

# 赤水河上游流域水化学变化与离子成因分析

耿 金<sup>1</sup>, 陈建生<sup>2</sup>, 张时音<sup>3</sup>

(1.河海大学水利水电学院,江苏 南京 210098;2.河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏南京 210098;3.河海大学地球科学与工程学院,江苏南京 210098)

**摘 要:**选取赤水河上游流域的河水为研究对象,研究分析了河水的水化学特性沿流域空间变化以及主要离子特别是  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源等内容。结果显示:赤水河水质属低矿化度硬水,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  为河水中的主要阴阳离子,赤水河是典型的碳酸盐岩河流。以白沙河为界,上段河流水化学组成变化平稳,离子主要来源于天然环境的输入,白沙河下游河流各化学组分差异显著,分析是受一定人为因素的影响。 $\text{SO}_4^{2-}$  为次要阴离子,占阴离子总量的30%,发现  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  与  $\text{Mg}^{2+}$  相关性较好,  $\text{HCO}_3^-$  与  $\text{Ca}^{2+}$  相关性差,推断  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于石膏的溶解。但石膏的溶解还不能完全解释  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源问题,经分析环境酸化也是一种影响河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的重要方式。

**关键词:**赤水河;水化学; $\text{SO}_4^{2-}$

**中图分类号:** P641.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-0852(2013)01-0044-07

## 引言

水是自然界最活跃的因素,水流可以溶解或携带大气、土壤、岩石中的许多物质,因此,河水的水化学性质跟河流流经区域的地理环境密切相关。此外,由于近些年来人类活动的增多,人为因素也成为影响河水化学组成的一个重要因素。因此,通过对流域的自然条件和离子化学组成的分析,可以判别河水中离子的主要来源及其影响因素<sup>[1]</sup>。

目前我国河水的水化学研究多集中在长江、黄河、珠江等一些大的水系<sup>[2-6]</sup>,对于一些小的流域缺少系统的研究资料。近些年来对赤水河的研究主要集中在水质环境和生态保护方面<sup>[7-10]</sup>,已有水化学研究对河水基本的化学组成及环境背景值等有所论述<sup>[7,11]</sup>,但对河水化学组成的分布变化及其影响因素、离子成因等问题缺少深入的讨论。此外,赤水河流经云贵川三省,上游是我国国酒茅台的水源基地,也是长江上游许多特有鱼类的产卵栖息地,对赤水河上游河水进行水化学研究,找出影响河水化学组成主要因素,在水资源评价和环境保护方面也有着重要的意义。因此,本文通过对赤水河上游河

水水样测定分析,在得到河水理化性状和离子组成基础上,阐明了水化学沿流域空间的变化及影响因素,主要离子的来源等问题。所得结果将有利于更全面系统地掌握赤水河流域的水化学背景及环境状况。

## 1 研究区概况

赤水河系长江上游右岸支流,发源于云南省镇雄县芒部镇,流经滇、黔、川边境,于四川省合江县汇入长江。干流全长 523km,二郎镇以上为上游,复兴场则为中、下游分界。流域面积  $2.044 \times 10^4 \text{km}^2$ , 平均比降 1.5‰, 河口流量  $309 \text{m}^3/\text{s}$ 。总轮廓呈东南凸出的弧形,与乌江形成两条协调的同心弧。

本文的研究的流域范围为赤水河上游河段(图 1 示),河长 293.5km,落差 1181.4m,比降 4.91‰。河谷深切狭窄,山势陡峭,两岸海拔 1 000~18 00m,源流河段井、泉、岩穴、伏流甚多,岩溶比较发育。主要支流有母享河、白沙河、五马河、二道河等。赤水河流域属扬子沉积区,在上游主要是震旦系灯影组的白云岩,下部有磷矿、重晶石、萤石、铅锌矿产出。下古生界以

收稿日期:2012-05-30

作者简介:耿金(1987-),女,河南商丘人,硕士研究生,主要从事水化学和同位素水文研究。E-mail: gj200600923@126.com

碎屑岩为主,底部的黑色多金属层含有多种元素,重稀土元素、放射性元素等。中上统为碳酸盐岩区,厚度均较小。下统由白云岩、灰岩、砂页岩组成。中统为灰岩,上统为泥质灰岩、钙质页岩及含煤岩组,是流域内主要产煤层位,伴生有高岭土、黄铁矿等<sup>[1]</sup>。

## 2 样品采集与测试

本次采样时间集中在2011年6月5~11日,为期7d。此时段正处于研究区汛期来临之前,河水的化学性质基本未受降水的影响。

采样点的分布如图1所示,从源头开始采集,依次编号。倮倘村附近设了第一个采样点,依次沿干流向下游方向推移,赤水河上游支流纵横繁多,此次采样主要针对较大一级支流。共设有20个采样点,其中干流采样点6个,支流采样点14个。

样品采用500ml的聚乙烯塑料瓶采集,取样时现场测定水温、pH、电导率,野外采集密封带回。样品测定在河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室进行。首先用HI2300微电脑台式TDS/NaCl测定仪测定样品的TDS、NaCl含量,样品过滤后用离子色谱仪(DINODS-300)测定阴离子 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ (误差<2.0%); $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 采用ICP等离子体发射光谱仪测定(误差<5.0%); $HCO_3^-$ 浓度用酸滴定法( $0.01mol \cdot L^{-1}$ 的 $H_2SO_4$ )测定(误差优于2.0%)。测定结果见表1。

## 3 结果与讨论

### 3.1 赤水河上游流域水化学变化分析

#### 3.1.1 理化性状

pH值是衡量水溶液酸碱性质的一个综合性物理化学指标,它对化学元素在水中的存在形式及地表水与围岩的相互作用有着重要的影响。赤水河上游流域河水pH值在7.2~7.9之间变化,平均值为7.6,属于偏碱性水质,主要是流域内广泛分布的碳酸盐岩的溶蚀,使得河水中形成了碳酸氢盐的缓冲体系。干流的pH值均值(7.4)低于支流(7.6),其中支流五马河断面pH值最低(7.2)。

电导率的变动范围在 $364\mu s/cm \sim 612\mu s/cm$ 之间,平均值为 $457\mu s/cm$ 。干流电导率为 $416\mu s/cm \sim 494\mu s/cm$ ,沿着主干流下移的方向逐渐变大。支流数值变幅较大,极差为 $248\mu s/cm$ ,但均值与干流相差不大,其中五马河的电导率( $612\mu s/cm$ )比其他支流严重偏高。

TDS是地表水化学重要属性之一,反映水中无机盐类组成成份。赤水河上游河水的TDS值的变动范围为 $167.3mg/L \sim 284.3mg/L$ ,平均值 $213.0mg/L$ 。按照《地表水资源质量评价技术规程》(SL395-2007)矿化度分级标准,矿化度小于 $300mg/L$ 属于较低矿化度水,表明赤水河水溶解性固体含量不高。干流的TDS分布比较均衡,平均值为 $200mg/L$ ,支流数值平面分布差异较大,均值与干流接近,其中断面15-SY(五马河)和19-SW的TDS较高。

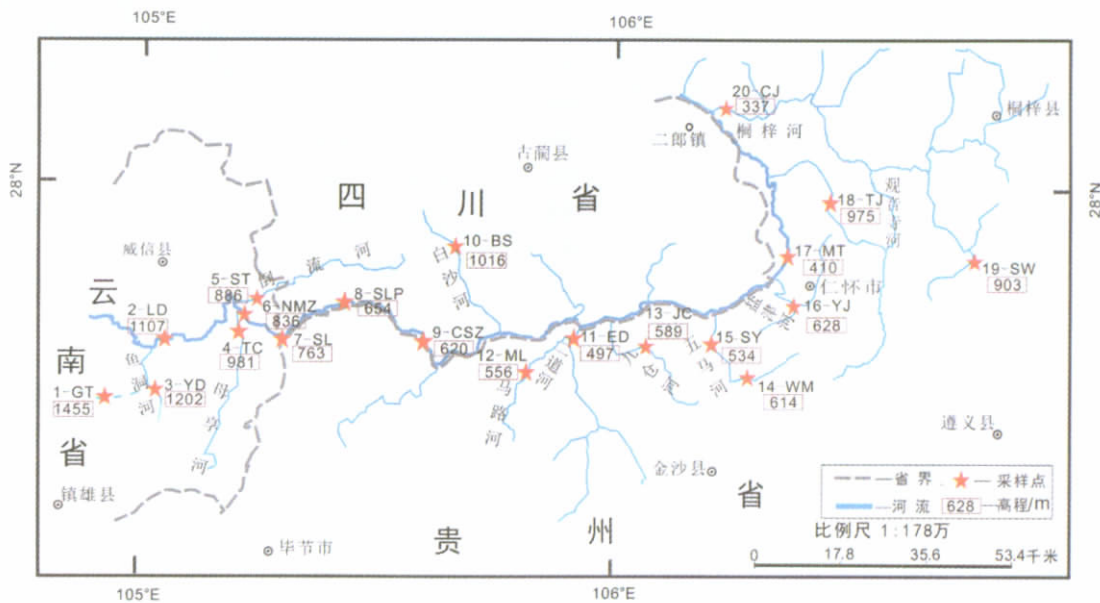


图1 研究区域采样布点示意图  
Fig.1 Distribution of the sampling sites in the study area

赤水河上游河水水质的总硬度(以  $\text{CaCO}_3$  计)在  $113.2\text{mg/L}\sim 222\text{mg/L}$  范围内变化,平均值  $166\text{mg/L}$ 。按美国 WQA(水质协会)标准划分,水的硬度分为 6 级,其中  $59.85\sim 119.7\text{mg/L}$  为中硬水,  $119.7\sim 179.55\text{mg/L}$  为硬水,  $179.55\sim 239.4\text{mg/L}$  为很硬水。赤水河上游除支流二道河水质属于中硬水,九仓河、五马河和盐津河属于很硬水外,其它干流水质均为硬水。总硬度的大小是由水中的钙、镁离子含量决定的,赤水河上游水质的这一特征与流域内广泛分布的碳酸盐岩以及岩溶发育这一地质条件是一致的。

图 2 显示的是赤水河中的理化指标沿流域空间的曲线走势,可以看出干流的理化指标曲线平稳上升,均值较低,支流曲线变化不稳定。由图 1 中标注采样点高程可以看出,所有支流的高程均大于相应干流高程,干流的高程沿程下降。干流河水在向下游流动的过程中,受到支流的补给,物质浓度逐渐积累,而各支流间却无相互影响,每个支流河水的水化学组成主要受当地环境条件的控制。

### 3.1.2 离子和水型

由表 1 中所列各采样点主要离子含量可以看出,赤水河上游河水中阴离子  $\text{HCO}_3^-$  占主导地位,阳离子

$\text{Ca}^{2+}$  占优势,分别占阴、阳离子总量的 64.5% 和 65.3%,其次就是  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ 。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的含量较小,三者总含量不及离子总量的 7%。赤水河上游河水的水化学类型主要为  $\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$  和  $\text{Ca-SO}_4-\text{HCO}_3$  两类,主要表现在 Mg 含量上的差异。

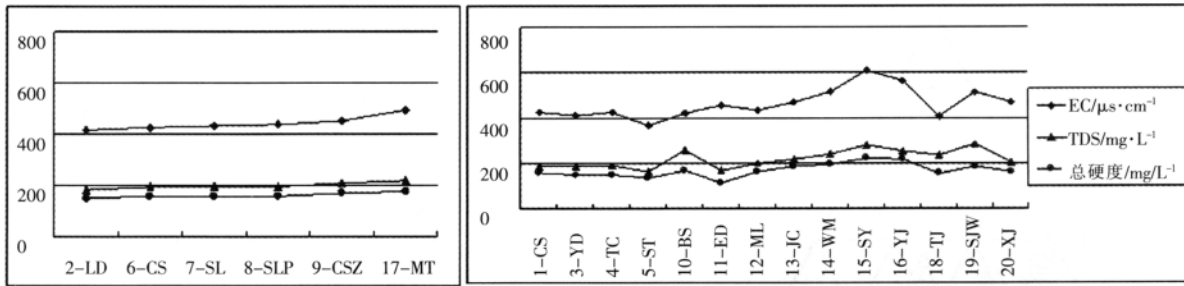
图 3 表示赤水河中主要离子含量在空间上的分布变化,可以看出,以白沙河(10-BS)为界,前半河段主要离子的浓度分布比较均衡,平面差异较小,总体含量不高;而在后半河段,各采样断面曲线走势紊乱,离子浓度差异变大,且总体均值要高于前半河段;干流离子变化比较稳定,各支流间差异较大,在支流五马河与盐津河断面离子的浓度出现峰值。离子的变化趋势跟之前讨论的 EC、TDS、总硬度理化指标的变化曲线(见图 2)基本是一致的。

赤水河上游流域前半河段主要处于云南省,在这些地区,人口密度低、经济发展落后,河水更多由天然因素控制。进入川贵地区以后,经济水平相对发达,城镇人口分布密集,煤矿、造纸、酿酒等企业发展普遍,人类这些生产活动开始对河水的化学组成产生一定的影响。干流采样断面大部分处在前半

表1 各采样点离子浓度与水化学类型  
Table1 Major ion concentrations and hydro-chemical types at the sampling sites (mmol/L)

单位:mmol/L

采样点	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	水化学类型
1-CS	1.89	0.69	0.07	0.03	0.04	0.13	0.59	1.01	$\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$
2-LD	1.50	0.78	0.07	0.05	0.03	0.17	0.31	1.19	$\text{Ca-SO}_4-\text{HCO}_3$
3-YD	1.57	0.77	0.07	0.05	0.03	0.18	0.31	1.20	$\text{Ca-HCO}_3-\text{SO}_4$
4-TC	1.22	0.89	0.07	0.04	0.02	0.09	0.16	1.35	$\text{Ca-SO}_4-\text{HCO}_3$
5-ST	1.50	0.61	0.14	0.02	0.03	0.15	0.30	1.06	$\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$
6-CS	1.65	0.80	0.12	0.03	0.04	0.17	0.30	1.29	$\text{Ca-HCO}_3-\text{SO}_4$
7-SL	1.51	0.86	0.12	0.03	0.03	0.16	0.30	1.29	$\text{Ca-SO}_4-\text{HCO}_3$
8-SLP	1.43	0.88	0.11	0.04	0.03	0.15	0.31	1.27	$\text{Ca-SO}_4-\text{HCO}_3$
9-CSZ	1.54	0.94	0.12	0.04	0.03	0.15	0.34	1.36	$\text{Ca-SO}_4-\text{HCO}_3$
10-BS	2.63	0.37	0.09	0.01	0.02	0.05	0.73	0.98	$\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$
11-ED	1.97	0.86	0.04	0.02	0.03	0.06	0.69	1.13	$\text{Ca-Mg-NH}_4-\text{HCO}_3$
12-ML	1.50	0.91	0.07	0.03	0.03	0.11	0.32	1.33	$\text{Ca-SO}_4-\text{HCO}_3$
13-JC	2.18	0.83	0.17	0.00	0.05	0.23	0.61	1.25	$\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$
14-WM	1.84	1.12	0.11	0.02	0.04	0.28	0.47	1.47	$\text{Ca-Mg-SO}_4-\text{HCO}_3$
15-SY	1.93	1.41	0.14	0.02	0.04	0.41	0.59	1.65	$\text{Ca-Mg-SO}_4-\text{HCO}_3$
16-YJ	2.90	0.81	0.31	0.00	0.12	0.36	1.01	1.17	$\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$
17-MT	1.63	0.96	0.18	0.04	0.05	0.19	0.49	1.28	$\text{Ca-Mg-SO}_4-\text{HCO}_3$
18-TJ	2.29	0.39	0.05	0.03	0.01	0.04	0.61	0.95	$\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$
19-SJW	2.28	0.69	0.19	0.06	0.02	0.11	0.66	1.22	$\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4$
20-CJ	1.42	0.92	0.16	0.04	0.03	0.17	0.39	1.24	$\text{Ca-Mg-SO}_4-\text{HCO}_3$



(a) 干流区域变化情况 (b) 支流区域变化情况

图2 赤水河上游流域 EC、TDS、总硬度的空间变化

Fig.2 Changes in spatial distribution of EC、TDS and total hardness in the upper reach of the Chishui river

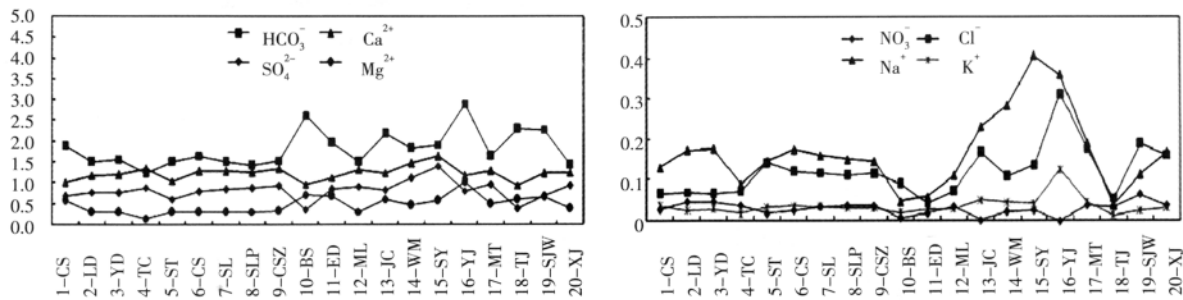


图3 赤水河上游流域河水的主要离子沿流域的空间变化 (mmol/L)

Fig.3 Changes in spatial distribution of major ion concentrations in the upper reach of the Chishui river (mmol/L)

河段,并由于流量大,自净能力强,其理化性质和离子浓度均衡稳定变化,且均值不高。因各支流间相互影响较小,河水中的离子来源于自然环境和人类活动的输入,当地环境的差异导致各支流离子浓度的不同。五马河所在地区,周围煤矿厂分布密集,造纸厂、酒厂非常普遍,除此之外,盐津河还有来自中枢城区的生活污水和工业废水未经处理直接流入,这两条支流是整个河段污染的表现<sup>[12]</sup>,其理化指标值和离子浓度也远高于其他断面,水质也就相对于其他支流较差。

### 3.2 离子成因分析

我国河流的水化学组成主要受流域内碳酸盐岩和蒸发盐岩控制<sup>[13]</sup>。而赤水河上游流域处在我国碳酸盐岩分布面积最大、岩溶最发育的地区,河水的水化学的组成也就代表了典型碳酸盐岩地区河流的相应化学组成。

阴阳离子的三角图,不仅能够反映河水化学组成,还可以用来区分不同风化源区的物质组成<sup>[13-14]</sup>。一般地,在阴离子的三角图中,蒸发盐矿物风化产物应落在  $Cl^- - SO_4^{2-}$  一端,而纯碳酸盐岩的风化物质以  $HCO_3^-$  为主,因此数据点均落在  $HCO_3^-$  组分一端;在阳离子三角图上,蒸发盐矿物风化产物应落在  $Na^+ + K^+$  一端,石灰

岩风化产物在  $Ca^{2+} - Mg^{2+}$  一端,白云岩风化产物应落在石灰岩  $Mg^{2+} - Ca^{2+}$  线中间( $Ca^{2+} : Mg^{2+} = 1 : 1$ )<sup>[15]</sup>。为突出研究河流受碳酸盐岩控制的典型性,与我国两条主要的河流长江、黄河的离子组成进行比较(见图4)。可以看出,黄河水主元素化学组成相对富集  $Cl^- + SO_4^{2-}$  和  $Na^+ + K^+$ ; 长江的点落在黄河左边,富集  $HCO_3^- + Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  含量较少;赤水河处于最左端,富集  $Mg^{2+} + Ca^{2+}$  而几乎不含  $Na^+ + K^+$ , 富集  $HCO_3^- + SO_4^{2-}$  而几乎不含  $Cl^-$ , 其中又以  $HCO_3^-$  和  $Ca^{2+}$  为主。表明黄河流域蒸发盐岩的风化作用强烈,长江流域内碳酸盐岩的风化占优势。赤水河处在长江的上游流域,可见碳酸盐岩的风化对河流的控制作用更加突出。

从图4中还可以看出,赤水河上游流域河水的  $SO_4^{2-}$  含量也较高(平均值为  $0.825 mmol/L$ ),占阴离子总量的30%,弄清  $SO_4^{2-}$  的来源也很重要。一般河水溶质  $SO_4^{2-}$  有以下几个来源:石膏等蒸发岩的溶解,硫化物的氧化和大气输入<sup>[16]</sup>。在本文中  $SO_4^{2-}$  与  $Ca^{2+}$  的变化关系图(见图5(a))上,发现两者呈正相关,即  $SO_4^{2-}$  与  $Ca^{2+}$  有相同或相似的来源,则  $SO_4^{2-}$  应该来源于石膏( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )等



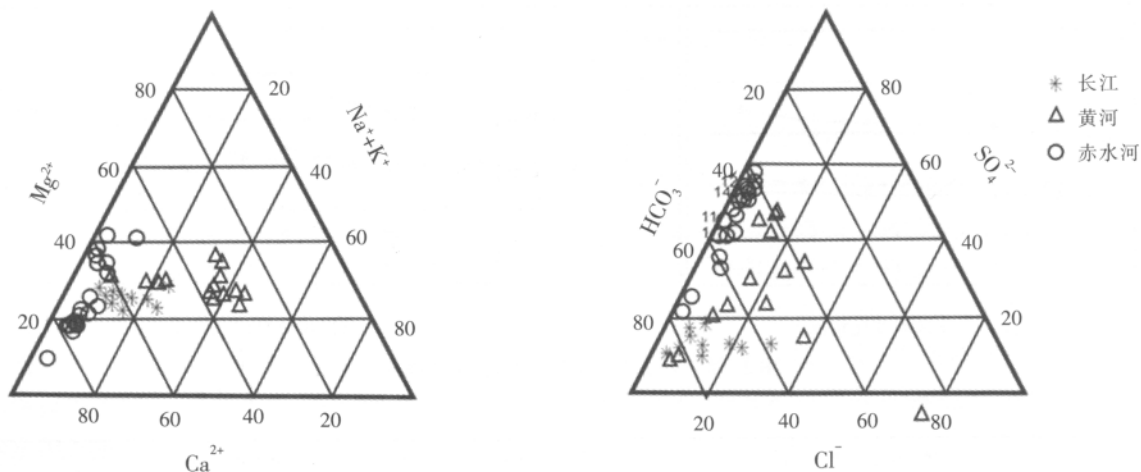


图4 赤水河上游河水与长江、黄河离子组成的比较

Fig.4 Comparison of cation and anion concentrations among the upper reach of the Chishui river, Yangtze river and Yellow river with triangle plots

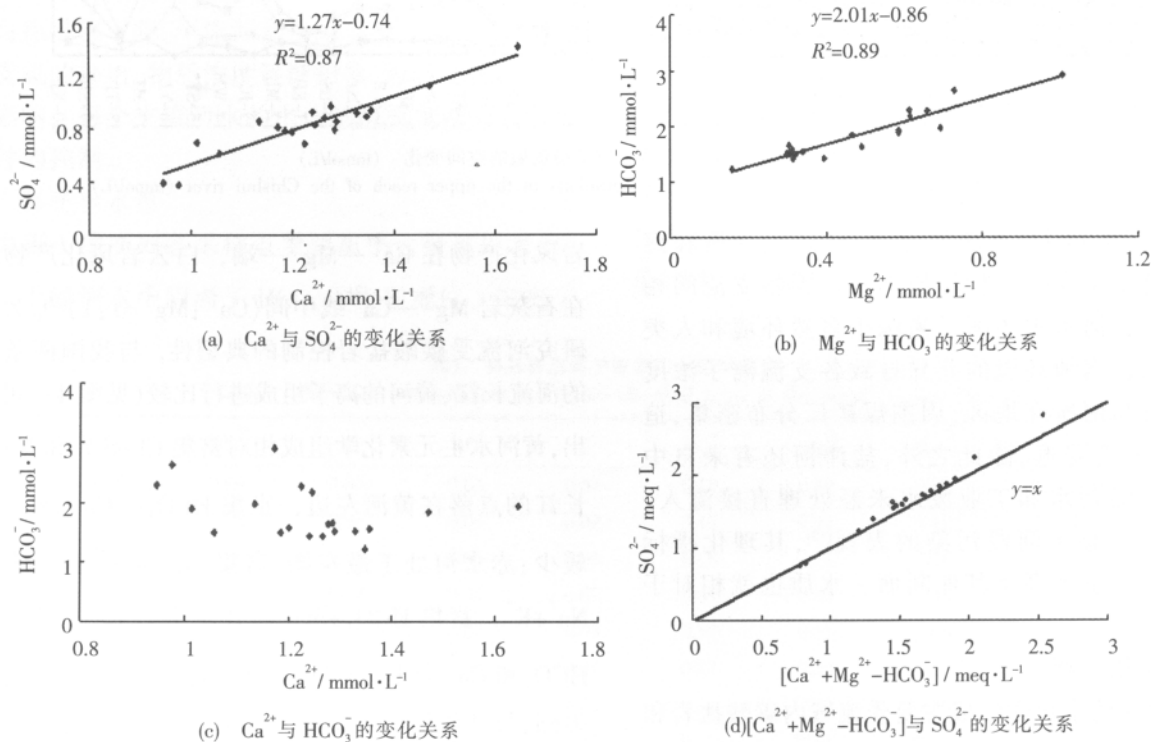
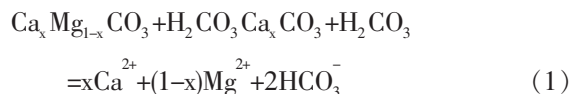


图5 赤水河上游流域各主要离子间变化关系

Fig.5 The variations between major ions in the upper reach of the Chishui river

蒸发岩的溶解,同时发现  $Mg^{2+}$  与  $HCO_3^-$  也是正相关(图5(b)),而  $Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  相关性差(图5(c))。事实上,流域内碳酸盐岩( $Ca_xMg_{1-x}CO_3$ )的风化占主导地位, $HCO_3^-$  与  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  都应该有相同的物质来源,即  $HCO_3^-$  与  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  都应该有较好的相关性,碳酸盐岩风化时发生的反应方程式<sup>[17]</sup>为

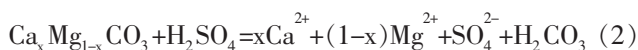


由于石膏的溶解度远远大于碳酸盐溶解度,石膏溶解的  $Ca^{2+}$  会使反应式(1)向左进行,产生  $CaCO_3$  沉淀,干扰了  $Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  的相关性,而  $Mg^{2+}$  和  $HCO_3^-$  的相关性并未受影响。也就出现了  $SO_4^{2-}$  与  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  与

$\text{HCO}_3^-$  有较好的相关性,而  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  相关差的现象。

如果石膏的溶解是  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源,则在扣除反应(1)式中  $\text{HCO}_3^-$  对水体中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的贡献后(用  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-]$  来表示),  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-]$  的当量浓度应正比于  $\text{SO}_4^{2-}$ ,且应该是相等关系。图 5(d)为  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-]$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  相关关系图,可以看到大部分的采样点都位于 1:1 等量线上方,说明  $\text{SO}_4^{2-}$  还有其他的输入方式。

陈静生等<sup>[18]</sup>曾总结长江水系汉口站以上河段 60~80 年代水质变化的趋势为: $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的含量上升,某些站点碱度( $\text{HCO}_3^-$ )下降(个别站点 pH 值下降),相应地,总硬度与总碱度的比值上升,称这一现象为水质酸化趋势。并指出长江水质酸化与燃煤硫排放和农田氮肥施用有很强的相关性<sup>[19]</sup>。在此基础上,对赤水河周边的乌江和嘉陵江流域的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源问题的研究认为,河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  跟燃煤量密切相关, $\text{SO}_4^{2-}$  来源于当地的环境酸化<sup>[1,17]</sup>。赤水河是长江上游的一级支流,大部分河段处在川贵两省交界线上,四川贵州是我国的燃煤大省,由于高含硫煤的燃烧,川贵地区环境酸化严重,是我国严重的酸雨区,降雨属于“硫酸型”酸雨<sup>[19]</sup>。2009 年间四川省降水年均 pH 值为 4.61,酸雨频率达到 37.3%,六成以上的地区都受到酸雨的污染<sup>[20]</sup>,严重酸雨会导致河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增加,同时也会加强对碳酸盐矿物的溶解(赤水河上游流域主要分布碳酸盐岩和富含碳酸盐的三叠纪砂页岩),导致地表水中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的含量也增大。反应方程式<sup>[17]</sup>为:



同时本次数据与水文年鉴中 1979 年~1984 年间赤水河上游水文站同期的数据资料(见表 2)比较发现:二十多年间,河水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  浓度都有所增加,其中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  增长最为明显,增长率达 131.5% 和 72.7%; $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  浓度是减少的, $\text{HCO}_3^-$  减少的量也比较大(31.9mg/L),仅次于  $\text{SO}_4^{2-}$  增加的量。这种变化与陈静生提出的水质酸化趋势是一致的,从而可以断定,高含硫煤的燃烧引发水质酸化是导致赤水河中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量增加的另一个主要因素。

表2 赤水河上游河水中离子含量与历史数据对比  
Table2 Comparison of major ion concentrations in the upper reach of the Chishui river between present and historical data

离子/mg·L <sup>-1</sup>						数据来源
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	
42.3	10.4	139.4	32.2	2.2	5.5	水文年鉴
51.1	11.2	107.5	74.5	3.8	4.5	2011 年本文
20.8	7.2	-22.9	131.5	72.7	-18.2	增长率/%

说明:水文年鉴是采用 1979~1984 年间赤水河上游水文站各年的统计平均值。

## 4 结论

(1) 赤水河上游河水的理化性质及离子的空间特性表明:白沙河为界,上游河段主要由天然因素控制,化学特性变化稳定;下游河段受一定人为因素的干扰,各化学组份差异较大,其中支流五马河和盐津河是两个污染较重的断面,但对下游干流化学组成的影响并不大。

(2) 赤水河的离子组成主要受流域内碳酸盐岩的风化控制, $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  分别为河水中优势阴离子和优势阳离子。 $\text{SO}_4^{2-}$  为次要阴离子,经分析  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于石膏的溶解和环境酸化的贡献。

参考文献:

- [1] 鲍丽然,李晓东,刘小龙.嘉陵江河水主要离子化学组成的时间和空间变化特征[J].水利水电科学进展,2010,30(4): 36-40. (BAO Liran, LI Xiaodong, LIU Xiaolong. Space-time variation of chemical composition of major ions in Jialing river [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2010, 30(4): 35-40. (in Chinese))
- [2] ELDERFIELD H, UPSTILL-GODDARD R, SHOLKOVITZ E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(4): 971-991.
- [3] REEDER S W, HITCHON B, LEVINSON A A. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie river drainage basin, Canada-I. Factors controlling inorganic composition [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1972, 36(8): 825-865.
- [4] 陈静生,关文荣,夏星辉,等.长江中、上游水质变化趋势与环境酸化关系初探 [J]. 环境科学学报, 1998, 18 (3): 265-270. (CHEN Jingsheng, GUAN Wenrong, XIA Xinghui, et al. Evolution in water quality and its relation with environmental acidification in the upper and middle reaches of the Yangtze river [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1998, 18(3): 265-270. (in Chinese))
- [5] 陈静生,夏星辉.我国河流水化学研究进展[J].地理科学, 1999, 19 (4): 290-294. (CHEN Jingsheng, XIA Xinghui. Progress in research on river hydro-chemistry in China [J]. Scientia Geographica Sinica, 1999, 19(4): 290-294. (in Chinese))
- [6] 张利田,陈静生.我国河水主要离子组成与区域自然条件的关系[J].

- 地理科学, 2000, 20 (3): 236–240. (ZHANG Litian, CHEN Jingsheng. The relationship between the composition of the major ion of rivers of China and regional natural factors [J]. Scientia Geographica Sinica, 2000, 20(3): 236–240. (in Chinese))
- [7] 王海鹤, 董泽琴, 张帅, 等. 赤水河中段水环境化学特征研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (19): 10203–10205, 10254. (WANG Haihe, DONG Zeqin, ZHANG Shuai, et al. Hydro-chemical characteristic in the middle of Chishui river [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(19): 10203–10205, 10254. (in Chinese))
- [8] 陈蕾, 邱凉, 翟红娟. 赤水河流域水资源保护研究[J]. 人民长江, 2011, 42 (2): 67–70. (CHEN Lei, QIU Liang, ZHAI Hongjuan. Research on water resources protection of Chishui river basin [J]. Yangtze River, 2011, 42(2): 67–70. (in Chinese))
- [9] 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 resources and ecology of Chishui river basin [J]. Resources and environment in the Yangtze Basin, 2003, 12(4): 332–339. (in Chinese))
- [10] 杨发洪. 赤水河水环境势态研究[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(4): 28–30. (YANG Fahong. Study on environmental situation of Chishui river [J]. Environmental Science Survey, 2007, 26(4): 28–30. (in Chinese))
- [11] 张立城, 余中盛, 章申. 长江水系水环境化学元素系列专著(2)水环境化学元素研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社出版, 1996. (ZHANG Licheng, SHE Zhongsheng, ZHANG Shen. Study on Water Environmental Chemical Element in Monograph Series(2) about Water Environmental Chemistry of Yangtze River System[M]. Beijing: China Environment Science Press, 1996. (in Chinese))
- [12] 邹凤钗, 董泽琴, 王海鹤, 等. 赤水河中段水环境质量现状[J]. 中国人口·资源与环境, 2010, 20 (3): 368–371. (ZOU Fengchao, DONG Zeqin, WANG Haihe, et al. Status of water environment quality in the middle part of the Chishui river [J]. China Population · Resources and Environment, 2010, 20(3): 368–371. (in Chinese))
- [13] HU Minghui, STALLARD R F, EDMOND J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. Nature, 1982, 298(5): 550–553.
- [14] EDMOND J M, PALMER M R, MEASURES C I, et al. Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 2949–2976.
- [15] 武小波, 李全莲, 贺建桥, 等. 黑河上游夏半年河水化学组成及年内过程 [J]. 中国沙漠, 2008, 28 (6): 1190–1196. (WU Xiaobo, LI Quanlian, HE Jianqiao, et al. Hydro-chemical characteristics and inner-year process of upper Heihe River in summer half year [J]. Journal of Desert Research, 2008, 28(6): 1190–1196. (in Chinese))
- [16] 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. (HAN Guilin, LIU Congqiang. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou province, China: constraints on crustal weathering in karst terrain [J]. Advances in Earth Science, 2005, 20(4): 394–406. (in Chinese))
- [17] 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. Hydrogeochemistry of Wujiang river water in Guizhou province [J]. Carsologica Sinica, 2000, 19 (1): 35–43. (in Chinese))
- [18] 陈静生, 夏星辉, 张利田, 等. 长江、黄河、松花江 60–80 年代水质变化趋势与社会经济发展关系[J]. 环境科学学报, 1999, 19(5): 500–505. (CHEN Jingsheng, XIA Xinghui, ZHANG Litian, et al. Relationship between water quality changes in the Yangtze, Yellow and Songhua rivers and the economic development in the river basins [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(5): 500–505. (in Chinese))
- [19] 陈静生, 夏星辉, 蔡绪胎. 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): 131–135. (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): 131–135. (in Chinese))
- [20] 祝楚华. 四川去年降雨量中 4 成是酸雨 66% 地区曾受到污染[N]. 成都商报, 2010–01–30. (ZHU Chuhua. 40% rainfall is acid rain and 66% area has been contaminated in Sichuan last year [N]. Chengdu Business Daily, 2010–01–30. (in Chinese))

## Analysis of Hydro-chemical Changes and Genesis of Major Ions in Upper Reach of Chishui River

GENG Jin<sup>1</sup>, CHEN Jiansheng<sup>2</sup>, ZHANG Shiyin<sup>3</sup>

(1. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** Selecting the upper reach of the Chishui River as study object, its spatial variation of hydro-chemical characteristic and sources of major ions (especially  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were analyzed. The results show that the Chishui River belonged to low salinity and hard water in water quality.  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  are the dominant anion and cation, and the Chishui River is a typical carbonate river. Bordered by the Baisha River, the hydro-chemical composition of the upper river changed in smooth, major ions came mainly from the input of natural environment. Because of the effect of human factors, the volatility of hydro-chemical composition has appeared in the lower river.  $\text{SO}_4^{2-}$  is the secondary anion, accounting for 30% of the total anion. The correlation of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Mg}^{2+}$  are good, while those of  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  are poor. So, we inferred that the  $\text{SO}_4^{2-}$  is from the dissolution of gypsum. However, the dissolution of gypsum can not fully explain the source of  $\text{SO}_4^{2-}$ , acidification is also an important way affecting the content of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the river.

**Key words:** Chishui River; hydro-chemistry;  $\text{SO}_4^{2-}$