

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.07.2014120303

吴起鑫, 韩贵琳, 李富山 等. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析[J]. 环境化学 2015, 34(7): 1289-1296

WU Qixin, HAN Guilin, LI Fushan, et al. Characteristic and source analysis of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang at the upper Pearl River during the wet season[J]. Environmental Chemistry 2015, 34(7): 1289-1296

## 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析\*

吴起鑫<sup>1,2</sup> 韩贵琳<sup>3\*\*</sup> 李富山<sup>2</sup> 唐 杨<sup>2</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, 贵阳, 550002;

3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京, 100083)

**摘 要** 为了解珠江上游高侵蚀地区流域水环境现状,于 2014 年 7 月采集了珠江源区的北盘江和南盘江河水样品进行分析。结果表明,南、北盘江丰水期河水 pH 值在 7.4—8.4 之间,为弱碱性;TDS 平均含量为 307 mg·L<sup>-1</sup>,高于珠江、长江干流。Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>是主要的阳离子,含量分别为 61.64、10.98 mg·L<sup>-1</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>是最主要的阴离子,含量范围在 71.86—222.89 mg·L<sup>-1</sup>之间。离子组成分析和相关性分析表明,研究区河水离子主要受碳酸盐岩风化控制,存在部分玄武岩、砂岩的影响,硫酸参与了流域碳酸盐岩的风化,农业活动也有部分贡献。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>相关性分析表明,北盘江 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>应该主要来源于煤炭及煤炭工业,而南盘江则受到更强烈的城镇和化工废水的影响。Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Na<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>相关性表明,Cl<sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>有共同的来源,受农业活动影响明显。南盘江流域管理要侧重城镇工业废水、农业面源污染治理,而北盘江流域除了城镇、工业废水外,还需要特别加强对流域内煤炭企业的监管。

**关键词** 水化学,化学风化,人为影响,南盘江,北盘江。

## Characteristic and source analysis of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang at the upper Pearl River during the wet season

WU Qixin<sup>1,2</sup> HAN Guilin<sup>3\*\*</sup> LI Fushan<sup>2</sup> TANG Yang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang, 550003, China;

2. The State Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002, China;

3. MOE Key Laboratory of Groundwater Circulation and Evolution, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083, China)

**Abstract:** Nanpanjiang and Beipanjiang water samples were collected and analyzed to understand the aquatic environment of the serious erosion area at upper Pear River. The result indicated that, pH of Nanpanjiang and Beipanjiang varied from 7.4 to 8.4, which was slightly alkaline. The average TDS value was 307 mg·L<sup>-1</sup>, higher than those in main streams of Pear River and Changjiang River. Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> were the main cations, with concentrations of 61.64 mg·L<sup>-1</sup> and 10.98 mg·L<sup>-1</sup> respectively. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> was the major anion, with the concentration varying between 71.86 mg·L<sup>-1</sup> and 222.89 mg·L<sup>-1</sup>. Furthermore, ion composition and ion ratio analysis suggested that the ions in the rivers were impacted mainly by chemical weathering of carbonate rock and partially by the weathering of basalt and sandstone. It also demonstrated that sulfuric acid and agricultural activities participated in the carbonate rock weathering. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> correlation analysis showed that, these anions in Beipanjiang mainly stemmed from coal-bearing stratum and coal industry, while those in Nanpanjiang

2014 年 12 月 3 日收稿。

\* 国家自然科学基金(41325010); 国家重大基础项目(2013CB956703); 博士后基金(2652013055)资助。

\*\* 通讯联系人, E-mail: hanguilin@cugb.edu.cn

derived primarily from urban and industrial sewage.  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  and  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  correlation analysis illustrated that  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  shared the same source, i.e., agricultural activities. It was thus suggested that, at Nanpanjiang watershed the focus of pollution control should be urban and industrial sewage and agricultural non-point source pollution, while urban and industrial sewage control and coal industry supervision should be emphasized for Beipanjiang catchment.

**Keywords:** water chemistry, chemical weathering, anthropogenic impact, Nanpanjiang, Beipanjiang.

河流是连接陆地和海洋物质循环的重要通道,同时也是物质循环的重要场所,流域化学风化及其速率与流域生态和环境之间的关系是当前地表地球化学研究的重要前沿领域<sup>[1-7]</sup>.目前国内对河流化学已经有较多的研究,不仅对长江、黄河、珠江等大型流域进行了长期的研究<sup>[8-12]</sup>,在中小型流域也进行了大量的研究<sup>[13-21]</sup>.河流的水化学研究可以揭示水体离子的来源,反映河流所经区域的岩石特性、土壤特性、土地利用和人为活动影响等,并可估算流域的侵蚀速率、风化碳汇<sup>[4, 22-28]</sup>.

南、北盘江是珠江的重要水源地,地处云贵高原喀斯特地区,山高坡陡,加之耕作制度落后,生态环境脆弱<sup>[29]</sup>.南、北盘江流域已成为珠江水系土壤侵蚀面积最大,强度最高的地区<sup>[30]</sup>.Xu等<sup>[19]</sup>对珠江上游水化学的研究表明,南盘江流域碳酸盐岩和硅酸盐类岩石风化速率为  $77.4 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ,北盘江则高达  $103.3 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ,是典型的喀斯特高风化河流.近年来,随着经济快速发展和人口增长,水体污染非常严重,水资源与人类的供需矛盾突出<sup>[31-33]</sup>.南、北盘江流域水质、水化学都受到明显的影响.因此,加强南、北盘江水环境研究,分析近年来经济发展对南、北盘江水环境的影响,对该地区水资源的开发与保护尤为重要.

本研究通过对南、北盘江流域河水进行系统取样,利用水化学分析方法对流域水化学控制因素、离子来源进行分析,以为珠江上游地区水环境保护与水资源开发提供依据.

## 1 采样与分析

### 1.1 研究区概况

南、北盘江属珠江流域西江支流上游,位于云南省东北部和贵州省的西部,总面积  $5.69 \times 10^4 \text{ km}^2$ .南盘江为珠江正源,发源于曲靖市沾益县马雄山东麓,西北部与金沙江和乌江的分水岭为乌蒙山脉,东北与北盘江为邻,南部与郁江的分水岭为都阳山脉,西南与红河的分水岭为横断山脉,跨滇黔桂三省.南盘江河段长 914 km,流域面积  $4.33 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,天然落差为 414 m,多年平均流量为  $521 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .北盘江发源于云南省沾益县乌蒙山脉马雄山西北麓,流经云南、贵州两省,至双江口注入红水河左岸.北盘江全长 449 km,总落差 1985 m,河口多年平均流量  $390 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,流域面积  $26557 \text{ km}^2$ .南、北盘江流域上游植被类型主要为云贵高原半湿润常绿阔叶林和针叶林<sup>[30]</sup>.北盘江为典型的喀斯特地区,流域中上游碳酸盐岩分布广泛,在中上游区域二叠系、三叠系碳酸盐岩、含煤岩组分布广泛,下游部分区域分布碎屑岩<sup>[34]</sup>,石灰岩面积占土地总面积的 53.4%,河谷深切,地形起伏大,土质疏松,土层浅薄,植被稀少,暴雨集中.北盘江流域已成为珠江水系土壤侵蚀面积最大、强度最高的区域<sup>[35]</sup>.南盘江上河段源区母岩中存在较多前寒武区域变质岩,而在源头区域则分布大面积二叠系玄武岩;下到红水河流域主要分布大面积的中生代碳酸盐岩夹部分碎屑岩,包含部分流纹岩及花岗岩侵入体<sup>[36]</sup>.

### 1.2 样品采集与分析

河水样品于 2014 年 7 月分别自南盘江、北盘江上游到下游采集,共 33 个河水样品,其中南盘江 14 个河水样品,北盘江 19 个河水样品(图 1).采样现场用便携式多参数测试仪(德国 WTW)测定水样的 pH、电导(EC)、溶解氧(DO)、水温( $T$ )等易变参数,用  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  现场滴定  $\text{HCO}_3^-$ ,误差在 5% 以内.采集的河水样品当天过滤( $0.45 \mu\text{m}$  Millipore 滤膜),用于阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )分析的水样加入超纯盐酸酸化至  $\text{pH} < 2$ ,密封保存;用于阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )分析的样品直接密封避光保存. $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子均用离子色谱仪分析测定(DIONEX, ICS-4100, 阴离子用

IonPac AG-19 离子柱, 阳离子用 IonPac CS-12A 离子柱) 测试精度好于  $\pm 5\%$ 。SiO<sub>2</sub> 采用钼酸黄分光光度法测定, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 用纳氏试剂分光光度法测定。

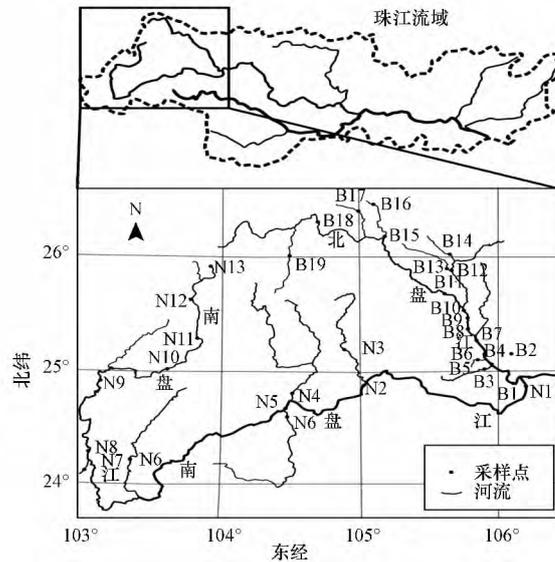


图 1 南、北盘江流域采样点图

Fig.1 Sketch map showing sampling locations and sample numbers of the Nanpanjiang and Beipanjiang River drainage basins

## 2 结果与讨论

### 2.1 主要离子特征

南、北盘江丰水期主要参数、离子含量见表 1。珠江上游南、北盘江河水 pH 值在 7.4 至 8.4 之间, 平均值为 8.0, 呈弱碱性。南、北盘江差异不大, 北盘江略偏碱性; 电导率分布在 147—533  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  之间, 平均均为 396  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 南盘江略高于北盘江。总溶解固体 (TDS) 变化范围为 115—409  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 平均值为 307  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其含量高于珠江、长江流域干流<sup>[37]</sup>, 略低于黄河干流<sup>[38]</sup>, 高于世界河流平均值 283  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[5]</sup>。

表 1 珠江上游南、北盘江河水丰水期基本参数与主量元素含量

Table 1 Chemical composition of Nanpanjiang and Beipanjiang river basins in the upper Pearl river in the wet season

	珠江上游			南盘江			北盘江		
	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大
pH	8.0±0.3	7.4	8.4	7.9±0.3	7.4	8.4	8.1±0.2	7.8	8.4
EC/( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	396±96	147	533	412±106	147	533	384±46	289	458
TDS/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	307±60	115	409	319±78	115	409	302±44	212	373
Na <sup>+</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5.54±2.68	0.42	12.84	5.58±3.21	0.42	12.84	5.51±2.40	1.78	11.39
K <sup>+</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2.31±1.35	0.84	6.83	3.08±1.66	1.11	6.83	1.73±0.74	0.84	4.44
Mg <sup>2+</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10.98±3.47	4.85	19.34	13.00±3.84	7.71	19.34	9.49±2.44	4.85	16.34
Ca <sup>2+</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	61.64±13.72	16.95	87.51	61.73±18.19	16.95	87.51	61.58±10.30	40.78	75.90
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.12±0.20	—	1.16	0.09±0.07	0.02	0.24	0.15±0.26	—	1.16
SiO <sub>2</sub> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5.66±2.15	0.07	9.94	5.21±2.26	0.07	8.76	5.99±2.13	0.07	9.94
F <sup>-</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.15±0.07	0.02	0.32	0.15±0.10	0.03	0.32	0.15±0.05	0.02	0.21
Cl <sup>-</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6.60±4.60	1.00	19.79	9.80±5.73	1.00	19.79	4.24±1.09	2.66	6.12
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	15.44±6.69	1.89	34.63	17.52±8.51	1.89	34.63	13.91±4.89	3.22	21.67
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	46.48±16.41	13.94	79.81	38.17±10.11	13.94	48.34	52.60±18.07	21.98	79.81
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	159.95±37.42	71.86	222.89	169.60±42.60	71.86	222.89	152.83±33.63	89.67	220.33

注: — 低于检测限。

珠江上游与我国西南碳酸盐地区大部分河流一样,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为主要的阳离子, 质量浓度分别为  $61.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 二者之和平均占阳离子总量的 90%;  $\text{HCO}_3^-$  是最主要的阴离子, 质量浓度范围在  $71.86\text{--}222.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 占阴离子总量的 47% 至 85% 之间, 平均占阴离子总量的 70%, 是绝对优势的阴离子.  $\text{SO}_4^{2-}$  为次主要的阴离子, 质量浓度在  $13.9\text{--}79.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 平均为  $46.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 阳离子含量总体顺序为  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ , 阴离子含量总体顺序为  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ . 已有研究表明<sup>[39]</sup>, 长江流域阳离子组成为  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ , 而黄河流域为  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ , 珠江上游总体和长江流域类似. 南、北盘江主量元素对比可知, 总体来说, 二者离子组成非常类似, 北盘江  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SiO}_2$  略高于南盘江, 其他离子表现为南盘江略高于北盘江.

## 2.2 离子成因分析——Gibbs 图和阴阳离子三角图分析

Gibbs 半对数坐标图是定性判断河流水化学组成来源的重要方法之一<sup>[40]</sup>, 将河流水化学分为岩石风化控制、蒸发-结晶控制和大气降水输入控制 3 种类型<sup>[41-44]</sup>. 从图 2 可知, 南、北盘江所有样品  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  均小于 0.4,  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  比值均小于 0.2, 全部样品点都落在岩石风化控制区域, 表明岩石风化是南、北盘江的河流水化学的主要控制因子, 这与我国南方长江、珠江、乌江、汉江等河流相一致<sup>[5, 11, 44-46]</sup>, 而与西北干旱地区黄河、塔克拉玛干沙漠河流等西北干旱地区河流略有不同<sup>[9, 47]</sup>.

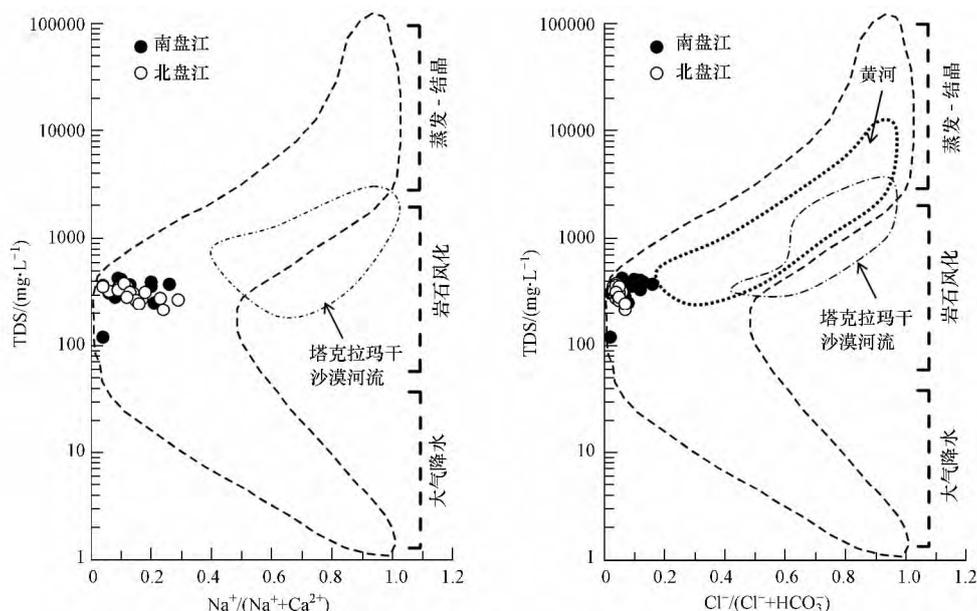


图 2 南、北盘江流域水化学 Gibbs 图(黄河和塔克拉玛干沙漠河流数据来自文献[9, 47])

Fig.2 The Gibbs plots of the river water in the Nanpanjiang and Beipanjiang river basins

阴阳离子的三角图不仅能够反映河水化学组成, 还可以用来分辨不同岩石风化作用对河水离子贡献的重要性<sup>[5, 48-51]</sup>. 在阳离子三角图上, 受石灰岩风化影响的河水中阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  为主, 靠近  $\text{Ca}^{2+}$  一端, 白云岩风化以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  为主 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  当量比值为 1:1), 落在  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Ca}^{2+}$  线中间, 硅酸盐岩风化的样品则落在  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Ca}^{2+}$  线向  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$  的一端, 而受蒸发岩、岩盐溶解控制的水体阳离子应落在  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$  一端; 在阴离子三角图上, 碳酸盐岩(包括石灰岩和白云岩)风化控制的河水阴离子落在靠近  $\text{HCO}_3^-$  一端, 硅酸盐风化控制的河水阴离子落在靠近  $\text{SiO}_2$  一端, 而受蒸发盐或盐岩溶解控制的河水阴离子则落在  $[\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-]$  一端<sup>[50]</sup>. 在阳离子三角图上, 南北盘江均落在碳酸盐岩(白云岩+石灰岩)风化的区域, 显示了碳酸盐岩对这两条河流水化学的主要控制地位, 其中南盘江受白云岩风化影响更明显. 前人对南、北盘江沉积物矿物研究表明, 南盘江流域相对北盘江分布有更多的基性岩<sup>[36]</sup>, 这同样表现在阳离子三角图上, 南盘江样品点相对更靠近  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$  和  $\text{Mg}^{2+}$  混合区域, 体现了玄武岩、砂岩等硅酸盐类岩石的影响(如箭头所示). 在阴离子三角图上所有样品点均靠近在碳酸盐岩一端, 但同时表现出  $[\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-]$  对碳酸盐岩风化的影响(如箭头所示), 其中以北盘江的影响更为明显, 反映了硫酸风化碳酸盐岩对离子的影响<sup>[4, 34]</sup>.

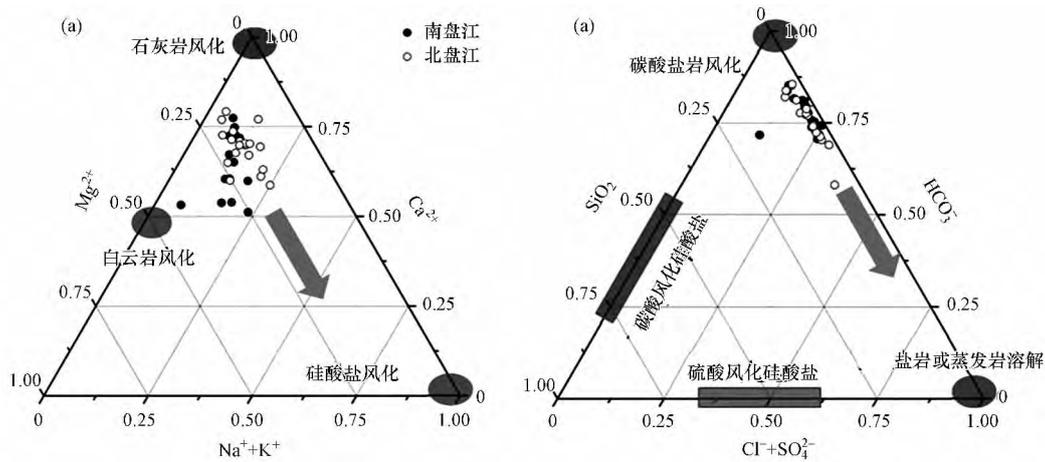


图 3 南、北盘江流域阳 (a)、阴 (b) 离子三角图

Fig.3 Ternary diagrams showing cation and anion compositions of the river water

### 2.3 离子间相关性分析

河水离子的相关性反映了离子的物质来源或经历的化学反应过程特征。相关性好的离子之间通常有共同的物质来源或经历了相同化学反应过程。SPSS 软件进行相关性分析得出的结果中,皮尔逊相关系数用  $r$  值表示。若  $r > 0$ , 两变量为正相关;  $r < 0$  两变量为负相关。当  $|r| \geq 0.8$  时, 两变量间显著相关;  $0.5 \leq |r| < 0.8$  时, 两变量中度相关;  $0.3 \leq |r| < 0.5$  时, 两变量低度相关;  $|r| < 0.3$  说明基本不相关。南北盘江离子之间相关性见表 2。南、北盘江主要离子中,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  相关系最好 ( $r = 0.86$ ), 为显著相关, 反映二者主要来源于碳酸盐岩的风化, 其他因素输入这两者离子的贡献很少。 $\text{K}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子之间也表现为显著相关, 说明二者也有相同的来源, 代表了流域内易风化的基性岩的影响。 $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  相关性相对稍弱但接近显著相关, 氯化钾是农业肥料钾肥的主要类型, 因此推测, 流域内农业活动对  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的贡献是不可忽视的。

表 2 南、北盘江丰水期主量元素平均含量相关性

Table 2 Pearson correlation matrix for average chemical composition in watershed of Nanpanjiang and Beipanjiang River basins, China

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{SiO}_2$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$
$\text{Na}^+$	1									
$\text{K}^+$	0.48**	1								
$\text{Mg}^{2+}$	0.32	0.81**	1							
$\text{Ca}^{2+}$	-0.07	0.28	0.26	1						
$\text{SiO}_2$	-0.03	0.06	-0.02	0.33	1					
$\text{F}^-$	0.37*	0.33*	0.43**	0.40*	-0.09	1				
$\text{Cl}^-$	0.40*	0.75**	0.68**	0.41*	0.09	0.43**	1			
$\text{NO}_3^-$	0.33	0.51**	0.52**	0.40*	-0.05	0.64**	0.32	1		
$\text{SO}_4^{2-}$	0.32	0.01	0.05	0.24	-0.09	0.34*	-0.23	0.45**	1	
$\text{HCO}_3^-$	-0.13	0.33	0.40*	0.86**	0.36*	0.32	0.56**	0.18	-0.20	1

注: \*\* 表示在 0.01 水平显著相关 (双侧); \* 表示在 0.05 水平显著相关 (双侧)。

### 2.4 人为活动对流域内主要离子的影响

人类活动所产生的废物通过大气沉降、废水排放、固体废弃物进入到河流水体当中, 其表现的主要特征离子为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  [52]。通常, 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,  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于蒸发岩的溶解、硫化物的氧化, 以及化石燃料燃烧等人类活动 [53-54];  $\text{NO}_3^-$  主要来源于工业和城市污染排放、农业施肥、有机氮分解等 [55-57]; 而  $\text{Cl}^-$  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 [54, 58]。

南、北盘江  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  相关性见图 4。从图 4 可知,北盘江流域  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高于南盘江,而  $\text{NO}_3^-$  含量略低于南盘江,且在相关图上表现明显的分异特征,说明这两种离子在南、北盘江受不同来源控制。北盘江流  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  较好的相关性表明流域内  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  有共同的来源,而南盘江二者的来源差异相对较大。北盘江流域承接了贵州省六盘水、黔西南境内的煤炭产业废水,而煤炭产业废水受煤层硫化物的影响,通常具有较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  [32]。李思亮等 [34] 对硫酸参与北盘江流域风化过程的研究同时也佐证了这一点。对北盘江的地下水污染研究 [33] 表明,北盘江流域地下水受煤炭及其流域内工业影响明显。由此可知,北盘江  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  应该主要来源于煤炭及煤炭工业。南盘江流域  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  较弱的相关性则可能反映二者受不同的来源影响。前人研究表明,南盘江污染严重,特别是流经城镇时,城镇废水和化工厂污染(包括化肥厂、造纸厂、氮肥厂等)尤为严重 [31],因此,南盘江表现为更强烈的城镇和化工废水的影响 [46],城镇废水表现出较高的氮污染特征。

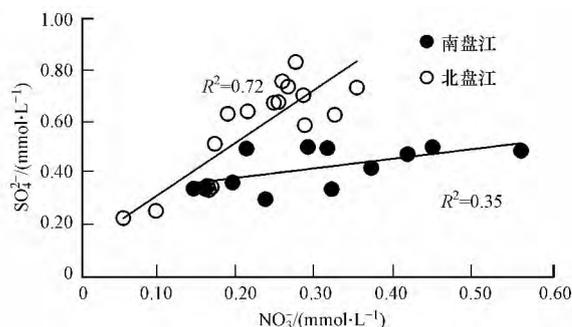


图 4 南、北盘江  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  相关图

Fig.4 Diagrams of  $\text{SO}_4^{2-}$  versus  $\text{NO}_3^-$  in Nanpanjiang and Beipanjiang river basins

从表 1 和图 5 可知,南盘江比北盘江具有更高的  $\text{Cl}^-$  含量和  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  比值,这与 Xu 等 [19] 的研究结果类似,同时 Xu 等 [19] 指出  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  没有相关关系,  $\text{Cl}^-$  主要来源于岩石风化。与 10 多年前对比发现,  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  仍然没有相关关系,但  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  与  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  表现出一定的相关性 ( $R^2=0.35$ ) 且呈正相关,表明现在南、北盘江的  $\text{Cl}^-$  除了受岩石风化输入,同时可能与  $\text{NO}_3^-$  有共同的来源。前面分析中已经提到,  $\text{NO}_3^-$  主要来源于农业的施肥作用以及工业活动所产生的氮氧化物等,因此,  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  与  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  表现出更好的相关性且呈正相关表明,  $\text{Cl}^-$  更可能来源于和  $\text{NO}_3^-$  相关的人为活动影响,如农业施肥和工业活动。可见,相比 10 多年前,人为活动对南、北盘江的影响更加显著。同时,这也印证了前部分离子相关性分析和  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  相关性的讨论。

综上所述,南、北盘江河水水化学均受到明显的人为活动影响,但两个流域的影响因子却并不相同。南盘江受人类的城镇废水、化工企业以及农业活动影响明显,而北盘江河水受煤系地层和以煤炭产业(包括煤炭开采、洗选和能源产业)为主的人为活动影响明显。

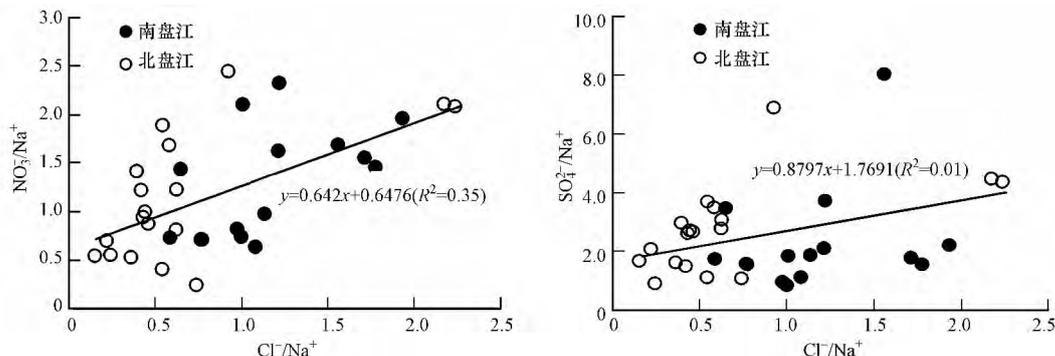


图 5 南、北盘江  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  与  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  相关性图

Fig.5 Plots showing variations of  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  with  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  molar ratios of Nanpanjiang and Beipanjiang River water

### 3 结论

(1) 珠江上游南、北盘江河水总体呈弱碱性, pH 值在 7.4 至 8.4 之间, TDS 略高于长江和珠江, 平均值为  $307 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\text{HCO}_3^-$  为主要阴离子, 平均占阴离子总量 70%,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为主要的阳离子, 二者之和占总阳离子的 90%.

(2) 南、北盘江流域水化学主要受流域内碳酸盐岩的风化影响, 同时流域内分布的玄武岩、砂岩对其也有一定的贡献, 硫酸一定程度参与的了流域风化, 北盘江尤为明显.

(3) 人为活动对南、北盘江影响分析表明, 南盘江受人类的城镇废水、化工企业以及农业活动影响明显, 而北盘江河水受煤炭产业(包括煤炭开采、洗选和能源产业)为主的人为活动影响明显. 针对这两条河流环境治理时, 应根据其不同的影响因素, 在南盘江注意城镇工业废水处理以及农业面源污染治理, 而北盘江除了城镇、工业废水外, 还需要特别加强对流域内煤炭企业的监管.

致谢: 感谢贵州大学侯祯亮硕士、中国地质大学(北京)邹君宇博士在采样和实验中的大力帮助.

#### 参 考 文 献

- [1] Moosdorf N, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Atmospheric  $\text{CO}_2$  consumption by chemical weathering in North America[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(24): 7829-7854
- [2] Noh H, Huh Y, Qin J, et al. Chemical weathering in the three rivers region of Eastern Tibet[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(7): 1857-1877
- [3] Regnier P, Friedlingstein P, Giais P, et al. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(8): 597-607
- [4] 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
- [5] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1): 1-21
- [6] Butman D, Raymond P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in The United States[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(12): 839-842
- [7] Li S L, Calmels D, Han G L, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Examples from Southwest China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 27(3): 189-199
- [8] 陈静生, 关文荣, 夏星辉, 等. 长江干流近三十年来水质变化探析[J]. *环境化学*, 1998, 27(1): 8-13
- [9] 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
- [10] 过常龄. 黄河流域河流水化学特征初步分析[J]. *地理研究*, 1987, 6(3): 65-73
- [11] 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): 61-68
- [12] Wu L L, Huh Y, Qin J H, et al. Chemical weathering in the upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5279-5294
- [13] 王建, 韩海东, 赵求东, 等. 塔里木河流域水化学组成分布特征[J]. *干旱区研究*, 2013, 30(1): 10-15
- [14] Wu W H, Yang J D, Xu S J, et al. Geochemistry of the headwaters of the Yangtze River, Tongtian He and Jinsha Jiang: Silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(12): 3712-3727
- [15] Sun H G, Han J T, Li D, et al. Chemical weathering inferred from riverine water chemistry in the lower Xijiang basin, south China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(20): 4749-4760
- [16] Li S Y, Xu Z F, Wang H, et al. Geochemistry of the upper Han River basin, China: 3: Anthropogenic inputs and chemical weathering to the dissolved load[J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1): 89-95
- [17] 陈生华, 王世杰, 肖德安, 等. 典型喀斯特表层岩溶带地下水化学特征——以贵州清镇王家寨喀斯特小流域为例[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(9): 2130-2135
- [18] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐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
- [19] Xu Z F, Liu C Q. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, south China: Chemical weathering and  $\text{CO}_2$  consumption[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10): 1603-1614
- [20] Liu B J, Liu C Q, Zhang G, et al. Chemical weathering under mid-to cool temperate and monsoon-controlled climate: A study on water geochemistry of the Songhuajiang River system, northeast China[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 31: 265-278
- [21] 徐志方, 唐杨. 南水北调中线水源地河水地球化学特征与流域侵蚀[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2011, 30(1): 26-30

- [22] 曹建华, 杨慧, 康志强. 区域碳酸盐岩溶蚀作用碳汇通量估算初探: 以珠江流域为例[J]. 科学通报, 2011, 56(26): 2181-2187
- [23] 丁虎, 刘丛强, 郎赞超, 等. 河流向大气释放放碳研究: 机遇与挑战[C]. 中国矿物岩石地球化学学会第14届学术年会论文摘要专辑, 2013
- [24] 蒋勇军, 袁道先, 张贵, 等. 岩溶流域土地利用变化对地下水水质的影响——以云南小江流域为例[J]. 自然资源学报, 2004, 19(6): 707-715
- [25] 陶贞, 高全洲, 王振刚, 等. 湿热山地丘陵流域化学风化过程的碳汇估算[J]. 科学通报, 2011, 56(26): 2188-2197
- [26] 吴卫华, 郑洪波, 杨杰东, 等. 硅酸盐风化与全球碳循环研究回顾及新进展[J]. 高校地质学报, 2012, 18(2): 215-224
- [27] 姚冠荣, 高全洲. 河流碳转移与陆地侵蚀-沉积过程关系的研究进展[J]. 水科学进展, 2007, 18(1): 133-139
- [28] Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms[J]. Earth-Science Reviews, 2010, 99(3): 162-172
- [29] 安和平, 周家维. 贵州南、北盘江流域土壤侵蚀现状及防治对策[J]. 水土保持学报, 1994, 8(3): 36-45
- [30] 杨成华, 安和平. 贵州南、北盘江流域植被类型的卫片解译与制图[J]. 贵州林业科技, 1996, 8(1): 55-58
- [31] 荆春燕, 许海平. 南盘江流域水污染控制研究[J]. 云南环境科学, 2002, 21(2): 24-25
- [32] 武艺, 马利英. 煤炭污染型河流底质污染现状分析——以北盘江贵州段为例[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2009, 26(5): 130-134
- [33] 沈诚, 罗维, 余朝雯. 贵州省南北盘江流域地下水污染现状研究[J]. 云南地理环境研究, 2011, 23(4): 91-94
- [34] 李思亮, 韩贵琳, 张鸿翔, 等. 硫酸参与喀斯特流域(北盘江)风化过程的碳同位素证据[J]. 地球与环境, 2006, 34(2): 57-60
- [35] 熊亚兰, 王昌全, 张科利, 等. 北盘江流域降雨量和径流量年际变化研究[J]. 水土保持研究, 2010, 17(5): 30-34
- [36] 向绪洪, 邵磊, 乔培军, 等. 珠江流域沉积物重矿物特征及其示踪意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(6): 27-35
- [37] 李丹. 中国东部若干入海河流水化学特征与入海通量研究[D]. 上海: 华东师范大学硕士学位论文, 2009
- [38] 李群, 穆伊舟, 周艳丽, 等. 黄河流域河流水化学特征分布规律及对比研究[J]. 人民黄河, 2006, 28(11): 26-27 87
- [39] 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
- [40] Gibbs Ronald J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170(3962): 1088-1090
- [41] Sheikh J A, Jeelani G, Gavali RS, et al. Weathering and anthropogenic influences on the water and sediment chemistry of Wular Lake, Kashmir Himalaya[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 71(6): 2837-2846
- [42] 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
- [43] 李梦婕, 江韬, 何仁江, 等. 岩石风化对三峡库区农业小流域水化学特征的影响[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1495-1501
- [44] Li S Y, Zhang Q F. Geochemistry of the upper Han River basin, China, I: Spatial distribution of major ion compositions and their controlling factors[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(12): 3535-3544
- [45] 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
- [46] Xu Z F, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, southwest China[J]. Chemical Geology, 2007, 239(1): 83-95
- [47] 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
- [48] 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
- [49] 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
- [50] 吴起鑫, 韩贵琳, 唐杨. 三峡水库坝前水体水化学及溶解无机碳时空分布特征[J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 654-661
- [51] Ming-hui H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. Nature, 1982, 298(5874): 550-553
- [52] 王兵, 李心清, 袁洪林, 等. 西江干流水主要离子及锶同位素地球化学组成特征[J]. 地球化学, 2009, 38(4): 345-353
- [53] 郎赞超, 刘丛强, Satake H, 等. 贵阳地表水-地下水的硫和氯同位素组成特征及其污染物示踪意义[J]. 地球科学进展, 2008, 23(2): 151-159
- [54] 刘卫国, 彭子成, 肖应凯. 硼、氯同位素测定方法及地球化学研究进展[J]. 地球科学进展, 1998, 13(6): 38-45
- [55] 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 泸河、滂河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2305-2310
- [56] 张东, 杨伟, 赵建立. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(6): 622-627
- [57] 宋晓敏, 季宏兵, 江用彬, 等. 丰水期红枫湖流域氮污染特征的变化规律研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(1): 24-30
- [58] 吴起鑫, 韩贵琳, 陶发祥, 等. 西南喀斯特农村降水化学研究: 以贵州普定为例[J]. 环境科学, 2011, 32(1): 26-32