

黄河中下游丰水期水化学特征及影响因素

张旺^{1,2}, 王殿武¹, 雷坤², 吕旭波², 陈雨³, 杨丽标²

(1.河北农业大学 资源与环境科学学院, 河北 保定 071000; 2.中国环境科学研究院
流域水环境污染综合管理研究室, 北京 100012; 3.保定市环境保护研究所, 河北 保定 071051)

摘要:对丰水期黄河中下游的水化学组成进行调查分析,分析了其水化学特征及主要控制因素。结果表明:小浪底库区主要水化学类型表现为 $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 型水。水化学指标的空间分布上,小浪底库区总溶解性固体(TDS)和 HCO_3^- 浓度表现出底层显著高于表层的现象($p < 0.05$);受下游碳酸盐岩风化作用增强影响,TDS, HCO_3^- , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度由库区上游(风陵渡断面)至下游(东营断面)不断增加。根据 Gibbs 图、阴阳离子三角图和离子比值图分析结果,风陵渡断面至东营断面水化学组分主要受流域蒸发盐岩溶解及碳酸盐岩风化影响;沿岸灌溉回水、生活污水或工业废水等也是影响水体水化学组分的重要原因。主成分分析结果表明,蒸发盐岩溶解、碳酸盐岩风化对水化学组成贡献率分别约为 46.55%, 35.90%。

关键词:水化学; 控制因素; Gibbs 图; 蒸发盐岩; 黄河中下游

中图分类号: X143

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2020)01-0380-07

Hydrochemical Characteristics and Impact Factors in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River in the Wet Season

ZHANG Wang^{1,2}, WANG Dianwu¹, LEI Kun², LYU Xubo², CHEN Yu³, YANG Libiao²

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Hebei Agricultural University, Baoding, Hebei 071000, China; 2.Institute of Integrated Management of Water Environment Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3.Baoding Environmental Protection Research Institute, Baoding, Hebei 071051, China)

Abstract: The hydrochemical composition of the middle and lower reaches of the Yellow River in the wet season was investigated and the main control factors were discussed. The results show that the main hydrochemical composition in Xiaolangdi reservoir area is $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+$, the total dissolved solids (TDS) and HCO_3^- concentrations in the Xiaolangdi reservoir area are significantly higher in the bottom layer than those of the surface layer ($p < 0.05$); the TDS, the concentrations of HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} are increasing from the upper reaches (the section of Fenglingdu) to the downstream (the section of Dongying) due to the downstream carbonate rock weathering. The Gibbs diagram, the anion-cation triangle diagram and the ion ratio map showed that the hydrochemical composition of the section of Fenglingdu to the section of Dongying is mainly affected by the dissolution of the evaporite salt rock and the weathering of the carbonate rock. Domestic sewage or industrial wastewater is also an important contribution to the hydrochemical composition. The results of principal component analysis show that the contribution rates of evaporation salt rock dissolution and carbonate rock weathering to hydrochemical composition are 46.55% and 35.90%, respectively.

Keywords: hydrochemical; control factors; Gibbs diagram; evaporite salt rock; the middle and lower reaches of the Yellow River

水化学特征反映了气候变化、岩石风化、土地利用及人类活动等对流域水环境的影响^[1]。河水中化

学组分的控制因素主要包括岩石风化以及人为输入^[2],其中岩石风化主要指碳酸和硫酸等酸性介质对

碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物的溶解,蒸发岩盐的溶解在一些地区也比较重要,人为输入主要包括农业施肥、大气沉降、工业和城镇生活污水排放等^[3]。

研究流域水化学特征并探讨其控制机制,对于流域水土资源的可持续开发利用、生态环境保护与建设等意义重大。20 世纪 60 年代以来,国内外学者开始关注各大洲主要河流的水化学特征,重点分析其离子来源、迁移转化过程与输送通量;并通过研究流域水化学特征的变化过程与机理,探讨流域生态环境的保护策略和机制^[4]。如 Grasby 等对加拿大弓河(Bow-River)进行了研究,发现离子主要来源于溶岩作用和大气沉降^[5];Millot 等分析了加拿大西北地区 and 格伦维尔省不同河流的河水样品,研究结果表明河水溶质来源于硅酸盐岩风化和大气气溶胶^[6];乐嘉祥等研究了 1957—1960 年近 500 条河流的水化学特征,标志着我国河流水化学研究的开始^[7]。

黄河是我国第二大水系,同时也是世界上输沙量最大的河流。一直以来,黄河流域水化学组成及流域风化过程和机理研究备受关注。过常龄等^[8]根据将黄河流域 1958—1979 年的水化学资料进行分析,发现流域气候条件、地形以及地质状况是控制黄河水化学组分的根本原因。李晶莹等^[9]发现黄河流域碳酸盐岩和蒸发盐岩的风化对河水化学贡献率达 74.9%,硅酸盐风化作用较为微弱。陈静生等^[10]对黄河流域 1958—2000 年 100 个站点水质数据进行了统计分析,结果也表明黄河离子化学主要控制因素为沉积岩的化学风化作用以及干旱气候影响下溶解盐蒸发浓缩和结晶作用。张龙军等^[11]计算出了流域硅酸盐岩风化对河水水化学的贡献以及对 CO₂ 消耗速率。

小浪底大坝是黄河入海前的最后一个大型水利枢纽,在发挥着防洪减淤、供水、灌溉和发电等作用的同时,也改变了自然状态下的黄河水沙输送规律^[12],并对黄河水化学特征产生了巨大的影响。本研究通过对小浪底库区及其上下游水化学特征的对比研究,探讨库区上游、库区及其下游主要离子组成的空间差异及其控制机制,以期为黄河和小浪底库区流域开发与保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域包括小浪底库区在内的西至陕西省华阴市,东至山东东营市的黄河中下游段;采样河道长度 1 306 km。研究区处于暖温带半湿润大陆,季风气候区,年平均气温 12.4~14.3℃,多年平均降水量

641.7~900 cm,降水多集中在 6 月到 9 月^[13],研究区上游土地利用类型多为草地和林地,下游多以耕地为主。研究区花园口以上段地貌属黄土高原沟壑区,广泛分布着第四纪的黄土和类黄土沉积物,这些黄土物质主要由石英、长石、方解石、云母以及一些蒸发岩(盐岩、石膏和芒硝)等组成^[14]。黄河周边多为岩石裸露的石质山地和沟壑纵横的黄土丘陵坡地,使得大量黄土随地表径流进入黄河^[10]。花园口以下段岩石类型主要为第四纪碎屑岩带和黏土等。

1.2 断面设置与采样方法

本研究于 2017 年 6 月对黄河小浪底库区及其上下游进行了采样,从库区上游风陵渡断面至下游东营断面,共布设 24 个监测断面;其中库区 9 个断面,库区上游 5 个断面,库区下游 10 个断面。采样点位设置见图 1。

小浪底库区内每个监测断面分别采集表层、中层和底层水样。断面水深由日本 AlecElectronics 公司生产的多参数水质监测仪(CLOROTEC Model AAQ 1183)现场测定,并根据水质跃变情况划分采样水深。库区上下游干流河道则只采集表层水样。为保证数据的准确性,每个水层采集 3 个平行样品进行分析测试。

1.3 室内分析

样品采集现场记录水样 pH,然后当天进行过滤(0.45 μm Millipore 滤膜),用于测定阳离子(K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)的水样,过滤后加入浓盐酸酸化至 pH<2,避光密封冷冻保存;用于测定阴离子(SO₄²⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻)的水样,过滤后直接冷冻避光保存^[15]。溶解性总固体(TDS)浓度采用称量法进行测定。K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ 离子浓度均采用美国戴安(DIONEX)公司生产的 ICS-2100 离子色谱仪直接测定,利用离子交换原理,连续对共存的多种阴离子或阳离子进行分离、定性和定量的方法,采用自动进样器进行自动进样,测定精度好于±5%。HCO₃⁻ 采用酸碱指示剂滴定法现场测定。SiO₂ 采用钼酸黄分光光度法测定。

1.4 数据处理

本次试验数据通过显著性检验分析了河水主要离子的空间分布特征,采用 Gibbs 图法判断水体离子的主要控制类型,采用阴阳离子三角图和离子比值法确定水体组分主要受何种岩石风化影响,并通过多元统计分析方法综合分析主要控制因素的贡献率。本文中数据处理及分析使用 Excel 2016, SPSS 22.0 和 OriginPro 2018 软件完成。

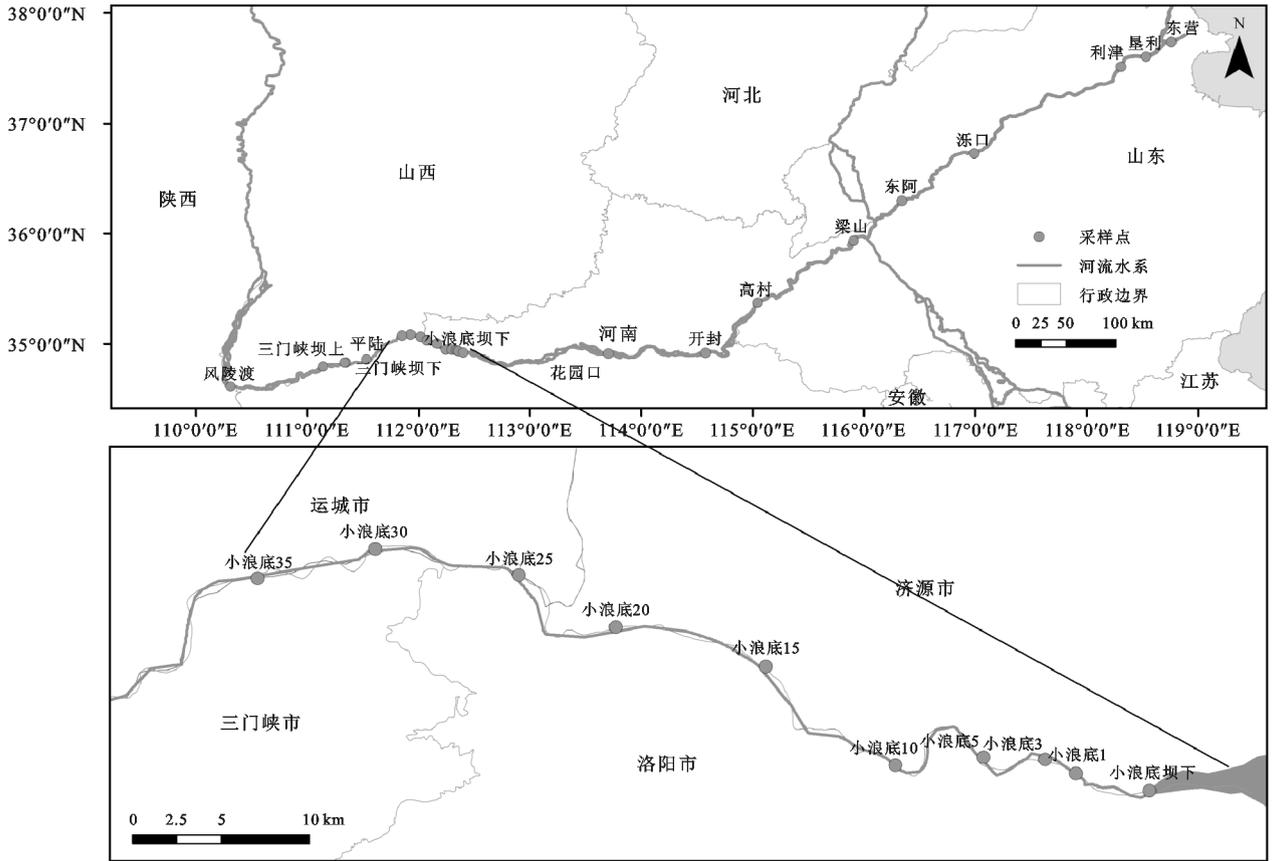


图 1 小浪底库区及其上下游丰水期采样点示意图

2 结果与分析

2.1 水化学指标总体分析

根据测试结果,采样期间河水温度均值为 25.10°C , pH 值变化范围为 $7.97\sim 8.56$,平均值为 8.35 ,表现为弱碱性;TDS(溶解性总固体)变化范围为 $589.85\sim 749.29\text{ mg/L}$,平均值为 713.39 mg/L ,远高于黄河流域均值 377.9 mg/L 及长江流域均值 193.6 mg/L ^[16],这与黄河近年来降水量减少以及农田灌溉退水、工业废水和生活废水排放等人为输入有关。河水主要阳离子摩尔浓度均值大小依次为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,优势阳离子为 Na^+ ,占阳离子总和的 60.78% ;主要阴离子摩尔浓度均值大小依次为 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$,优势阴离子为 HCO_3^- 和 Cl^- ,分别占阴离子总和的 38.01% 和 37.88% ;因此,采样范围内河水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 型水为主。河水溶解性总阳离子当量($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}$)与溶解性总阴离子当量($\text{TZ}^- = \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-}$)平衡较好($r > 0.99$),标准无机离子平衡常数($\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+ \times 100\%$)^[17]均值为 -0.39% ,水体阴阳离子电荷平衡较好,说明水质分析结果可靠。

表 1 小浪底库区及其上下游丰水期水化学数据

项目	最小值	最大值	均值
温度/ $^{\circ}\text{C}$	20.08	28.00	25.10
pH	7.97	8.56	8.35
TDS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	589.85	749.29	713.39
Na^+ /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.78	5.02	4.61
K^+ /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.13	0.17	0.14
Mg^{2+} /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.17	1.48	1.40
Ca^{2+} /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.08	1.69	1.43
Cl^- /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.71	3.59	3.29
SO_4^{2-} /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.42	1.88	1.78
HCO_3^- /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.66	3.80	3.29
NO_3^- /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.28	0.38	0.31
SiO_2 /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.03	0.09	0.06
NICB/%	-4.12	1.79	-0.39

2.2 水化学指标的垂向变化特征

从不同水层水化学指标的变化来看,小浪底库区 pH 表、中、底层分别为 $8.26, 8.32, 8.42$,在垂直分布上表现出从表层向底层显著递减的趋势,表层 TDS 浓度为 679.44 mg/L ,显著低于底层的 697.56 mg/L (图 2A),而主要离子浓度只有 HCO_3^- 在垂直分布上有表现出表层(3.16 mmol/L)显著低于底层(3.42 mmol/L)的现象(图 2B)(LSD, $p < 0.05$);很显然 HCO_3^- 在垂直分布上的规律受 pH 影响较大。水体

中 pH 值表层高于底层的原因可能与小浪底库区河水中微生物活动有关;库区表层为有氧环境,而底层则为厌氧环境,厌氧细菌活动产生有机酸等物质使得较为封闭环境下的库区底层水体 pH 低于表层。表

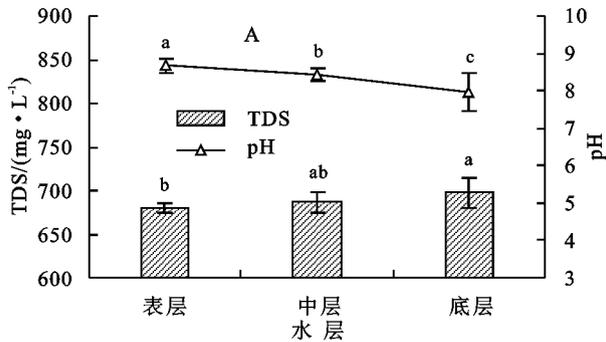


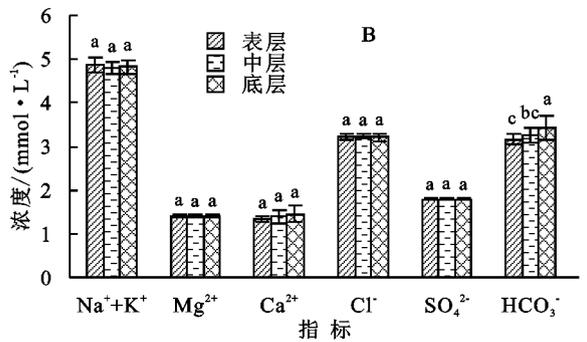
图 2 不同水层 pH 和 TDS 浓度对比以及各主要离子浓度对比

2.3 水化学指标的沿程变化特征

研究以小浪底库区为界,对小浪底区域及其上下游的水化学指标进行了对比分析(图 3—4)。结果显示,库区上游、库区和库区下游水体 TDS 平均浓度分别为 686.25 mg/L,714.83 mg/L 和 735.79 mg/L,总体上表现出从库区上游到库区下游显著增加的趋势,而库区上游、库区和库区下游水体 pH 分别为 8.24, 8.34, 8.42,并没有表现出显著的空间变化趋势。

河水主要离子中, HCO_3^- 浓度在库区上游、库区

层 pH 比底层更高,使得 HCO_3^- 更多的向水解方向进行反应,所以 HCO_3^- 浓度表层相对较低。由于水体 HCO_3^- 浓度表层显著低于底层,使得河水中 TDS 浓度表现出相同的垂向变化特征。



和库区下游分别为 2.85, 3.27, 3.54 mmol/L, Mg^{2+} 浓度在库区上游、库区和库区下游分别为 1.31, 1.40, 1.44 mmol/L, Ca^{2+} 浓度在库区上游、库区和库区下游分别为 1.15, 1.38, 1.61 mmol/L,这 3 种离子的浓度表现出从库区上游到库区下游显著增加的趋势,而其他几种主要离子未表现出显著的变化趋势,这可能与黄河下游碳酸盐岩风化作用增强有关,这与陈静生等^[18]研究结果一致。但结果并不能表明库区对下游离子浓度有显著影响。

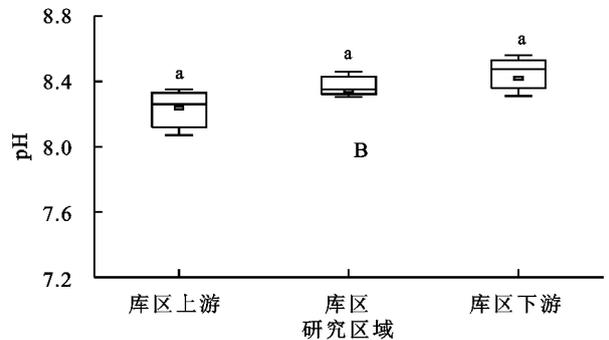
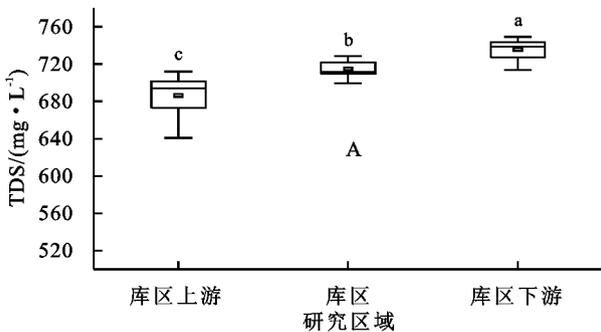


图 3 小浪底库区及其上下游 TDS 及 pH 比较

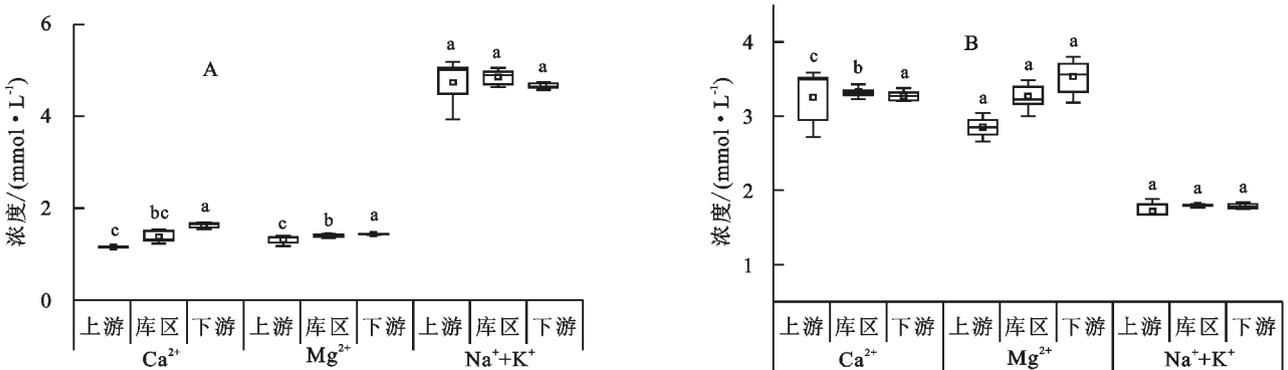


图 4 小浪底库区及其上下游主要阳离子与阴离子浓度比较

3 讨论

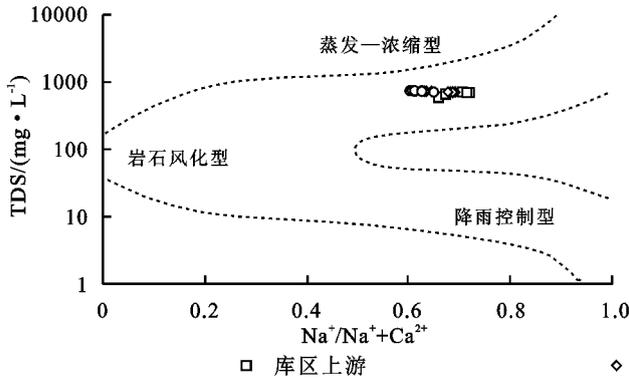
3.1 主要水化学组分控制因素分析

3.1.1 岩石风化作用影响 在全球范围内,碳酸盐

岩对河流溶解物的贡献约占 50%,蒸发岩盐的风化溶解和硅酸盐岩的风化大约占全球河流溶解物的 17.2% 和 11.6%^[2]。

研究表明,黄河流域河水水化学特征主要受碳酸

盐岩矿物化学风化以及蒸发岩类矿物化学风化作用控制,硅酸盐岩矿物化学风化作用贡献较为微弱,因



此黄河流域河水 pH 呈弱碱性,显示碳酸盐岩化学风化作用对河水 pH 值的影响^[3]。

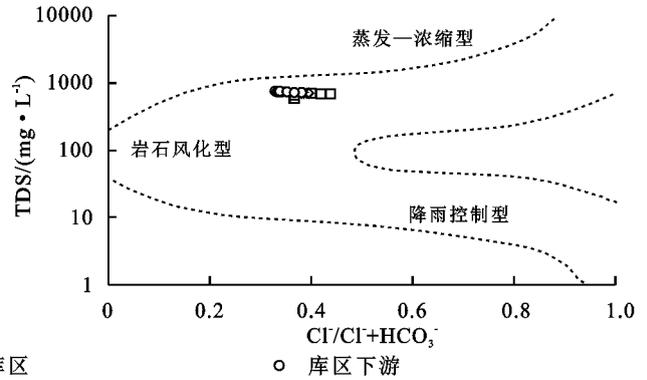


图 5 小浪底库区及其上下游河水 Gibbs

将 TDS 与 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 、TDS 与 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 进行 Gibbs 图分析可以定性判断流域内岩石风化类型^[1]。小浪底库区及上、下游丰水期主要离子含量绘制的 Gibbs 图表明(图 5),库区及上、下游水体处于岩石风化控制和蒸发-浓缩控制区域的过渡带,且远离降雨控制区域;表明小浪底库区及其上下游河水主要组分受岩石风化及蒸发-浓缩作用控制,而降雨过程对河水离子组分的影响较为微弱,这与其他研究结果基本符合;如李晶莹等发现大气降水对黄河溶解盐源的贡献不足 10%^[9]。根据本研究 Gibbs 图显示结果,库区下游比起库区和库区上游更靠近岩石风化型控制区域,说明库区下游水化学组分受岩石风化作用影响更大。

阴阳离子三角图不仅可以直观反映出河流主要离子组成特征,还可以初步分析河水组分的主要来源,从而判定流域主要的岩石风化类型^[19]。流域碳酸盐岩风化为主体时在水体主要阴离子在三角图上应落在 HCO_3^- (H_2CO_3 参与风化)或 HCO_3^- 与 Cl^- +

SO_4^{2-} (H_2SO_4 参与风化)一端,在阳离子三角图上应落在靠近 Ca^{2+} (石灰岩)或 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} (白云岩)一端;流域以硅酸盐岩风化过程为主时,水体主要阴离子在三角图上应落在靠近 SiO_2 端,在阳离子三角图上应落在靠近 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一端;流域以蒸发岩盐溶解在阴离子三角图上应落在 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 一端,在阳离子三角图上应落在靠近 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 或 Ca^{2+} 一端^[20]。

小浪底库区及其上下游阴阳离子三角图结果表明,阴离子主要靠近 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 一端,阳离子主要分布在 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一端(图 6);因此,其河水组分主要受蒸发盐岩和碳酸盐岩的风化控制,且蒸发盐岩风化贡献更大。三角图中,库区下游阴离子比库区及其上游更为接近 HCO_3^- 一端,阳离子更靠近 $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 一端,因此小浪底库区下游比库区上游和库区受碳酸盐岩风化作用影响更大。虽然研究河段水体中主要离子受碳酸盐风化影响,但本研究中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 均值为 0.60,远低于受碳酸盐岩风化控制的印度河流域(6.0),也低于世界均值(2.2)^[21]。

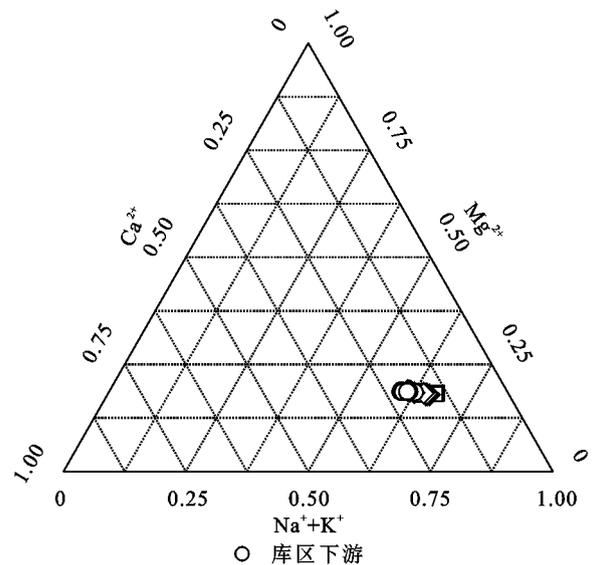
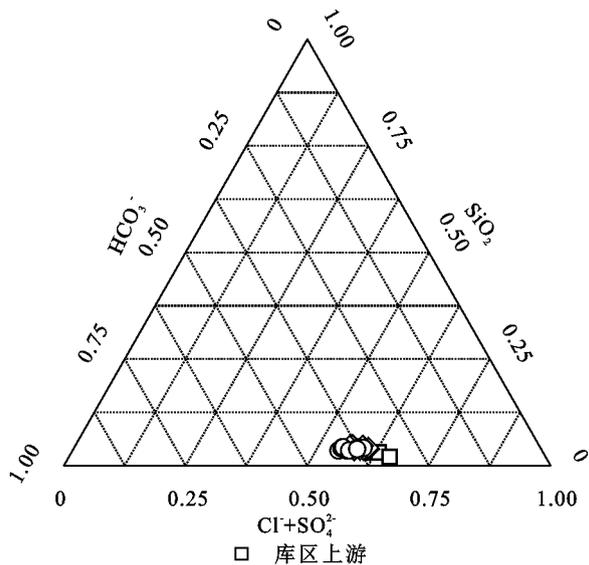


图 6 小浪底库区及其上下游河水阴阳离子三角图

不同岩性端元间的对比可以判别流域不同岩石风化对河水溶质的影响。一般来说,碳酸盐岩、硅酸盐岩以及蒸发盐岩风化产生的 $2\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 和 $2\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 摩尔比值分别为 20, 50, 0.24, 0.35 以及 0.02, 0.17^[22]。本研究中小浪底库区及其上下游河水主要组分更靠近蒸发盐岩风化区域(图 7A),进一步证明了蒸发岩盐对河水主要组分的影响大于碳酸盐岩的风化;同时在 $\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ 关系图中所有点位均靠

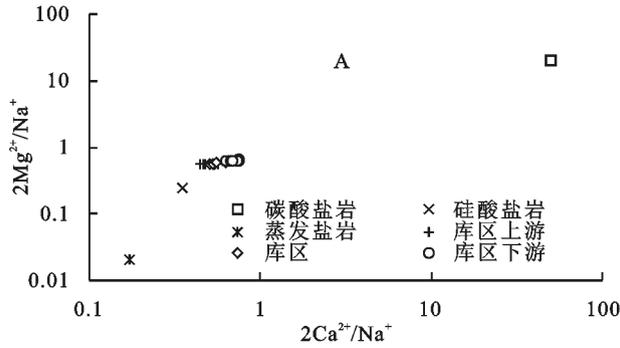


图 7 小浪底库区及其上下游河水离子浓度比值以及 Cl^{-} 和 Na^{+} 关系

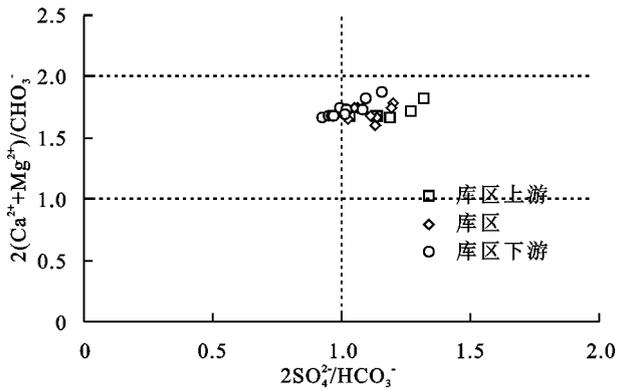
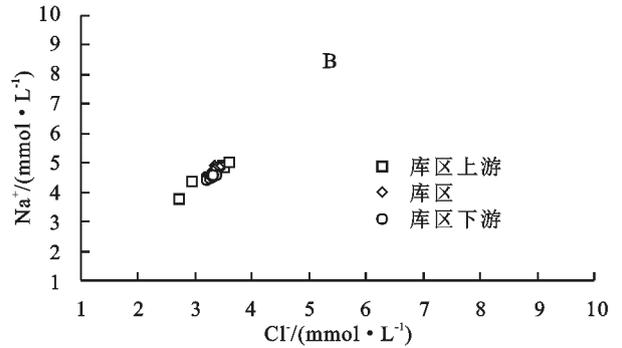


图 8 小浪底库区及其上下游河水 $2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^{-}$ 与 $2\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^{-}$ 比值关系

流域碳酸盐岩受 H_2CO_3 风化影响时,水体中 $2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^{-}$ 比值应为 1;碳酸盐岩受 H_2SO_4 风化影响时,水体中 $2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^{-}$ 比值应为 2, $2\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^{-}$ 比值应为 1^[23]。本文中,水体 $2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^{-}$ 比值范围为 1.61~1.93,均值为 1.72,位于 1~2(图 8),说明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 不能被 HCO_3^{-} 完全平衡,碳酸盐岩风化还有 H_2SO_4 的参与;但河水中 $2\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^{-}$ 比值范围为 0.92~1.41,均值为 1.08,说明 SO_4^{2-} 来源除 H_2SO_4 参与流域碳酸盐岩风化外,石膏等蒸发岩盐的风化、黄土中易溶性硫酸盐的溶解或大气酸沉降等人为输入也可能是重要的来源之一^[10]。且 $2\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^{-}$ 比值呈现从库区上游到库区下游表现出减小的趋势,但 $2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^{-}$ 比值却无显著变化,说明库区上游至下游蒸发岩盐风化的贡献在降低。

近蒸发盐(氯化钠) $\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ 比值线($y:x=1:1$)且在其之上(图 7B),说明蒸发盐岩风化贡献比例很大,且除蒸发盐岩溶解外黄土中的含 Na 矿物或者硅酸盐岩矿物溶解也对河水组分有一定贡献^[14]。而在 $2\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 和 $2\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 比例图中,库区下游比起库区及库区上游同样表现出了更靠近碳酸盐岩风化控制区域,进一步印证了库区下游比库区及其上游区域受碳酸盐岩风化作用影响更大。



3.1.2 人类活动影响 河水中的 Cl^{-} 和 SO_4^{2-} 除来源于自然界蒸发盐岩的溶解外,还可能来源于生活污水及工业废水的排放等人为输入。水体受人为活动排放污染物影响的特征是河水中富含 Cl^{-} , SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} ^[24]。 NO_3^{-} 则主要来源于酸雨、工业废水和生活污水排放以及农业灌溉退水等。

本研究区域内分布着小浪底水库北岸灌区、河南灌区和位山灌区等大型引黄灌区,且取样时间恰好为灌区主要需水期,大量的灌溉退水使得河水矿化度上升^[18]。主要离子的相关性分析表明,本研究区域内河水中 SO_4^{2-} , Cl^{-} 和 NO_3^{-} 两两正相关(表 2),且该 3 种离子在空间分布上没有随岩性的变化而产生显著的变化,这表明河水中化学组分受人为输入影响控制。

3.2 主要控制因素贡献率分析

多元统计分析方法可以对河流水化学组分进行综合分析,定量地揭示河水组分内在联系,提出影响流域河水水化学组分的主要因素^[24]。本研究选择小浪底库区及其上下游河水中相关性较好的 $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} , SiO_2 作为变量进行分析,选取累计贡献率 $>80\%$ 的公共因子为主成分,并用方差最大正交旋转法对主成分进行因子旋转^[25],确定了 2 个影响水化学组分的主因子。

主成分 1 的贡献率为 46.55%,与 $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, Cl^{-} , SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 呈正相关关系(表 3),且各变量间两两相关;结合研究区域岩石类型和 Gibbs 图等分析,推测主成分 1 为:流域蒸发岩盐的溶解以及灌溉回水、生活污水或工业废水的排放等人为输入。

表 2 小浪底库区及其上下游河水主要离子间相关性

离子	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂
Na ⁺ + K ⁺	1							
Mg ²⁺	0.356	1						
Ca ²⁺	-0.323	0.732**	1					
Cl ⁻	0.929**	0.538**	-0.135	1				
SO ₄ ²⁻	0.845**	0.730**	0.171	0.910**	1			
HCO ₃ ⁻	-0.251	0.696**	0.922**	-0.098	0.170	1		
NO ₃ ⁻	0.483	0.021	-0.383	0.536**	0.409	-0.449*	1	
SiO ₂	-0.450*	-0.189	0.245	-0.560**	-0.286	0.275	-0.418*	1

注: * 代表 0.05 水平差异显著性; ** 代表 0.01 水平显著性差异。

主成分 2 的贡献率为 35.90%, 与 Mg²⁺, Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 呈正相关关系, 且 3 个变量间两两相关, 根据本文岩石风化作用分析结果, 结合研究区岩石分布状况^[10], 推测主成分 2 为: 流域碳酸盐岩的风化作用。

表 3 小浪底库区及其上下游主要水化学离子主成分分析载荷

变量	主成分 1	主成分 2
Na ⁺ + K ⁺	0.930	-0.079
Mg ²⁺	0.491	0.849
Ca ²⁺	-0.192	0.950
Cl ⁻	0.980	0.086
SO ₄ ²⁻	0.882	0.381
HCO ₃ ⁻	-0.186	0.949
NO ₃ ⁻	0.651	-0.382
SiO ₂	-0.620	0.207
特征值	3.725	2.871
贡献率/%	46.550	35.900
累计贡献率/%	46.550	82.450

4 结论

(1) 小浪底库区及其上下游 pH 均值为 8.35, 表现为弱碱性, TDS 均值为 713.39 mg/L, 主要阳离子摩尔浓度均值依次为 Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺。优势阳离子为 Na⁺, 占阳离子总和的 60.78%; 主要阴离子摩尔浓度均值依次为 HCO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻, 优势阴离子为 HCO₃⁻ 和 Cl⁻, 分别占阴离子总和的 38.01% 和 37.88%。

(2) 在空间分布上, 库区内 TDS 和 HCO₃⁻ 浓度在垂直分布上表现出底层显著高于表层的现象, 而 pH 则表层高于底层, 这可能与小浪底库区厌氧细菌活动有关; 而库区上游至下游 TDS, HCO₃⁻, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 主要离子浓度整体上也表现出增加的趋势, 这主要受下游碳酸盐岩风化作用增强影响。

(3) 黄河风陵渡断面至东营断面丰水期水化学组成主要受岩石风化和蒸发—浓缩作用控制; 其中以蒸发溶解风化贡献为主; 到下游地区, 碳酸盐类岩石

风化的贡献逐渐增加。碳酸和硫酸同时参与了流域岩石的风化, 沿岸灌溉回水、生活污水或工业废水的排放等人为输入也是影响水化学组分的原因之一。

(4) 根据主成分分析结果, 风陵渡断面至东营断面蒸发盐岩溶解以及人为输入对水化学组分贡献率为 46.55%, 碳酸盐岩的风化的贡献率为 35.90%。

参考文献:

- [1] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1971, 172(3985): 870-872.
- [2] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads[J]. American Journal of Science, 1987, 287(5): 401-428.
- [3] Zhang Q, Jin Z, Fei Z, et al. Seasonal variation in river water chemistry of the middle reaches of the Yellow River and its controlling factors[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 156(3): 101-113.
- [4] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers[J]. Treatise on Geochemistry, 2003, 5(1): 207-223.
- [5] Grasby S E, Hutcheon I. Chemical dynamics and weathering rates of a carbonate basin Bow River, southern Alberta[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(1): 67-77.
- [6] Millot R, Gaillardet J, Dupré B, et al. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2002, 196(1): 83-98.
- [7] 乐嘉祥, 王德春. 中国河流水化学特征[J]. 地理学报, 1963, 30(1): 3-15.
- [8] 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.
- [9] 李晶莹, 张经. 黄河流域化学风化作用与大气 CO₂ 的消耗[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(2): 43-49.
- [10] 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.
- [11] 张龙军, 温志超. 黄河流域硅酸盐风化的讨论[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2009, 39(5): 988-994.

- point process [J]. *Journal of Applied Probability*, 1976, 13(2):255-266.
- [28] Ripley B D. Modelling spatial patterns[J]. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 1977, 39(2):172-192.
- [29] Manly B F J. Distance matrices and spatial data[M]// *Randomization and Monte Carlo Methods in Biology*. Springer US, 1991.
- [30] Besag J E. Comments on Ripley's paper: Royal statistical society[J]. *Journal*, 1977, 39:193-195.
- [31] Goreaud F, Pélissier R. Spatial structure analysis of heterogeneous point patterns: Examples of application to forest stands[J]. *Ads in Ade-4 Topic Documentation*, 2000, 8:1-49.
- [32] 何彤慧, 王乃昂, 黄银洲, 等. 毛乌素沙地古城反演的地表水环境变化[J]. *中国沙漠*, 2010, 30(3):471-476.
- [33] Miao Y, Jin H, Cui J. Human activity accelerating the rapid desertification of the Mu Us Sandy Lands, North China[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:23003.
- [34] Sun J, Li S H, Han P, et al. Holocene environmental changes in the central Inner Mongolia, based on single-quot-quartz optical dating and multi-proxy study of dune sands[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 233(1/2):51-62.
- [35] Zhou Y, Lu H, Zhang J, et al. Luminescence dating of sand-loess sequences and response of Mu Us and Otindag sand fields (north China) to climatic changes[J]. *Journal of Quaternary Science*, 2009, 24(4):336-344.
- [36] 冯玉静. 毛乌素沙地东南缘沉积物光释光测年与环境变迁研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2015.
- [37] 马冀. 毛乌素沙漠南缘全新世光释光年代学及古气候环境记录[D]. 西安: 西北大学, 2011.
- [38] 苏志珠, 吴宇婧, 孔梦园, 等. 常量元素记录的毛乌素沙地东南缘全新世气候变化[J]. *中国沙漠*, 2018, 38(3):516-523.
- [39] Lu H, Miao X, Zhou Y, et al. Late Quaternary aeolian activity in the Mu Us and Otindag dune fields (North China) and lagged response to insolation forcing[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(21):L21716.
- [40] 蒙红卫, 马玉贞, 王维. 陕西定边地区 2400 cal. aB. P. 以来高分辨率的花粉记录及环境变化[J]. *第四纪研究*, 2009, 29(5):931-942.
- [41] 李容全. 第四纪环境与地貌研究[M]. 北京: 学苑出版社, 2002.59-65.
- [42] 中国地理学会地貌与第四纪专业委员会. 地貌、环境、发展[D]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.155-158.
- [43] 李森, 孙武, 李孝泽, 等. 浑善达克沙地全新世沉积特征与环境演变[J]. *中国沙漠*, 1995(4):323-331.
- ~~~~~
- (上接第 386 页)
- [12] 张永领, 王明仕, 董玉龙. 黄河小浪底水库水沙调控对 DOC 输送的影响[J]. *环境科学*, 2015, 36(4):1249-1255.
- [13] 田超, 孟平, 张劲松, 等. 黄河小浪底库区降水 δD 和 $\delta^{18}O$ 季节变化特征及水汽来源[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(12):3579-3587.
- [14] Yokoo Y, Nakano T, Nishikawa M, et al. mineralogical variation of Sr-Nd isotopic and elemental compositions in loess and desert sand from the central Loess Plateau in China as a provenance tracer of wet and dry deposition in the northwestern Pacific [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1):45-62.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法第四版 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] 何姜毅, 张东, 赵志琦. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征[J]. *生态学杂志*, 2017, 36(5):1390-1401.
- [17] Zhi F X, Liu C Q. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10):1603-1614.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Ahmad T, Khanna P P, Chakrapani G J, et al. Geochemical characteristics of water and sediment of the Indus river, Trans-Himalaya, India: constraints on weathering and erosion[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 1998, 16(2/3):333-346.
- [22] Li S L, Chetelat B, Yue F, et al. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 88:74-84.
- [23] Li S, Zhang Q. Geochemistry of the upper Han River basin, China, 1: Spatial distribution of major ion compositions and their controlling factors[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(12):3535-3544.
- [24] 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.
- [25] 张亚男, 甘义群, 李小倩, 等. 2013 年长江丰水期河水水化学特征及控制因素[J]. *长江流域资源与环境*, 2016, 25(4):645-654.