者的相关系数达到 $r=0.454$ ，表

明长江与西江河水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 具有共同的来源，除了受农业活动以及人类活动的输入外，较高的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 有可能是由于中上游的西南地区燃煤及酸沉降溶解石灰岩所致；而对郁江水样 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 之间相关关系比较发现，其相关关系较差，表明其 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 来源可能不同。从图 5a 也可以发现，长江由于受其中上游地区燃煤硫排放引起的严重酸沉降以及农田流失氮肥的作用而表现出较高的 SO_4^{2-} 含量，而郁江水样 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量较长江、西江和红水河水样低，表明其受农业施肥作用以及酸沉降等污染影响较小， NO_3^- 可能主要来源于农业活动的输入，而 SO_4^{2-} 则主要来源于石膏的溶解、硫化物的氧化等作用。

而从图 4b 可以发现，西江水样 Cl^-/Na^+ 与

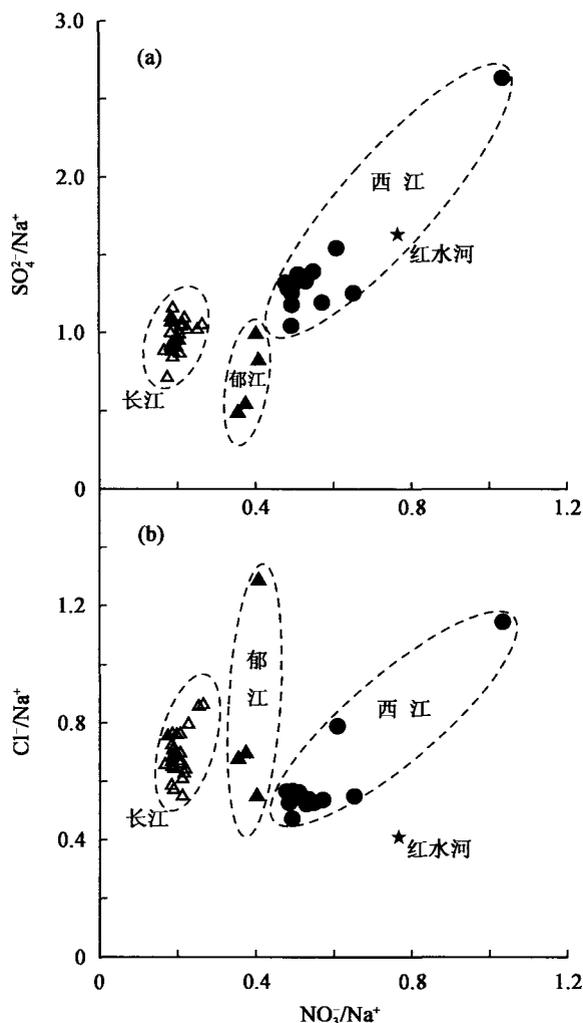


图 4 西江流域河水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 和 Cl^-/Na^+ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系图及与长江水质的比较^[5]

Fig. 4 Diagrams of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ and Cl^-/Na^+ versus $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ in Xijiang drainage basin. Also plotted are the compositions of Yangtze river for comparison.

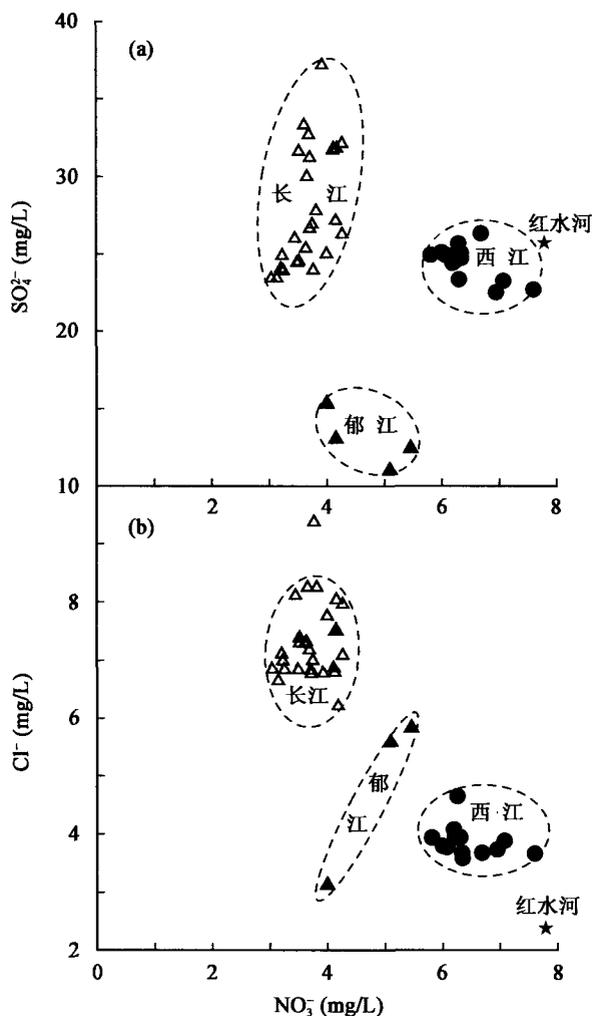


图 5 西江流域河水 SO_4^{2-} 和 Cl^- 与 NO_3^- 关系图及与长江水质的比较^[5]

Fig. 5 Diagrams of SO_4^{2-} and Cl^- versus NO_3^- in Xijiang drainage basin. Also plotted are the compositions of Yangtze river for comparison.

$\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 之间也存在显著的正相关关系, 在 $\alpha = 0.01$ 置信水平上两者的相关系数达到 $r = 0.918$, 长江水样 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ 之间也存在正相关关系, 在 $\alpha = 0.05$ 置信水平上两者的相关系数达到 $r = 0.403$, 表明长江与西江河水中的 Cl^- 和 NO_3^- 也具有共同的来源。而对郁江水样 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ 相关关系比较发现, 其相关关系较差, 表明其 Cl^- 和 NO_3^- 来源可能不同, NO_3^- 可能主要来源于农业施肥作用及人类活动的输入, 而 Cl^- 则主要来源于古海相沉积碳酸盐岩的溶解作用以及大气降水的输入作用。其中, 从图 5b 也可以发现, 除个别水样外, 郁江河水样中的 Cl^- 含量较西江干流水样及黔江上游红水河水样高, 表明其可能主要来源于该区古海相沉积岩的溶解作用以及碎屑岩风化作用。

2.3.2 岩石风化作用

用 Gibbs 图解 [37], 比较了河水阴离子中 $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值与 TDS 之间的关系, 这种关系可用来说明各类河水中不同作用和物质来源所占据的优势地位, 这些来源包括大气干湿沉降的输入、岩石的风化作用以及人为因素的干扰。本研究用该图解的研究结果表明, 西江河水主要受岩石风化作用的影响较大。

由于 Sr 同位素在化学及生物过程中不发生分馏作用, 流经不同岩石的河水具有不同的 Sr 同位素比值, 可根据不同的 Sr 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 Sr 的贡献, 本研究用阳离子摩尔比值与 Sr 同位素比值的分布来加以区分。Sr 和 Ca 化学性质相似, 两者呈正相关关系, 表明进入河流水体中的 Sr 含量应该与进入到水体中的 Ca 含量比例相当。研究结果表明, 西江干流大多数河水样品及红水河样品具有较低的 Sr 同位素比值以及较低的 Ca/Sr 比值 (图 6), 其中大多数样品 Sr 同位素组成低于现代海水 Sr 同位素平均值 (0.709), 表明大部分河水样品中的 Sr 同位素组成主要来源于碳酸盐岩端元组分的风化作用, 且主要受黔江及其上游的红水河控制。其中郁江河水样品具有较高的 Sr 同位素比值 (0.71049) 及较低的 Sr 含量 (0.0263 mg/L), 表明郁江河水中的 Sr 来源于碎屑岩端元组分的风化作用。同理, 由图 7 也可知, 西江干流大多数河水样品及红水河样品具有较低的 Sr 同位素比值以及较低的 Mg/Sr 比值, 其中大多数样品 Sr 同位素组成低于现代海水的平均值, 表明大部分河水样品中的 Sr 主要来源于碳酸盐岩端元组分的风化作用。其中的 13、16、17、19 号河水样品有

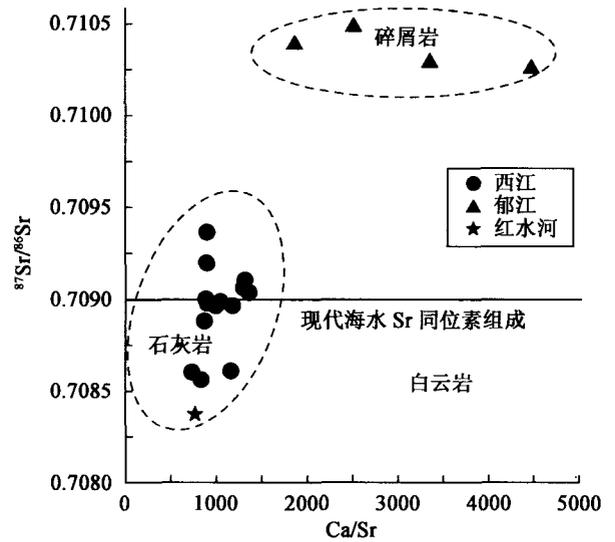


图 6 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Ca/Sr 摩尔比值关系图

Fig. 6 The diagram of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Ca/Sr

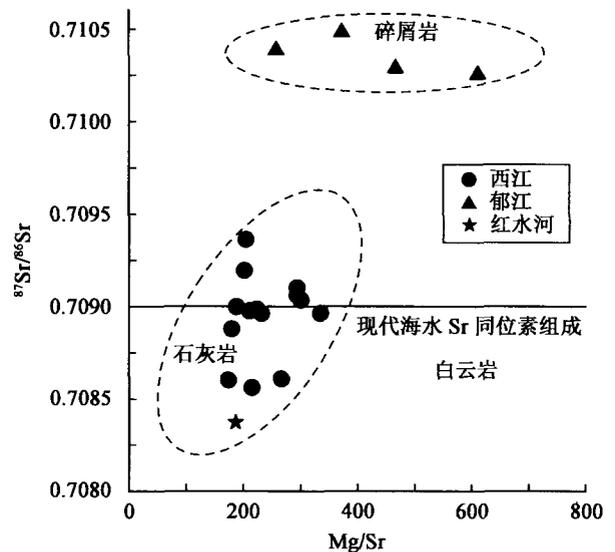


图 7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Mg/Sr 摩尔比值关系图

Fig. 7 The diagram of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Mg/Sr

可能来源于白云岩的风化作用, 而郁江河水样品具有较高的 Sr 同位素比值及较低的 Sr 含量, 表明郁江河水中的 Sr 来源于碎屑岩端元组分的风化作用。

Sr 同位素组成与阳离子摩尔比值之间的关系表明, 西江干流河水体系中的 Sr 主要来源于碳酸盐岩的风化溶解作用, 而郁江河流水体中的 Sr 主要来源于碎屑岩的风化作用。其中, 石灰岩和白云岩的风化作用对于西江干流的影响较大, 主要来源于黔江以及中上游的红水河, 而郁江则主要受碎屑岩风化作用的影响, 硅酸盐岩的风化作用影

响则相对较小。

3 结 论

对西江干流及其支流河水中主要离子化学组成及 Sr 同位素组成变化特征的研究表明, 西江干流及其支流河水化学组成主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主, 其中, 西江河水中 Sr 同位素组成主要受区域岩石类型的控制, 即主要受碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)的风化作用所控制, 其水化学组成可能主要受黔江及其上游红水河影响, 而郁江则主要受碎屑岩风化作用所控制, 硅酸盐岩端元的风化作用影响较小。对支流与干流间离子水化学及 Sr 同位素地球化学的研究表明, 由于受酸沉降、工农业污染以及人类活动输入的影响, 西江干流受到一定程度的污染, 其主要污染可能来源于黔江及其上游的红水河等支流, 而郁江受污染程度则相对较轻。

参考文献(References):

- [1] Han Guilin, Liu Congqiang. Hydrogeochemistry of Wujiang River water in Guizhou Province, China [J]. Chinese J Geochem, 2001, 20(3): 240 - 247.
- [2] Capo R C, Stewart B W, Chadwick O A. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods [J]. Geoderma, 1998, 82(1): 197 - 225.
- [3] Wadleigh M A, Veizer J, Brooks C. Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Fluxes and global implications [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 49(8): 1727 - 1736.
- [4] 杨守业, 刘曙光, 李从先. 亚洲入海河流的化学通量及其控制因素[J]. 海洋通报, 2000, 19(4): 22 - 28.
Yang Shou-ye, Liu Shu-guang, Li Cong-xian. Chemical fluxes of Asian rivers into the ocean and their controlling factors [J]. Mar Sci Bull, 2000, 19(4): 22 - 28 (in Chinese with English abstract).
- [5] Wang Zhong-liang, Zhang Jing, Liu Cong-qiang. Strontium isotopic compositions of dissolved and suspended loads from the main channel of the Yangtze River [J]. Chemosphere, 2007, 69(7): 1081 - 1088.
- [6] Ryu Jong-Sik, Lee Kwang-Sik, Chang Ho-Wan, Shin Hyung Seon. Chemical weathering of carbonates and silicates in the Han River basin, South Korea [J]. Chem Geol, 2008, 247(1/2): 66 - 80.
- [7] Xu Zhi-fang, Liu Cong-qiang. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China [J]. Chem Geol, 2007, 239(1/2): 83 - 95.
- [8] Xu Yingfeng, Marcantonio F. Strontium isotope variations in the lower Mississippi River and its estuarine mixing zone [J]. Mar Chemy, 2007, 105(1/2): 118 - 128.
- [9] Hosono T, Nakano T, Igeta A, Tayasu I, Tanaka T, Yachi S. Impact of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa: Use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis [J]. Sci Total Environ, 2007, 384(1 - 3): 342 - 354.
- [10] Ryu Jong-Sik, Lee Kwang-Sik, Chang Ho-Wan. Hydrogeochemical and isotopic investigations of the Han River basin, South Korea [J]. J Hydrol, 2007, 345(1/2): 50 - 60.
- [11] Singh S K, Kumar A, France-Lanord C. Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in waters and sediments of the Brahmaputra river system: Silicate weathering, CO_2 consumption and Sr flux [J]. Chem Geol, 2006, 234(3/4): 308 - 320.
- [12] Han Guilin, Liu Cong-qiang. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. Chem Geol, 2004, 204(1/2): 1 - 21.
- [13] Millot R, Gaillardet J, Dupré B, Allégre C J. Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(7): 1305 - 1329.
- [14] 杨守业, 蒋少涌, 凌洪飞, 夏小平, 孙敏, 王德杰. 长江河流沉积物 Sr-Nd 同位素组成与物源示踪[J]. 中国科学(D 辑), 2007, 37(5): 682 - 690.
Yang Shouye, Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, Xia Xiaoping, Sun Min, Wang Dejie. Sr-Nd isotopic compositions of the Changjiang sediments: Implications for tracing sediment sources [J]. Sci China (D), 2007, 50(10): 1556 - 1565.
- [15] 王中良, 刘丛强. 长江河口区水体的锶同位素地球化学——对水与沉积物相互作用过程的反映 [J]. 地球与环境, 2004, 32(2): 26 - 30.
Wang Zhong-liang, Liu Cong-qiang. Strontium isotope geochemistry of Changjiang (Yangtze River) estuarine waters: Implication for water-sediment interaction [J]. Earth Environ, 2004, 32(2): 26 - 30 (in Chinese with English abstract).
- [16] Yang Shouye, Jung Hoi-Soo, Li Congxian. Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: Geochemical evidence from river sediments [J]. Sediment Geol, 2004, 164(1/2): 19 - 34.
- [17] 赵继昌, 耿冬青, 彭建华, 刘丛强, Dupre B, Gaillardet J, 李文鹏, 何庆成. 长江河源区的河水主要元素与 Sr 同位素来源 [J]. 水文地质工程地质, 2003, 30(7): 89 - 93, 98.
Zhao Ji-chang, Geng Dong-qing, Peng Jian-hua, Liu Cong-qiang, Dupre B, Gaillardet J, Li Wen-peng, He Qing-cheng. Origin of major elements and Sr isotope for river water in Yangtze River source area [J]. Hydrogeol Eng Geol, 2003, 30(7): 89 - 93, 98 (in Chinese with English abstract).
- [18] Yang S Y, Li C X, Yang D Y, Li X S. Chemical weathering of the loess deposits in the lower Changjiang Valley, China, and paleoclimatic implications [J]. Quatern Int, 2004, 117(1): 27 - 34.
- [19] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, Wang Q L, Li S L, Li J, Wang B L. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(17): 4254 - 4277.
- [20] 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.
- Chen Jing-sheng, Wang Fei-yue, Xia Xing-hui. Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin [J]. *Earth Sci Front*, 2006, 13(1): 74 - 85 (in Chinese with English abstract).
- [21] 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 Jing-sheng, Wang Fei-yue, He Da-wei. Geochemistry of water quality of the Yellow River basin [J]. *Earth Sci Front*, 2006, 13(1): 58 - 73 (in Chinese with English abstract).
- [22] Chen Jingsheng, Wang Feiyue, Meybeck M, He Dawei, Xia Xinghui, Zhang Litian. Spatial and temporal analysis of water chemistry records (1958 - 2000) in the Huanghe (Yellow River) basin [J]. *Glob Biogeochem Cycl*, 2005, 19, GB3016, doi: 10.1029/2004GB002325
- [23] Zhang Jing, Huang Weiwen, Liu Minguang, Zhou Qing. Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang) [J]. *J Geophys Res*, 1990, 95(C8): 13277 - 13288.
- [24] Wu L L, Huh Y S, Qin J H, Du G, van Der Lee S. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(22): 5279 - 5294.
- [25] 孟宪伟, 杜德文, 陈志华, 王湘芹. 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 - 570.
- Meng Xian-wei, Du De-wen, Chen Zhi-hua, Wang Xiang-qin. Factors controlling spatial variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the fine-grained sediments from the overbanks of the Yellow River and Yangtze River and its implication for provenance of marine sediments [J]. *Geochimica*, 2000, 29(6): 562 - 570 (in Chinese with English abstract).
- [26] 张利田, 陈永勤. 西江干流近 20 年来水质变化趋势研究 [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2002, 41(4): 97 - 100.
- Zhang Li-tian, Chen Y-q D. Study on water quality changes in the Xijiang River [J]. *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*, 2002, 41(4): 97 - 100 (in Chinese with English abstract).
- [27] 陈静生, 何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1999, 35(6): 786 - 793.
- Chen Jing-sheng, He Da-wei. Chemical characteristics and genesis of major ions in the Pearl River Basin [J]. *Acta Sci Nat Univ Pekinensis*, 1999, 35(6): 786 - 793 (in Chinese with English abstract).
- [28] 王立军, 张朝生, 章申, 陈能坚, 杨柳. 珠江广州江段水体中稀土元素的地球化学特征 [J]. *地理学报*, 1998, 53(5): 453 - 462.
- Wang Li-jun, Zhang Chao-sheng, Zhang Shen, Chen Neng-jian, Yang Liu. Geochemical characteristics of rare earth elements in the Zhujiang river in Guangzhou [J]. *Acta Geogr Sinica*, 1998, 53(5): 453 - 462 (in Chinese with English abstract).
- [29] Zhang S-R, Lu X X, Higgitt D L, Chen C-T A, Sun H-G, Han J-T. Water chemistry of the Zhujiang (Pearl River): Natural processes and anthropogenic influences [J]. *J Geophys Res*, 2007, 112(F01011), doi: 10.1029/2006JF000493
- [30] 高全洲, 沈承德, 孙彦敏, 易惟熙, 邢长平, 陶贞. 珠江流域的化学侵蚀 [J]. *地球化学*, 2001, 30(3): 223 - 230.
- Gao Quan-zhou, Shen Cheng-de, Sun Yan-min, Yi Wei-xi, Xing Chang-ping, Tao Zhen. Chemical weathering in Zhujiang river drainage [J]. *Geochimica*, 2001, 30(3): 223 - 230 (in Chinese with English abstract).
- [31] 李晶莹, 张经. 流域盆地的风化作用与全球气候变化 [J]. *地球科学进展*, 2002, 17(3): 411 - 419.
- Li Jing-ying, Zhang Jing. Weathering of watershed basins and global climatic change [J]. *Adv Earth Sci*, 2002, 17(3): 411 - 419 (in Chinese with English abstract).
- [32] Palmer M R, Edmond J M. The strontium isotope budget of the modern ocean [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1989, 92(1): 11 - 26.
- [33] Palmer M R, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56(5): 2099 - 2111.
- [34] Wang Yanxin, Guo Qinghai, Su Chunli, Ma Teng. Strontium isotope characterization and major ion geochemistry of karst water flow, Shentou, northern China [J]. *J Hydrol*, 2006, 328(3/4): 592 - 603.
- [35] Nakano T, Tayasu I, Wada E, Igeta A, Hyodo F, Miura Y. Sulfur and strontium isotope geochemistry of tributary rivers of Lake Biwa: Implications for human impact on the decadal change of lake water quality [J]. *Sci Total Environ*, 2005, 345(1 - 3): 1 - 12.
- [36] Hu Ming-hui, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. *Nature*, 1982, 298(5874): 550 - 553.
- [37] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088 - 1090.