

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2016013002

文泽伟, 汝旋, 谢彬彬, 等. 龙江-柳江-西江流域的水化学特征及其成因分析[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1853-1864

WEN Zewei, RU Xuan, XIE Binbin, et al. Characteristics and sources analysis of hydrochemistry in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1853-1864

龙江-柳江-西江流域的水化学特征及其成因分析*

文泽伟¹ 汝旋¹ 谢彬彬¹ 廖建波¹ 吴超飞^{1,2} 韦朝海^{1,2**}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006)

摘 要 河流的水化学特征受地质、气候和人类活动等多种因素的支配,可能通过水-环境-粮食-健康的转移链构成对流域经济和社会的持续影响.为此,分别于 2015 年 4 月和 10 月采集了龙江-柳江-西江流域 38 个点位共 70 份水样,测定所有样品的主要物理化学指标,运用阴阳离子三角图和相关性分析来探究水体中主要阴阳离子的含量分布及其来源,结合 Gibbs 图和端元图来分析水化学组成的控制过程.结果表明,龙江-柳江-西江流域水体整体呈弱碱性,四月份和十月份的 TDS 均值分别为 204.81 mg·L⁻¹ 和 234.20 mg·L⁻¹,低于世界主要大河的均值,EC、TZ⁻、TZ⁺、TDS 和 TH 的均值空间分布都表现为龙江段>西江段>柳江段,含量最高的阴阳离子分别为 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺,流域的水化学类型为 HCO₃⁻-Ca²⁺型;Ca²⁺、Mg²⁺ 与 HCO₃⁻ 主要来源于碳酸盐岩的溶解,Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 主要来源于酸沉降、城镇生活污水和地下水的输入,K⁺ 和 Na⁺ 主要来源于硅酸盐岩的溶解和人类活动的排放;该流域水体表现为典型的喀斯特地区水质特性,水化学组成主要由碳酸盐岩风化作用所控制,不同的下伏岩层分布决定了各江段控制作用的强弱,也决定了流域水化学组成的空间差异性,碳酸和硫酸共同参与了碳酸盐岩的风化作用,但以碳酸为主.总体而言,对龙江-柳江-西江流域水化学特征及其成因的上述认识,有助于制定水资源管理措施和水环境保护战略.

关键词 龙江-柳江-西江流域, 水化学, 喀斯特, 离子来源, 碳酸盐岩风化.

Characteristics and sources analysis of hydrochemistry in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

WEN Zewei¹ RU Xuan¹ XIE Binbin¹ LIAO Jianbo¹ WU Chaofei^{1,2} WEI Chaohai^{1,2**}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China;

2. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: Chemical characteristics of river water are dominated by various factors such as geology, climate and human activity, which may constitute a lasting impact on the watershed economy and society through the transfer chain of water-environment-food-health. For this purpose, seventy water samples were collected from thirty-eight sites in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed in April and October, 2015, and major physical and chemical indicators of all samples were measured. Ternary diagrams of anions and cations and Pearson correlation analysis were applied to explore the concentration distribution and sources of the major ions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, K⁺, Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺), and Gibbs charts combined with major ion element ratio analysis method were used to analyze the controlling process of hydrochemical composition. The results indicated that water of the

2016 年 1 月 30 日收稿 (Received: January 30, 2016).

* 国家-广东省自然科学基金联合重点基金(U1201234)资助.

Supported by Joint Key Funds of the National and Natural Science Foundation of Guangdong Province(U1201234).

** 通讯联系人, Tel: 020-39380588, E-mail: cechwei@scut.edu.cn

Corresponding author, Tel: 020-39380588, E-mail: cechwei@scut.edu.cn

selected rivers was slightly alkaline, and the total dissolved solids (TDS) concentrations ($204.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in April and $234.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in October) were higher than the average value of rivers worldwide. The spatial distribution of average values of electrical conductivity (EC), anionic charge (TZ^-), cationic charge (TZ^+), total dissolved solids and total hardness (TH) followed the order of Longjiang reach > Xijiang reach > Liujiang reach in different rivers reaches. The major anion and cation were HCO_3^- and Ca^{2+} , respectively, and the hydrochemical type belonged to HCO_3^- - Ca^{2+} type. Ion source analysis demonstrated that Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- were mainly derived from dissolution of carbonate rocks, and Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} were mainly derived from acid deposition, urban sewage discharge and groundwater, and K^+ and Na^+ were mainly derived from dissolution of silicate rocks and anthropogenic inputs. Water of the selected river watershed showed typically hydrochemical characteristics of karst terrain, and the hydrochemical composition was mainly controlled by chemical weathering of carbonate rocks. Different distribution of the underlying rock stratum determined the intensity of the controlling effects on different rivers reaches, and also determined the spatial variances of hydrochemical composition. Moreover, both carbonic acid and sulfuric acid contributed to the chemical weathering, but carbonic acid dominated. In general, the study on hydrochemical characteristics and its sources of Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed will be conducive to the development of water resources management measures and water environmental protection strategies.

Keywords: Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed, hydrochemistry, karst, ion sources, chemical weathering of carbonate rocks.

水化学是研究自然水体化学组成及其内在化学变化过程的科学^[1]. 河流作为连接陆地与海洋的通道, 是物质与能量循环的重要场所, 其水化学组成特征受到流域的地质特性、气候特征、人为活动和元素的生物地球化学行为等多方面的影响^[2-4], 反过来, 水化学组成特征也可能通过水-环境-粮食-健康的转移链影响流域的经济与社会发展^[5]. 国外学者较早开始了对地表水化学特征的系统性研究, 1953年, Phipps^[6]采用阴阳离子三角图来解释水体的地球化学组成. 1970年, Gibbs^[7]采用TDS与阴阳离子浓度比的关系, 系统阐述了全球各大流域由于大气降水、岩石风化及蒸发-结晶过程所导致的水化学特征差异. Gaillardet等^[8]则通过全世界60条主要河流的水化学特征讨论了全球硅酸盐岩的风化行为和 CO_2 的消耗速率. 国内方面, 陈静生等^[9-11]对1958年以来长江(191个站点)、黄河(100个站点)和珠江(109个站点)的水质监测资料进行统计分析, 研究了三大水系主要离子的地球化学行为, 认为其离子化学主要受到碳酸盐岩风化作用控制, 其中黄河还受到溶质蒸发结晶的影响, 珠江流域的东江则受到海盐沉降的影响. 韩贵琳和刘从强等^[12-14]研究了贵州喀斯特地区碳酸盐岩溶解控制的水化学特征, 认为硫酸广泛参与了碳酸盐岩的风化作用. 上述研究工作表明, 流域水化学性质变化受多因素的支配, 不同的内外环境决定其特有的化学特征.

西江是珠江流域最大的水系, 流域面积占珠江总流域面积的77.8%^[15], 目前对西江流域的水化学特征研究主要集中在各个支流段. Xu^[16]和吴起鑫^[17]等研究了西江上游南北盘江的水化学特征, 表明溶质组成主要受碳酸盐岩风化控制, 同时受到人类活动的影响. Yu^[18]、唐文魁^[19]和Sun^[20]等研究了西江中下游桂江的水化学特征, 表明 CO_2 是控制碳酸盐岩风化过程的主要介质, H_2SO_4 也参与了风化过程, 离子浓度具有时空差异性. 西江流经亚热带湿热季风气候区, 上中游流经我国最大的喀斯特地区, 其一级支流柳江和二级支流龙江分别流经广西柳州市和河池市, 下游则是广西农业、经济相对发达的平原地区, 西江在广东境内汇入的珠江三角洲是我国城市化和工业化最高的地区之一^[21-22]. 目前缺乏有关龙江-柳江-西江流域整体的水化学特征在气候、地质、区域经济、农业活动等多方面因素的综合讨论.

鉴于此, 本文以跨越省份、不同地质背景的流域作为研究对象, 布设了38个采样点, 分别采集春秋两季的水样共70份, 从基本物理化学指标考察水体中主要阴阳离子浓度分布及其来源, 依据水化学端元控制分析事实讨论有硫酸参与的碳酸盐岩风化过程. 所获得的信息有助于建立基于该流域水化学性

质与水资源管理和水环境保护之间的科学支持关系.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 研究区概况

西江全长 2214 km, 流域面积约 $35 \times 10^4 \text{ km}^2$, 年平均径流总量约 2300 亿立方米. 一年之中径流变化大, 汛期(4—9 月)约占全年径流量的 72%—78%^[15]. 干流发源于云南省曲靖市马雄山, 穿过广西, 在广东佛山市三水区和北江交汇并进入珠江三角洲网河区^[23]. 西江流域下伏岩层以沉积岩和岩浆岩为主. 沉积岩层以碳酸盐岩为主, 主要矿物类型有石灰岩(方解石)、白云岩(白云石)及其过渡类型, 占流域总面积的 44%, 主要连片分布于流域中上游地区, 溶蚀过程非常强烈. 岩浆岩绝大多数为花岗岩, 主要类型为硅酸盐成分的石英、云母和长石, 集中分布于广西东部和广东境内^[24-25].

柳江是西江水系的第二大支流, 全长 773 km, 流域面积 $5.8 \times 10^4 \text{ km}^2$, 发源于贵州省独山县, 上游和中游分别称都柳江和融江, 至柳州市柳城县汇龙江后为下游, 称柳江, 下游段全长 225 km. 龙江是柳江最大的支流, 发源于贵州省三都县, 全长 358 km, 流域面积 1.7 万 km^2 ^[26].

本文选择龙江中下游段、柳江下游段和西江干流中下游段为研究对象(图 1). 龙江段和柳江段属于喀斯特峰林地区和孤峰台地地区, 其中龙江段为典型的碳酸盐岩地层, 柳江段则为弱碳酸盐岩地层; 西江段属于喀斯特残丘平原地区, 为非碳酸盐岩地层^[27-28]. 研究区域中, 龙江段流经“全国有色金属之乡”广西河池市, 柳江段流经广西最大的工业城市柳州市, 西江广西段则流经全广西人口总量第一的桂平市 and 广西最大的内河港口城市梧州市^[29]. 西江进入广东省后, 流经肇庆市、云浮市和佛山市, 并在三水区建有广州市饮用水取水点, 提供广州市 45% 的供水量^[30]. 因此, 龙江-柳江-西江流域的水化学组成与来源分析将为广西中东部地区和珠江三角洲城市供水水质提供依据.

1.2 样品采集

2015 年 4 月, 共采集了 34 个点的表层水样(0—50 cm)(图 1). 其中, 采样点 I 为农村人类生活区的池塘, 采样点 II 为岩溶地下水泉涌出口, 二者均位于龙江流域范围内, 为非河流表层水. 采样点 1—5 和 9—11 位于龙江段, 该江段流经河池市(采样点 2)和宜州市(采样点 9), 属于喀斯特峰林地区. 采样点 12—18 位于柳江段, 该江段流经柳州市(采样点 14), 属于喀斯特孤峰台地地区. 采样点 19—35 位于西江段, 该江段流经桂平市(采样点 22)和梧州市(采样点 31), 属于喀斯特残丘平原地区. 大部分采样点都位于城镇或者乡村等人类活动较多的地方.

2015 年 10 月, 共采集了 36 个点的表层水样. 与 2015 年 4 月份相比, 新增加了采样点 6、7、8(龙江段)和 36(西江段), 未采集 I 和 II, 其他所有采样点均与之相同.

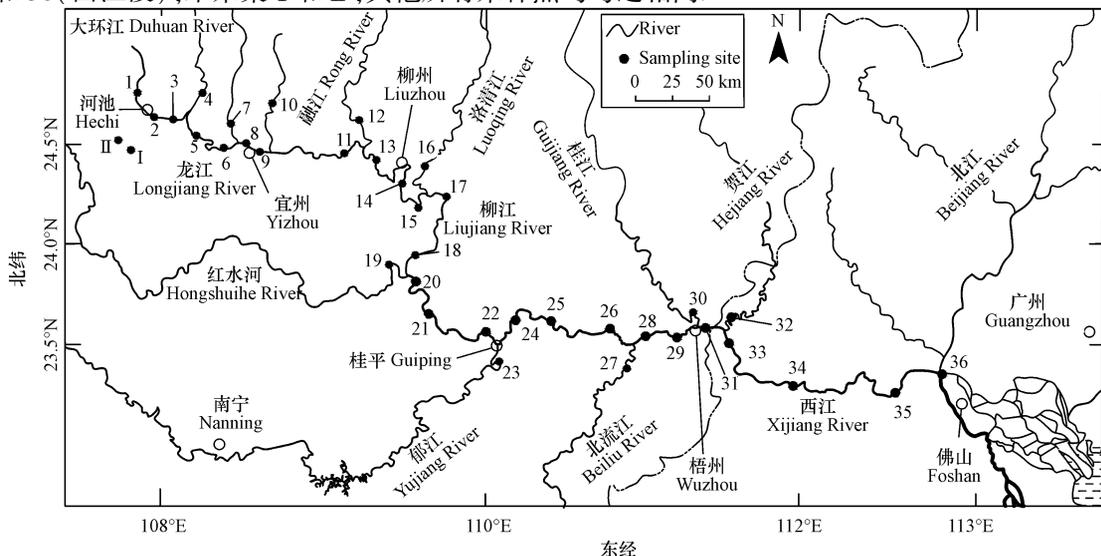


图 1 地理位置及采样布点图

Fig.1 Location and sampling sites in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed, China

1.3 样品分析与数据处理

采样现场采用便携式笔式 pH 计(OHAUS, ST10)测定 pH 值,采用便携式电导率仪(雷磁, DDB-303A)测定电导率(EC),采用多功能便携式 DO 测定仪(德国 WTW)测定溶解氧(DO)和水温(T).所有的便携式仪器均经过校准后使用.采集的水样运回实验室后,12 h 内用经烘干的醋酸纤维滤膜($0.45\ \mu\text{m}$)过滤并分装为两份,一份直接 $4.0\ ^\circ\text{C}$ 密封保存于干净的聚乙烯瓶中,用于测定阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-}),一份加优级纯浓硝酸使 $\text{pH}<2.0$,用于测定可溶性阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}).

水样 HCO_3^- 浓度采用酸碱指示剂滴定法进行测定并在样品采集后 1 d 内完成,误差在 $\pm 5.0\%$ 以内.阴离子用离子色谱仪(Dionex IonPac AS16)测定,该方法 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的检出限分别为 $4.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $14.9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.阳离子用电感耦合等离子光谱仪(ICP-AES, IRIS-HR)测定,该方法 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的检出限分别为 20.0 、 5.0 、 13.0 、 $11.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.溶解性有机碳(DOC)采用岛津 TOC-V CPN 测定仪测定,检出限为 $45.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. UV_{254} 采用紫外可见分光光度计(Evolution 300, Thermo)测定.

实验中所用试剂均为优级纯.所有样品均重复测定 3 次,测定结果取平均值,相对标准偏差小于 7.50%.数据处理、统计分析和制图分别采用 Excel2013、SPSS17.0 和 Origin9.0 软件完成.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 水体基本化学组成

作为水体基本化学指标,pH、EC 和 DOC 是水溶液化学组成的宏观体现(表 1).除去采样点 27 和 28,整个龙江-柳江-西江流域四月份和十月份的 pH 值范围分别为 7.51—8.59 和 7.49—8.12,水体呈弱碱性.采样点 27 和 28 位于北流江与西江交汇处(图 1),四月份的 pH 值分别为 3.81 和 7.12,十月份的 pH 值分别为 6.44 和 5.97.调研发现,北流江下游有大量的钛白粉生产企业,在使用硫酸法生产钛白粉的过程中,每吨成品钛白粉产生硫酸亚铁 2.5—4.0 t,其他不同浓度的酸性废液约 90 t.这些废酸的 50%—70%无法直接回用,大部分企业采用石灰中和后排放,废液排入北流江导致 pH 值呈酸性, SO_4^{2-} 含量增高^[31-32].四月份水样的 EC 均值为 $358.81\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,高于十月份(均值为 $242.21\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).两次采样时间分别是旱季和雨季的末期,雨季水量增长的稀释作用可能导致 EC 值下降.EC 均值在不同江段上的分布表现为龙江段>西江段>柳江段.

表 1 龙江-柳江-西江流域水化学组成

Table 1 Hydrochemical composition of river water in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

指标 Index	龙江段 Longjiang River						采样 点 I	采样 点 II
	2015.4 ($n=8$)			2015.10 ($n=11$)				
	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean		
$T/^\circ\text{C}$	23.60	26.90	25.35 ± 1.23	22.30	26.10	24.38 ± 1.34	30.1	21.8
pH	7.71	8.59	8.13 ± 0.32	7.68	8.12	7.93 ± 0.13	8.49	7.38
$\text{EC}/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	270.01	490.02	422.50 ± 90.67	168.50	371.00	308.77 ± 56.25	170.10	420.02
$\text{DO}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	8.51	16.16	11.38 ± 2.46	7.50	10.10	8.65 ± 0.67	8.72	8.49
$\text{DOC}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.63	5.82	1.55 ± 1.74	0.90	1.39	1.14 ± 0.15	9.37	0.60
$\text{UV}_{254}/(\text{cm}^{-1})$	0.02	0.03	$0.02\pm 5.57\times 10^{-3}$	0.02	0.03	$0.02\pm 2.69\times 10^{-3}$	0.10	4×10^{-3}
$\text{Cl}^-/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.01	0.20	0.10 ± 0.06	0.05	0.09	0.07 ± 0.01	0.12	0.05
$\text{NO}_3^-/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	4.69×10^{-3}	0.22	0.09 ± 0.09	0.05	0.09	0.07 ± 0.02	4.53×10^{-3}	0.04
$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.03	0.52	0.24 ± 0.17	0.08	0.37	0.20 ± 0.08	0.16	0.10
$\text{HCO}_3^-/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.60	3.00	2.62 ± 0.47	1.80	3.30	2.99 ± 0.43	0.90	3.00
$\text{K}^+/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.03	0.04	$0.03\pm 5.06\times 10^{-3}$	0.02	0.03	$0.03\pm 5.00\times 10^{-3}$	0.02	0.02
$\text{Na}^+/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.05	0.18	0.11 ± 0.04	0.06	0.15	0.09 ± 0.03	0.03	0.04
$\text{Mg}^{2+}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.23	0.32	0.28 ± 0.04	0.19	0.38	0.29 ± 0.06	0.15	0.10
$\text{Ca}^{2+}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.76	1.43	1.21 ± 0.24	0.66	1.65	1.38 ± 0.29	0.54	1.42

续表1

柳江段 Liujiang River						
指标 Index	2015.4 (n=7)			2015.10(n=7)		
	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean
T/℃	22.80	25.10	24.37±0.85	24.10	25.70	24.86±0.49
pH	7.68	8.28	7.97±0.22	7.51	8.07	7.75±0.18
EC/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	130.04	280.02	231.43±52.73	93.60	188.90	155.33±40.68
DO/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	8.99	10.25	9.75±0.52	7.60	8.50	8.06±0.35
DOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.61	1.08	0.83±0.14	1.14	1.58	1.35±0.16
UV ₂₅₄ /(cm^{-1})	0.02	0.03	0.03±4.41×10 ⁻³	0.02	0.04	0.03±4.62×10 ⁻³
Cl ⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.01	0.16	0.09±0.06	0.05	0.17	0.09±0.04
NO ₃ ⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	8.94×10 ⁻³	0.16	0.05±0.05	0.04	0.09	0.06±0.02
SO ₄ ²⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.02	0.14	0.08±0.05	0.06	0.12	0.09±0.02
HCO ₃ ⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.78	1.60	1.31±0.26	0.60	1.70	1.26±0.40
K ⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.02	0.07	0.04±0.02	0.03	0.09	0.04±0.02
Na ⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.10	0.17	0.14±0.02	0.11	0.14	0.13±0.01
Mg ²⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.11	0.19	0.16±0.03	0.10	0.18	0.15±0.03
Ca ²⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.28	0.72	0.57±0.16	0.29	0.75	0.58±0.19

西江段 Xijiang River						
指标 Index	2015.4 (n=17)			2015.10(n=18)		
	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean
T/℃	20.50	27.30	24.46±2.13	24.10	28.30	25.74±1.13
pH	3.81	8.19	7.52±0.99	5.97	7.95	7.59±0.53
EC/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	260.03	520.05	400.59±72.50	108.60	347.00	235.38±74.23
DO/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.75	12.00	9.48±1.09	6.80	8.70	7.76±0.55
DOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.77	3.24	1.24±0.72	0.99	1.71	1.36±0.25
UV ₂₅₄ /(cm^{-1})	0.02	0.04	0.03±6.61×10 ⁻³	0.02	0.05	0.03±7.66×10 ⁻³
Cl ⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.02	0.24	0.13±0.05	0.06	0.16	0.11±0.03
NO ₃ ⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.88×10 ⁻³	0.21	0.07±0.06	0.08	0.15	0.11±0.02
SO ₄ ²⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.04	0.60	0.24±0.13	0.08	0.49	0.21±0.10
HCO ₃ ⁻ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.08	2.80	2.19±0.65	0.20	3.00	2.04±0.81
K ⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.04	0.10	0.06±0.02	0.04	0.10	0.05±0.02
Na ⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.10	0.31	0.20±0.05	0.08	0.24	0.16±0.05
Mg ²⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.15	0.40	0.28±0.08	0.09	0.34	0.22±0.08
Ca ²⁺ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.37	1.37	1.02±0.24	0.30	1.47	0.97±0.35

仅考虑河流表层水样,不考虑采样点 I 和 II,两次样品的 DOC 均值接近,分别为 1.23 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 1.29 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于世界河流 DOC 的平均值(5.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[33]。四月份水样中,采样点 I 的 DOC 值高达 9.37 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,EC 值较低(170.10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。该采样点为农村人类生活区的池塘,水体流动性差,人类生活排放的餐饮、洗涤等生活污水和家禽家畜养殖排放的养殖废水都含有高浓度有机污染物,导致 DOC 值偏高^[28]。相反,采样点 II 的 DOC 值仅为 0.60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,EC 值相对较高(420.02 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。该采样点为地下水,水化学组成受地球化学过程的影响,无机盐组分较高,有机物组分相对较低。龙江-柳江-西江流域水体的无机指标主要由地质和水量所决定,有机指标则主要受人类活动的影响。

2.2 水体主要阴阳离子组成和来源

(1) 主要阴阳离子组成特征

水体主要阴阳离子的含量分布决定了水化学结构与类型。研究流域水体的无机电荷平衡值(NBIC = $|TZ^+ - TZ^-| / TZ^+$, $TZ^- = [Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [HCO_3^-]$, $TZ^+ = [K^+] + [Na^+] + [Mg^{2+}] + [Ca^{2+}]$) 在 10% 左右,水体阴阳离子电荷基本平衡。从时间尺度上看,四月份和十月份流域整体的阳离子当量浓度

总量 TZ^+ 均值分别为 $2.63 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.04 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于世界河流的均值 ($1.25 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$)^[34]. 从空间尺度上看, 中游柳江段四月份和十月份的 TZ^+ 均值分别为 $1.65 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.62 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于上游龙江段 ($3.10 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.47 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$) 和下游西江段 ($2.85 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.59 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$). TDS (以水体中主要离子浓度之和来表示的水的矿化度, $TDS = \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$)^[8] 的时空分布特征与 TZ^- 和 TZ^+ 类似, 龙江段 > 西江段 > 柳江段. 整个研究流域四月份和十月份的 TDS 均值分别为 $204.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $234.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于世界主要大河的均值 ($283 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[12], 也低于 Xu 等^[16] 报道的西江上游南、北盘江的均值 ($267.22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 水体的总硬度 TH (以水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量之和来度量, $\text{TH} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 与 TDS 具有相同的时空分布特征, 四月份和十月份流域整体的 TH 均值分别为 $44.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $46.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

作为灌溉水源时, 水体较低的 TDS 值对农作物的生理过程和产量没有明显影响, 但是当 TDS 值超过与农作物自身特性相关的临界值时, 会产生胁迫作用, 影响农作物的个体发育和生长, 导致产量与品质下降^[35]. 作为饮用水源时, 不同化学组成特征的水可能会对人体的生理功能和机体健康产生不同的作用. 有研究者认为, 健康饮水中每种无机矿物质的丰度曲线应该与人体及地壳中每种矿物质的丰度曲线大体一致^[36]. Martin^[37] 的研究则表明, 饮用水中总硬度的最理想含量应该为 $68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 Ca^{2+} 的浓度计量). 龙江-柳江-西江流域整体为低矿化度水区, 表现为软水, 水质较好^[38]. 流域水体的水化学结构所反映的较好的水质特征可能为研究区域内的农业生产和城市用水提供良好的水质保证.

阴阳离子三角图可以直观地反映水体主要离子的相对含量和分布并依此划分水体的水化学类型^[6]. 水样的 Piper 图 2(a) 表明, 水样的阴离子主要分布在 HCO_3^- 端, 四月份和十月份的 HCO_3^- 含量分别占阴离子总量的 66.68%—97.44% 和 72.92%—88.65% (不包括采样点 27 和 28). 而阳离子则主要分布在 Ca^{2+} 端 (图 2b), 四月份和十月份的 Ca^{2+} 含量分别占阴离子总量的 65.89%—91.74% 和 61.75%—84.98% (不包括采样点 27 和 28). 由于受硫酸法制钛白粉所排放废液的影响, 采样点 27 和 28 的 SO_4^{2-} 含量偏高, 占阴离子百分比最高达 76.21% (四月份, 采样点 27). 除去受污染河段 (采样点 27 和 28), 研究区域阴离子含量顺序为 $[\text{HCO}_3^-] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Cl}^-] > [\text{NO}_3^-]$, 阳离子含量顺序为 $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{Na}^+] > [\text{K}^+]$, 四月份和十月份的水化学类型均为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型.

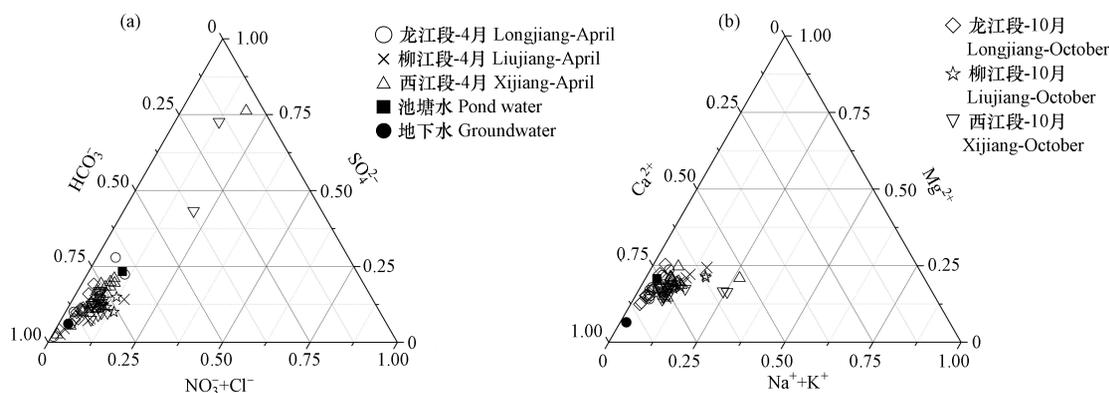


图 2 2015 年 4 月和 10 月龙江-柳江-西江段水样的 (a) 阴离子和 (b) 阳离子三角图

Fig.2 Ternary diagrams of (a) anions and (b) cations for surface water in Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed during April and October, 2015

(2) 主要阴阳离子的来源

不同阴阳离子的来源受到自然和人为活动等多方面的影响. 水样离子之间相关性较好时, 表明离子之间可能具有相同的物质来源或者经历了相同的物理化学反应过程^[17]. Ca^{2+} 与 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 分别在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关 (表 2), 反映了流域内碳酸盐岩的溶解. Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的相关性 ($r=0.946, P<0.01$) 略大于 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 与 HCO_3^- 和 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 的相关性 ($r=0.904, P<0.01$ 和 $r=0.778, P<0.01$), 表明河水中溶解的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 主要来自方解石的溶解, 其次是白云石. 方解石的溶解速度远大于白云石 (在相似条件下, 白云石的初始溶解速率只有方解石的 1/3—1/60), 所以水

体中 Ca^{2+} 含量远大于 Mg^{2+} 的含量^[39-40]. 方解石和白云石的碳酸风化溶解过程如下:

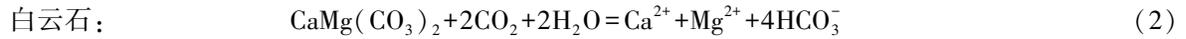
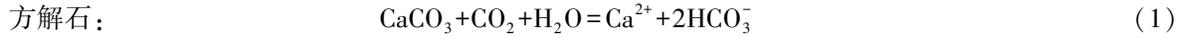


表 2 龙江-柳江-西江流域水样主要离子平均含量的相关性分析

Table 2 Pearson correlation analysis for major ions in Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cl^-	1.000							
NO_3^-	0.306 **	1.000						
SO_4^{2-}	0.532 **	0.445 **	1.000					
HCO_3^-	0.005	0.157	0.140	1.000				
K^+	0.470 **	0.247 *	0.301 *	-0.365 **	1.000			
Na^+	0.541 **	0.179	0.439 **	-0.069	0.569 **	1.000		
Mg^{2+}	0.116	0.185	0.350 **	0.788 **	-0.181	0.277 *	1.000	
Ca^{2+}	0.119	0.256 *	0.337 **	0.946 **	-0.274 *	0.013	0.768 **	1.000

注: ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关. * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关.

Notes: ** Correlation is significant at $P < 0.01$, * Correlation is significant at $P < 0.05$.

研究区域距离海洋较远, 河流的离子含量受海洋输入的影响较小. 除去采样点 I 后, Cl^-/Na^+ 的平均值为 0.75, 小于世界海水的平均比值 ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.16$)^[41], 而且两次采样均在非雨季进行, 因此海盐沉降对该流域河水离子含量的影响很小. 此外, 研究流域没有明显出露的蒸发岩 (NaCl 和 KCl), 所以 Cl^- 的来源可能主要受到人为输入的影响.

从图 3 可以看到, $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 对 Cl^-/Na^+ 的分布规律具有相似的趋势, 另外, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 两两之间分别在 0.01 水平(双侧)上显著相关(表 2), 表明三者可能具有相同的来源, 即 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 主要来自人类活动的排放. 有研究指出, NO_3^- 主要来自人类在农业活动中施用的氮肥, SO_4^{2-} 主要来自工业活动及其所带来的酸沉降^[12]. 龙江流域具有比下游更高的 Cl^-/Na^+ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 值, 代表人类生活区池塘水的采样点 I 具有最高的 Cl^-/Na^+ (4.00) 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ (5.06) 值. 河池市是典型的硫酸型酸雨区^[42], 主要受工业燃煤的影响, 所以酸沉降贡献了一部分 SO_4^{2-} . 同时, 龙江流域分布着宜州、河池等城市, 生活污水对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 的贡献不可忽视. 另一方面, 龙江段四月份和十月份的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 均值分别为 2.25 和 2.24, 与代表地下水的采样点 II 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 值 (2.69) 接近, 且远大于柳江段和西江段的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 均值. 两次采样时间均处于非雨季, 地表水化学组成易受地下水的影响^[4]. 这表明, 典型喀斯特地区, 地下水对 SO_4^{2-} 的贡献也是必须考虑的.

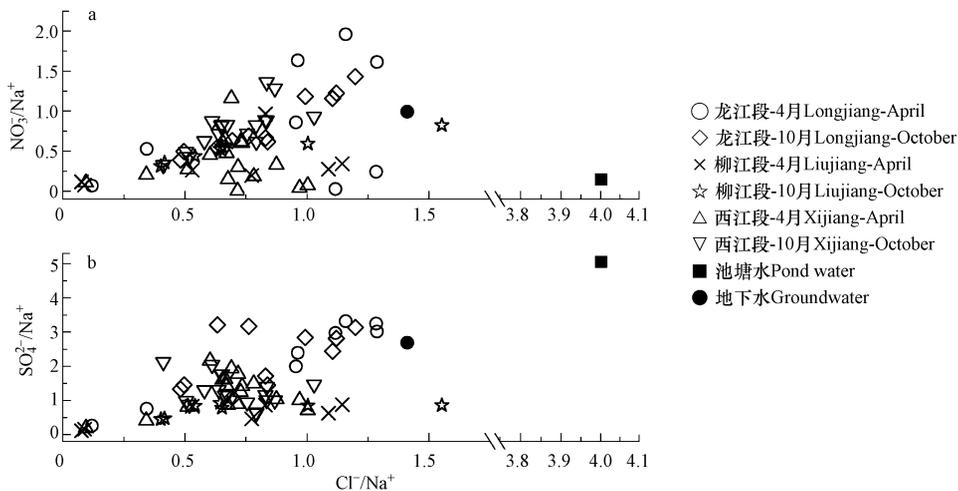


图 3 龙江-柳江-西江流域水样 (a) $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 、(b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 和 Cl^-/Na^+ 的摩尔浓度比值关系图

Fig. 3 Variations of (a) $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ and (b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ with Cl^-/Na^+ molar ratios of surface water in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

研究区域水样的 $[K^+ + Na^+] / [Cl^-]$ 比值都大于 1, 均值为 2.55, 说明蒸发岩不是 K^+ 和 Na^+ 的来源^[43]. 在 1.1 节中介绍过, 西江段分布有大量硅酸盐成分的岩浆岩层, 柳江段离子浓度特征受到上游非碳酸盐岩层河流融江的影响^[27], 因此, 水样中的 K^+ 和 Na^+ 可能来自于钾、钠硅酸盐岩的风化^[39]. 相应地, 西江段和柳江段的 K^+ 和 Na^+ 的浓度也比龙江段更高(表 1). 同时, K^+ 和 Na^+ 均与 Cl^- 在 0.01 水平(双侧)上显著相关(表 2), 表明三者具有相同的来源. 所以, 水体中的 Na^+ 、 K^+ 除了岩石风化来源之外, 还有部分人为源, 例如工业、生活废水的排放和农业化肥的施用.

2.3 水化学的岩石风化控制

(1) 水化学组成的岩石端元控制分析

河流的水化学类型由主要阴阳离子的含量分布所决定, 而阴阳离子的含量分布则由各种溶质输入端元所控制. 因此, 溶质输入端元决定了河流的水化学组成. Gibbs 的自然水体水质起源模型可以有效揭示流域水化学组成的主要控制过程^[7]. 该模型通过 TDS 与 $Na^+ / (Na^+ + Ca^{2+})$ 及 $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ 的关系图, 将控制水化学组成的过程分为海水、蒸发结晶、岩石风化和大气降水 4 种类型(图 4). 全球主要河流、湖泊及海洋水体的离子组分比值几乎都落在图中的虚线范围内. 除了四月份的采样点 27 外, 所有水样的 $Na^+ / (Na^+ + Ca^{2+})$ 值均小于 0.3, $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ 值均小于 0.25, 所有的比值均落在岩石风化控制区间, 说明龙江-柳江-西江流域的水化学组成主要受到岩石风化作用的控制. 这与我国南方的长江、乌江、南北盘江等河流的报道相一致^[9, 11-12, 16], 而与黄河、塔里木河、岱海流域等西北干旱地区河流略有不同, 这些河流一定程度上受蒸发-结晶作用的控制^[10, 44-45]. 如上文所述, 四月份采样点 27 受到较为严重的酸性废液污染, pH 值仅为 3.81, 原始水化学组成结构被打破, 所以 $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ 比值落在了虚线外.

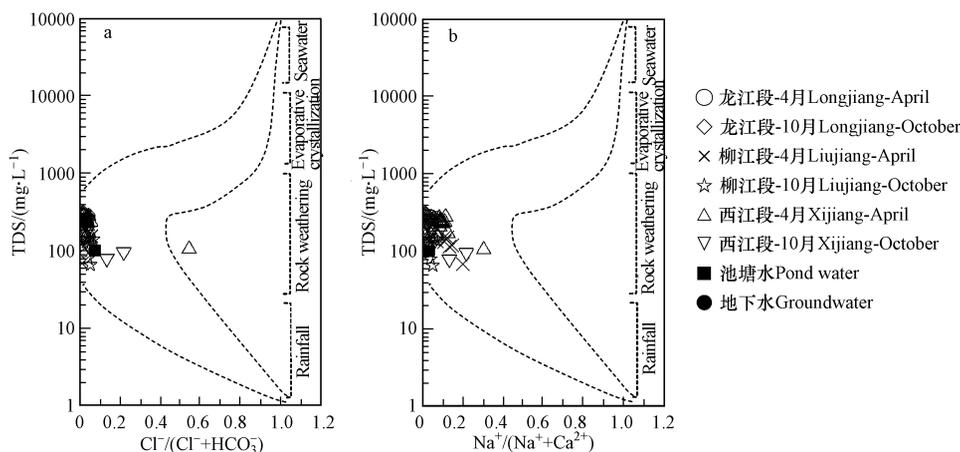


图 4 龙江-柳江-西江流域水样的水化学(a)阴离子和(b)阳离子 Gibbs 图

Fig.4 Gibbs charts for (a) anions and (b) cations of river water in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

HCO_3^- / Na^+ 和 Mg^{2+} / Na^+ 分别与 Ca^{2+} / Na^+ 的比值在岩性端元图中的位置可以进一步判断流域不同的岩石风化类型^[8]. 龙江流域的样品点(包括采样点 I 和 II)几乎全部落在碳酸盐岩端元(图 5), 说明龙江流域主要受到碳酸盐岩风化作用的控制. 柳江段和西江段的样品点落在碳酸盐岩端元和硅酸盐岩端元之间, 而且柳江段的样品点相对而言距离硅酸盐端元更近一些, 但是整体还是靠近碳酸盐岩端元一侧, 表明控制柳江-西江流域岩石风化作用的主要是碳酸盐岩端元, 其次是硅酸盐岩端元. 这也是上文提到的受硅酸盐岩风化影响的 K^+ 和 Na^+ 在柳江段和西江段浓度分布较高的原因. 除了受污染的采样点 27 和 28 之外, 所有样品点均远离蒸发岩端元, 说明龙江-柳江-西江流域的蒸发盐岩(石岩和石膏)风化作用很小.

在 1.1 节中论述过, 龙江段为典型的碳酸盐岩地层, 溶蚀过程强烈, 柳江段为弱碳酸盐岩地层, 水化学特征受上游非碳酸盐岩地层河流融江输水的影响较大, 西江段为非碳酸盐岩地层, 但是受到上游典型碳酸盐岩喀斯特地区河流南北盘江和红水河输水的影响较大. 不同的下伏岩层特征决定了不同江段岩石端元控制作用的强弱, 所以, 3 个江段受碳酸盐岩风化控制作用的强弱顺序为: 龙江段 > 西江段 > 柳江

段. 结合离子来源分析可知, 碳酸盐岩端元通过输入优势阴阳离子 (HCO_3^- 和 Ca^{2+}) 来实现对龙江-柳江-西江流域水化学的结构和类型的控制. 正因为如此, 龙江-柳江-西江流域的 EC 值、 TZ^- 值、 TZ^+ 值、TDS 值和 TH 值在空间分布上均表现为龙江段 > 西江段 > 柳江段.

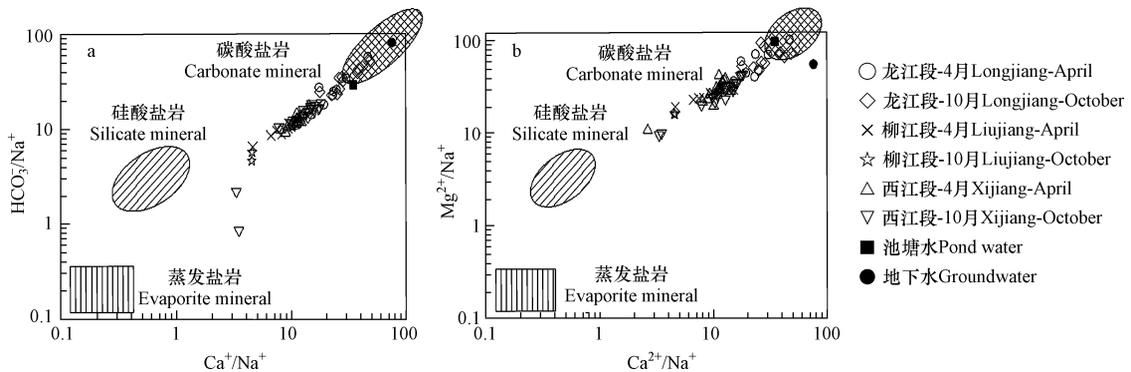


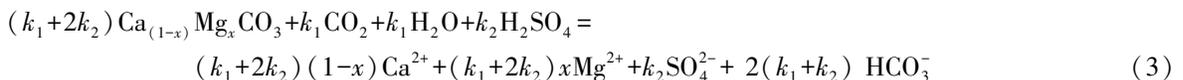
图 5 龙江-柳江-西江流域水样 (a) $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 之间的关系图, (b) $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 之间的关系图

Fig. 5 (a) $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ and (b) $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ ratios of river water in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

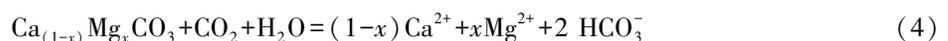
(2) 碳酸和硫酸共同参与碳酸盐岩的风化

弱酸是岩石发生风化溶解作用的重要侵蚀介质. 研究表明, 除了大气 CO_2 溶于水形成碳酸风化岩石外, 硫酸也广泛参与了流域岩石的风化溶蚀作用. Anderson 等^[46]对冰川环境河水的研究发现, 硫酸溶解的碳酸盐岩占碳酸盐岩溶解总量的 22%. Li 等^[47]对我国雅砻江流域岩石化学风化的研究表明, 约 13% 的溶解性无机碳来自于硫酸参与的碳酸盐岩风化作用. 刘丛强等^[48]对贵州喀斯特地区乌江流域丰水期岩石风化的研究表明, 有 53% 的碳酸盐岩风化是由硫酸侵蚀造成的.

假设 k_1 (mol) HCO_3^- 和 k_2 (mol) H_2SO_4 共同参与了碳酸盐岩的风化溶解作用, 该过程可以用下列方程来描述^[45]:

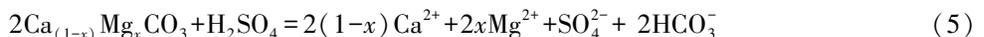


只考虑碳酸参与碳酸盐岩风化时, $k_2 = 0$, 式(3)变为:



此时, 产物 HCO_3^- 中的碳一半来自大气中的 CO_2 , 一半来自碳酸盐岩 ($\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$), 即 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-] = 1:1$ (图 6).

只考虑硫酸参与碳酸盐岩风化时, $k_1 = 0$, 式(3)变为:



此时, 产物 HCO_3^- 中的碳全部来自碳酸盐岩 ($\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$), 即 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-] = 2:1$, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 1:1$ (图 6).

碳酸和硫酸共同参与碳酸盐岩的风化, 如式(3)所示, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-] = (k_1 + 2k_2):(k_1 + k_2)$, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = k_2:(k_1 + k_2)$. 当碳酸和硫酸以等物质的量参与碳酸盐岩的风化时, 即 $k_1:k_2 = 1:1$ 时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-] = 3:2$, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 1:2$ (图 6).

已经证明, 龙江-柳江-西江流域的水化学组成主要受到碳酸盐岩风化作用的控制, 硅酸盐岩风化作用的贡献很小. 所以, 可以不考虑 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的硅酸盐岩来源^[45]. 当流域中的 HCO_3^- 全部来自方解石和白云石等碳酸盐岩的碳酸风化溶解时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的离子当量浓度比值应该为 1:1^[49], 即式(4)的过程. 研究区域水样的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值绝大部分落在 1:1 等值线上方 (图 6 和图 7), 表明流域内大部分点的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相对 HCO_3^- 有富余. 另一方面, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/([\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}])$ 的比值范围为 0.80—1.15, 均值为 0.97, 表明 SO_4^{2-} 平衡了多余的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$.

龙江-柳江-西江流域没有明显的蒸发盐岩 (石膏) 风蚀作用 (图 4 和图 5), 而且所有的样品点均远

离石膏溶解线(图7)^[43,49],所以可以确定 SO_4^{2-} 并不是来源于石膏等蒸发盐岩的风化溶解作用.因此, SO_4^{2-} 是硫酸参与碳酸盐岩风化过程的产物.研究区域的样品点分布在 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]=1:1$ 与 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]=3:2$ 之间,表明碳酸和硫酸共同参与了碳酸盐岩的风化,但是碳酸占主导地位.

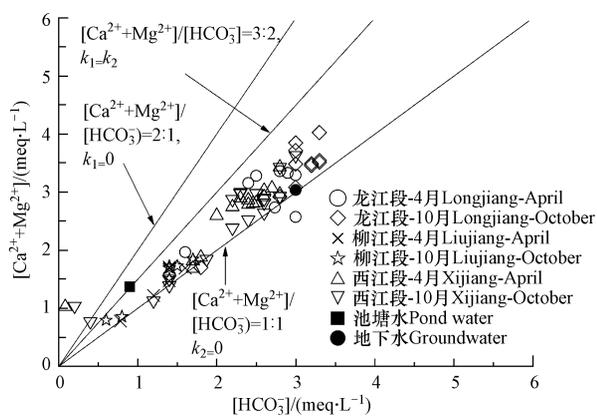


图6 龙江-柳江-西江流域水样 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 离子当量浓度关系图

Fig.6 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ vs. $[\text{HCO}_3^-]$ of surface water in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

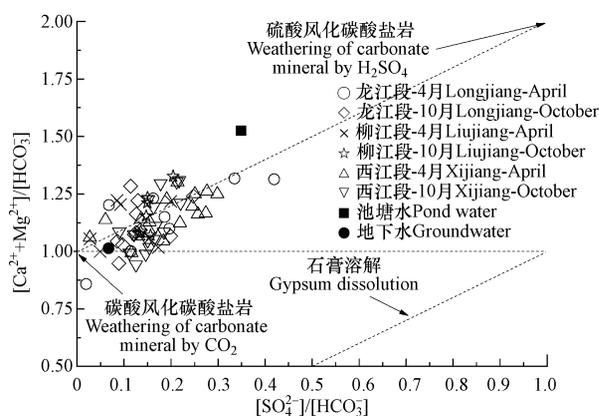


图7 龙江-柳江-西江流域水样 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 离子当量浓度比值关系图

Fig.7 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ vs. $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ ratios of surface water in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed

3 结论 (Conclusion)

(1) 龙江-柳江-西江流域的正常河段水体呈弱碱性, EC 均值略受季节影响, DOC 均值保持稳定; EC、TZ⁻、TZ⁺、TDS 和 TH 的均值空间分布都表现为龙江段>西江段>柳江段, 流域整体表现为低矿化度软水, 水质较好, 优势阴阳离子分别为 HCO_3^- 和 Ca^{2+} , 流域的水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型.

(2) 构成水体的主要离子中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 来自于碳酸盐岩的溶解; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 来自于酸沉降和城镇生活污水等人类活动的排放, SO_4^{2-} 还受到地下水的影响; K^+ 和 Na^+ 来自于硅酸盐岩的风化和人类活动的输入.

(3) 龙江-柳江-西江流域作为典型的喀斯特地区, 水化学组成主要由岩石风化作用所控制, 以碳酸盐岩端元贡献为主, 不同的下伏岩层分布决定了相应江段控制作用的强弱, 从而决定了流域水化学组成的空间差异性.

参考文献 (References)

- [1] PATRICK L B, WILLIAM A A. Water chemistry: Fifty years of change and progress[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46(11): 5650-5657.
- [2] GROSOIS C, NEGREL P, GRIMAUD D, et al. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire River basin: Natural and anthropogenic inputs[J]. Aquatic Geochemistry, 2001, 7(2), 81-105.
- [3] RE V, SACCHI E, MAS-PLA J, et al. Identifying the effects of human pressure on groundwater quality to support water management strategies in coastal regions: A multi-tracer and statistical approach (Bou-Areg region, Morocco)[J]. Science of the Total Environment, 2014, 500-501(9): 211-223.
- [4] HUANG G X, SUN J C, ZHANG Y, et al. Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 463-464(6): 209-221.
- [5] LIAO J B, WEN Z W, WEI C H, et al. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 124(11): 460-469.
- [6] PIPER A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis[M]. American Geophysical Union Transactions, 1953. 21-22.
- [7] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170(11): 1088-1090.
- [8] GAILLARDET J, DUPRE B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large

- rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1/4): 3-30.
- [9] 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.
CHEN J S, WANG F Y, XIA X H. Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 74-85 (in Chinese).
- [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.
CHEN J S, WANG F Y, HE D W. Geochemistry of water quality of the Yellow River basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 58-73 (in Chinese).
- [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.
CHEN J S, HE D W. Chemical characteristics and genesis of major ions in the Pearl River basin[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1999, 35(6): 61-68 (in Chinese).
- [12] HAN G L, LIU C. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution; A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1-2): 1-21.
- [13] HAN G, TANG Y, XU Z. Fluvial geochemistry of rivers draining karst terrain in Southwest China[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 2010, 38(1-2): 65-75.
- [14] 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 G L, LIU C Q. Hydro-geochemistry 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).
- [15] HE J, HUANG A P, XU L D. Spatial heterogeneity and transboundary pollution: A contingent valuation (CV) study on the Xijiang River drainage basin in south China[J]. 2015, 36(9): 101-130.
- [16] XU Z, LIU C. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China [J]. *Chemical Geology*, 2007, 239(1-2): 83-95.
- [17] 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): 1-8.
WU Q X, HAN G L, LI F S, 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): 1-8 (in Chinese).
- [18] YU S, DU W, SUN P, et al. Study on the hydrochemistry character and carbon sink in the middle and upper reaches of the Xijiang River basin, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(2): 997-1005.
- [19] 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 等. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程[J]. *环境科学*, 2014, 35(6): 2099-2107.
TANG W K, TAO Z, GAO Q Z, et al. Biogeochemical processes of the major ions and dissolved inorganic carbon in the Guijiang River[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(6): 2099-2107 (in Chinese).
- [20] SUN H, HAN J, 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.
- [21] 王凯. 流域经济带产业聚集研究[D]. 武汉: 武汉大学学位论文, 2012.
WANG K. Research on Industrial Aggregation of Valley Economic Belt[D]. Wuhan: Wuhan University, 2012 (in Chinese).
- [22] 丁宁. 西江流域的经济收敛与协调发展研究[D]. 广州: 暨南大学学位论文, 2011.
WANG N. Researches on the Economic Convergence and Coordinated Development in Xijiang Valley[D]. Guangzhou: Jinan University, 2011 (in Chinese).
- [23] 汪丽娜, 陈晓宏, 李粤安, 等. 西江流域径流演变规律研究[J]. *水文*, 2009, 29(4): 22-25.
WANG L N, CHEN X H, LI Y A, et al. Rules of runoff variation of Xijiang River Basin[J]. *Journal of China Hydrology*, 2009, 29(4): 22-25 (in Chinese).
- [24] 李昌静, 李粹中, 张汝惠, 等. 广西水文地质分区[J]. *地质科学*, 1958, 2(1): 22-25.
LI C J, LI C Z, ZHANG R H, et al. Hydrogeologic subdivision of Guangxi Zhuang autonomous region[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1958, 2(1): 22-25 (in Chinese).
- [25] 谭明. 中国西江流域喀斯特景观趋异与晚新生代流域环境变迁[J]. *中国岩溶*, 1993, 12(2): 10-17.
TAN M. Divergence of karst landscape in Xijiang catchment and environmental change of the region in late cenozoic[J]. *Carsologica Sinica*, 1993, 12(2): 10-17 (in Chinese).
- [26] 《广西通志·水利志》编辑室. 广西通志·水利志[M]. 南宁: 广西人民出版社, 1998.
Guangxi Local Record · Water Conservation editorial committee. Guangxi Local Record · Water Conservation[M]. Nanning: Guangxi People's Press, 1998. (in Chinese).
- [27] 原雅琼, 何师意, 于爽, 等. 柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析[J]. *环境科学*, 2015, 36(7): 2437-2445.
YUAN Y Q, HE S Y, YU S, et al. Hydrochemical characteristics and the dissolved inorganic carbon flux in Liuzhou section of Liuzhou basin[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(7): 2437-2445 (in Chinese).
- [28] 赵学敏, 马千里, 姚玲爱, 等. 龙江河水体中氮磷水质风险评价[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 233-238.
ZHAO X M, MA Q L, YAO A L, et al. Water quality risk assessment based on nitrogen and phosphorus in Longjiang River[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(S1): 233-238 (in Chinese).
- [29] 魏秀国. 珠江流域河流碳通量与流域侵蚀研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所)学位论文, 2003.

- WEI X G. Study on riverine carbon flux and erosion of Zhujiang (Pearl) River drainage basin[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2003 (in Chinese).
- [30] 袁永钦, 匡科, 沈军. 广州市西江引水工程水质预警系统研究与实践[J]. 中国给水排水, 2011, 27(6): 1-5.
YUAN Y Q, KUANG K, SHEN J. Research and application of early-warning system for source water quality of Xijiang river water diversion project[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(6): 1-5 (in Chinese).
- [31] 高梦雅, 陈伟, 潘毅. 广西钛白粉行业污染防治探讨[J]. 化工管理, 2014, 7(20): 272.
GAO M Y, CHEN W, PAN Y. Titanium dioxide industry pollution prevention in Guangxi[J]. Chemical Enterprise Management, 2014, 7(20): 272 (in Chinese).
- [32] 邓捷. 钛白粉硫酸法与氯化法清洁生产比较[J]. 中国涂料, 2011, 10(12): 14-16.
DENG J. Comparison between sulfuric acid method and the chlorination of cleaner production on titanium dioxide[J]. China Paint, 2011, 10(12): 14-16 (in Chinese).
- [33] LUDWIG W, PROBST J L, KEMPE S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1996, 10(1): 23-41.
- [34] MRYBECK M. Pathways of major elements from land to ocean through rivers//Martin J M, Burton J D, Eisma D (Eds.). River inputs to ocean systems [M]. New York: United Nations Press, 1981: 18-30.
- [35] MASS E V, HOFFMAN G J. Crop salt tolerance: evaluation of existing data[J]. Journal of irrigation and drainage, 1977, 12(1): 187-198.
- [36] 李福志, 张晓健, 王占生. 健康饮水的水质指标体系探讨[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(5): 407-408.
LI F Z, ZHANG X J, WANG Z S. Discussion of quality indexes for healthy water[J]. Journal of Environment and Healthy, 2002, 19(5): 407-408 (in Chinese).
- [37] MARTIN F. Healthy Water for a Longer Life[M]. Portsmouth: Healthy Water Research, 1986: 1-12.
- [38] LIU C M, LIU X Y. Healthy river and its indication, criteria and stands[J]. Journal of Geographical Sciences, 2009, 19(8): 3-11.
- [39] 吕婕梅, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1565-1572.
LV J M, AN Y L, WU Q X, et al. Hydrochemical characteristics and sources of Qingshuijiang River basin at wet season in Guizhou Province[J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1565-1572 (in Chinese).
- [40] 刘再华, DREYBRODT W, 李华举. 灰岩和白云岩溶解速率控制机理的比较[J]. 地球科学, 2006, 31(3): 411-416.
LIU Z H, DREYBRODT W, LI H J. Comparison of dissolution rate determining mechanisms between limestone and dolomite[J]. Earth Science, 2006, 31(3): 411-416 (in Chinese).
- [41] 王鹏, 尚英男, 沈立成, 等. 青藏高原淡水湖泊水化学组成特征及其演化[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 874-881.
WANG P, SHANG Y N, SHEN L C, et al. Characteristics and evolution of hydrochemical compositions of freshwater lake in Tibetan Plateau[J]. Environmental Science, 2013, 34(3): 874-881 (in Chinese).
- [42] 于爽, 何师意, 杨慧, 等. 酸雨对广西典型碳酸盐岩地区碳源效应研究[J]. 地球与环境, 2012, 40(1): 44-49.
YU S, HE S Y, YANG H, et al. Research on carbon source effect of acid rain in typical carbonate rock area[J]. Earth and Environment, 2012, 40(1): 44-49 (in Chinese).
- [43] 罗进, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 赤水河中下游冬季河水化学空间分布特征分析[J]. 地球与环境, 2014, 42(3): 297-305.
LUO J, AN Y L, WU Q X, et al. Spatial distribution of surface water chemical components in the middle and lower reaches of the Chishui River basin[J]. 2014, 42(3): 297-305 (in Chinese).
- [44] 赵品. 塔里木河流域水化学时空特征与演化机制研究[D]. 石家庄: 河北科技大学学位论文, 2014.
ZHAO P. Study on temporal and spatial characteristics and evolution mechanism of hydrochemistry in Tarim River Basin[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).
- [45] 张飞. 青海湖和岱海流域水化学特征及现代化学风化作用[D]. 南京: 南京农业大学学位论文, 2009.
ZHANG F. Hydrochemical characteristics and chemical weathering of Lake Qinghai and Lake Dai Basin[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009 (in Chinese).
- [46] ANDERSON S P, DREVER J I, FROST C D, et al. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(7): 1173-1189.
- [47] LI S L, CHETALAT 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(1): 74-84.
- [48] 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.
LIU C Q, JIANG Y K, TAO F X, et al. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China [J]. Geochimica, 2008, 37(4): 404-414 (in Chinese).
- [49] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3220-3229.
HUANG Q B, QIN X Q, LIU P Y, et al. Influence of sulfuric acid to karst hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the upper and middle reaches of the Wujiang River [J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3220-3229 (in Chinese).