

我国河水主要离子组成与区域自然条件的关系

张利田¹, 陈静生²

(1. 中山大学城市与资源规划系, 广东 广州, 510275; 2. 北京大学城市与环境学系, 北京, 100871)

摘要:对我国四大水系-长江、黄河、松花江和珠江 50 年代末至 80 年代中期河水中主要离子含量与流域降水量、区域地质岩性等自然条件进行了统计研究。研究表明:区域地质岩性对河水离子含量和组成有显著影响;河水离子总量与相应区域的降水量存在显著负相关关系。

关键词:河水主要离子化学;河水离子总量;中国主要水系

中图分类号: X143 **文献标识码:** A

不少学者对河水主要离子含量与流域的气候条件和区域地质岩性的关系进行过研究。乐家祥、王德春等认为,气候条件是控制大尺度范围水质指标分布趋势的因子,而地质条件是引起水质指标分布局部差异的因子^[1,2]。Meybeck(1981)曾对影响河水化学组成的各种因素加以总结,认为其中的地质——化学因素起着决定性作用,而地形、气候(气温、湿度、雨量)和生物(如植被覆盖度和面积)的影响还不及总和的 10%^[3]。张群英、林峰等(1985)通过对福建、广东和广西部分河水进行采样分析指出, Meybeck 的观点大体上适合于他们所观察的情况^[3]。张立成和董文江(1990)在讨论我国东部河水的化学地理特征时亦指出,非地带性因素,主要是地质环境条件是形成我国东部河水地球化学特征的主导因素,而降水量起到了助长和削弱作用^[4]。在本研究中,作者选取我国有代表性的 4 个水系——长江、黄河、松花江和珠江水系,进一步对河水水质数据与区域降水量、地质岩性间的统计关系进行了讨论。

1 数据的收集与预处理

选用我国水利部《水文年鉴》上所载长江、黄河、松花江和珠江水系近 400 个监测站自 50 年代末至 80 年代中期的水化学数据。各采样点的采样频度为 6~24 次/年(1966~1976 年间,除少数站点外,

多数站点的监测频度降低,个别站点甚至中断监测)。对各年的监测数据,仅取各月份月中或靠近月中的主要离子含量数据输入微机。数据录入后,首先用 Grubbs 检验法进行异常值剔除,然后用 Lilliefors 方法对各站点的对年数据序列进行正态分布检验。Lilliefors 检验结果表明,各站点的河水离子总量数据服从正态分布。故采用各站点离子总量多年算术均值代表各站点的离子含量水平。上述异常值检验和正态分布检验均利用 SPSS 统计软件进行。

2 对河流主要离子来源和成因的 Gibbs 图分析

Gibbs 图是一种半对数坐标图解,其纵坐标为对数坐标,代表河水中溶解性固体总量;横坐标为普通坐标,代表河水中阳离子的比值 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或阴离子的比值 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 。借助该图解,可直观地比较各类河水的化学组成、形成原因及彼此间的相互关系^[5]。在 Gibbs 图中,一些低矿化度的河水(离子总量为 10 mg/L 左右)具有较高的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值(接近于 1),代表此种河水的点比值或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值(小于 0.5),代表此种河水的点分布在图的中部左侧;溶解性固体含量最高的河流(如干旱区的河流)又具有较高的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$

收稿日期:1999-05-25; 修订日期:1999-10-8

基金项目:广东省自然科学基金项目(994112)资助。

作者简介:张利田(1963-),男,讲师,1998 年获北京大学理学博士学位,主要从事环境地球化学遥感与 GIS 的研究与教学工作。E-mail: ee45@zsu.edu.cn

比值或 $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值(接近于 1),代表此种河水的点分布在图的右上角。一般认为,上述第一种情形反映了该区域大气降水的性质;第二种情形反映了岩石组分对河水的影响;第三种情形反映了干旱地区蒸发浓缩作用对河水的影响^[5]。

对长江、黄河、松花江及珠江水系支流河水数据分别作 Gibbs 图(图 1),发现长江水系河水水化学组成主要受岩石溶解作用的影响,仅鄱阳湖水系各支流及长江中下游部分小支流站点表现出既受大气降水成分影响又受岩石溶解作用影响的过渡性质;黄河水系大部分支流河水水化学组成主要受岩石溶解作用的影响,少部分支流(位于兰州与石咀山间的祖厉河、清水河、苦水河、都思兔河等)河水水化学组成受蒸发浓缩作用的影响;松花江水系各支流河水的水化学组成亦主要受岩石溶解作用的影响,仅少数支流(如嫩江下游支流洮儿河、霍林河和第二松花江下游支流伊通河)受到蒸发浓缩的影响,另有一部分

支流受大气降水性质的影响(嫩江大兴安岭北部支流、第二松花江上游支流、拉林河上游支流和牡丹江各支流的站点);珠江水系大部分支流(主要是西江支流)河水水化学组成主要受岩石溶解作用的影响,少部分支流(西江下游部分支流、北江各支流和东江)表现出既受大气降水成分影响又受岩石溶解作用影响的过渡性质。上述 4 个水系河水的 Gibbs 图与各水系的气候和岩性条件相吻合。

3 对河水离子总量与区域气候条件的相关分析

大气降水是可溶物质含量最低的水体之一。故当河流有较多的降水补给时,因降水的稀释作用,(图 2)显示,河水离子总量与相应的区域降水量存在负相关关系。需要指出的是,黄河水系中离子总量较高的点较为分散,这是由于该水系河水离子总量较高的站点主要分布在上游的甘肃、宁夏和内蒙

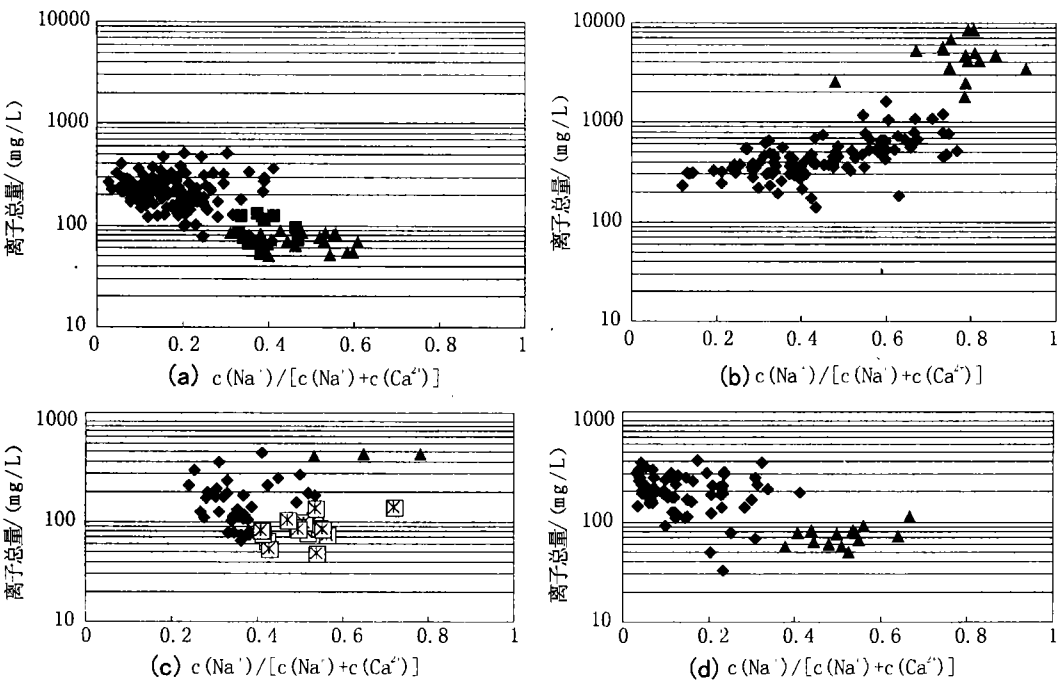


图 1 长江、黄河、松花江及珠江水系河水 Gibbs 图
(a) 长江水系, ▲代表鄱阳湖水系, ■代表长江下游各小支流和武汉至九江段北侧若干支流;
(b) 黄河水系, ▲代表黄河上游祖厉河、清水河、苦水河、都思兔河等; (c) 松花江水系, ▲代表洮儿河、霍林河及第二松花江下游支流伊通河, * 代表嫩江大兴安岭北部支流、二松上游支流、拉林河上游支流和牡丹江各支流; (d) ▲代表东江及北江支流绥江、柳江上游及西江浔江段部分小支流。

Fig.1 The Gibbs graph of river water of the Yangtze River, the Yellow River, the Songhua River and the Preal River

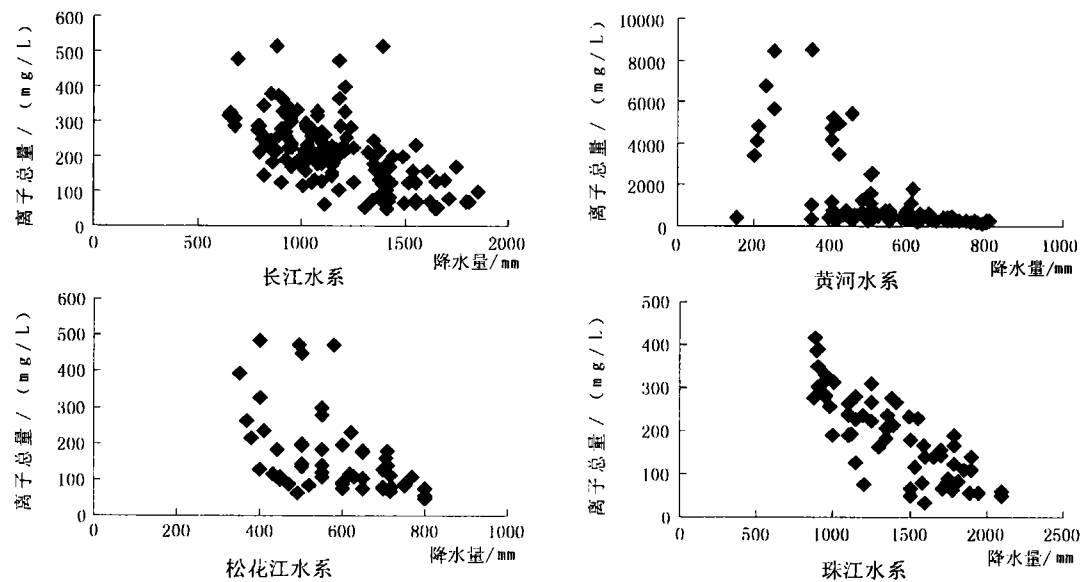


图 2 各水系河水离子总量与区域降水量的关系

Fig.2 The relationship between the total ion contents of river water and precipitation

古等省(区)境内,这里既分布着富含易溶解盐类的第三系红层^[6],也存在较强蒸发作用^[7]。对各水系水质数据、降水数据及其对数变换值进行的 Lilliefors 正态性检验表明,大部分数据不服从正态分布,亦不服从对数正态分布。故采用非参数方法对上述相关性进行显著性检验(采用单侧检验,取显著性水平 $\alpha=0.01$)。计算出的 Spearman 秩相关系数表明(表 1),在 $\alpha=0.01$ 下,各站点河水离子总量与区域降水量间存在显著的负相关。会使河水的离子含量偏低。这一点已为许多研究者论述^[1,2]。但迄今为止,尚未有学者对河水离子总量与区域降水量间的统计关系进行过深入讨论。为此,本文将区域降水量作为指标,讨论其对河水离子总量的影响。已绘制的各水系河水离子总量—区域降水量散点图

表 1 各水系离子总量与降水量的 Spearman 秩相关系数

Table 1 The Spearman's coefficients of rank correlation between the total ion contents and the regional precipitation

水系	样本量	Spearman 秩相关系数
长江	124	-0.5899*
黄河	103	-0.6610*
松花江	56	-0.5219*
珠江	64	-0.7816*

* 所有数据在 $\alpha=0.01$ 下显著

4 区域岩性对河流水化学特征的影响

不同类型的岩石对河水溶质成分的影响有较大

的差别。对于岩石类型与陆地水溶质成分间的关系,某些学者曾进行过简单的相关研究。如 Miller (1961)在研究了美国新墨西哥州某山区各种均一岩性区域河水成分后发现,花岗岩地区的河水为软的重碳酸岩钙质水或重碳酸岩钠—钙质水;砂岩地区为中等硬度的重碳酸岩钙质水^[6]。

本文拟采用方差分析来讨论不同岩石类型对我国河水离子总量的影响。方差分析的主要用途是研究外界因素或试验条件对观测结果影响的显著性^[9]。本文以区域岩性为因子变量对河水离子总量进行分组。首先对各组中离子总量数值进行正态性检验(采用 Lilliefors 检验方法,取显著性水平 $\alpha=0.01$)和方差齐性检验(采用 Levene 检验方法,取显著性水平 $\alpha=0.01$),对不满足正态假定和方差齐性假定的数据,对其进行对数变换或幂变换,使其尽可能满足正态假定和方差齐性假定。若原始数据或经变换后的数据满足正态假定和方差齐性假定,则进行单因子方差分析(取显著性水平 $\alpha=0.01$),并在检验结果显著时采用近似 SNK 方法进行方差分析的补充分析(取显著性水平 $\alpha=0.01$);若原始数据经变换后仍不满足正态假定和方差齐性假定,则不进行方差分析,而改用非参数方法(Kruskal - Wallis 方法)进行均值比较(取显著性水平 $\alpha=0.01$)。以上检验和计算均利用统计软件 SPSS 进行。

对各水系河水离子总量的方差分析(按岩性分

组)表明,区域岩性对河水离子总量有显著影响。各水系的河水离子总量数据分组方案见表 2。为满足正态分布假定和方差齐性假定,长江、珠江水系用对数变换数据($x' = \ln x$);黄河、松花江水系用幂变换数据(黄河为 $x' = x^{-0.5}$,松花江为 $x' = x^{-1}$)。各水系的方差分析及其补充分析结果见表 3 与表 4。

表 2 各水系河水离子总量按岩性分组方案

长江水系				黄河水系				松花江水系				珠江水系			
组号	岩 性	样本量		组号	岩 性	样本量		组号	岩 性	样本量		组号	岩 性	样本量	
1	花岗岩	9		1	花岗岩	12		1	花岗岩、变质岩	15		1	花岗岩	7	
2	变质岩	12		2	变质岩	16		2	玄武岩	8		2	变质岩	8	
3	碎屑岩	57		3	碎屑岩	30		3	碎屑岩、花岗岩	7		3	碎屑岩	5	
4	白垩系和第三系陆相碎屑岩	22		4	白垩系和第三系陆相碎屑岩	24		4	碎屑岩	13		4	第三系海相沉积岩	29	
5	碳酸盐岩	39		5	第四系沉积物	21		5	第四系沉积物	13		5	碳酸盐岩	42	
6	第四系沉积物	11													

表 3 各水系河水离子总量方差分析结果(按岩性分组)

Table 3 The analysis of variance of the total ion contents of some major river system of China (dividing groups by lithology)				
统计值	长江	黄河	松花江	珠江
自由度(组内)	5	4	4	4
自由度(组间)	142	98	51	86
平方和(组内)	12.9104	0.0190	0.0008	20.1556
平方和(组间)	25.6646	0.0078	0.0002	9.6323
均方(组内)	2.5821	0.0048	0.0002	5.0398
均方(组间)	0.1807	0.0001	0.0000	0.1120
F 检验值	14.2864	59.9649	47.2728	44.9865
相伴概率	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

注:长江、珠江水系用对数变换值,黄河、松花江水系用幂变换值,所有检验值在 $\alpha = 0.01$ 下显著

方差分析结果显示,在长江水系,不同岩性区河水离子总量的对数变换值有显著差异。其中花岗岩和变质岩地区的河水离子总量对数变换值明显低于其它岩性区,而花岗岩地区与变质岩地区间无显著差异,碎屑岩地区、白垩系和第三系陆相沉积岩地区、碳酸盐岩地区和第四系沉积物地区(这 4 种岩性均属于沉积岩)间亦无显著差异。

在黄河水系,不同岩性区河水离子总量的幂变换值有显著差异。其中白垩系和第三系陆相沉积岩地区明显低于其它四种岩性区(对于原始数据而言,前者的河水离子总量明显高于后者);花岗岩和变质岩地区的河水离子总量幂变换值则明显高于其它三

表 4 各主要水系河水离子总量多重比较(按岩性分组,用近似 SNK 法)

Table 4 The multiple comparisons of the total ion contents of Yangtze River, the Yellow River, the Songhua River and the Preal River system(dividing groups by lithology, approximate S-N-K method)

组号	长江水系						黄河水系					松花江水系					珠江水系				
	均值						均值					均值					均值				
1	4.5794						0.0587		*	*	*	0.0138		*	*	*	0.0215				
2	4.3601						0.0589		*	*	*	0.0108		*	*	*	0.0447				
3	5.3347	*	*				0.0489		*			0.0082		*	*		0.0489	*	*		
4	5.3784	*	*				0.0215					0.0059		*			0.0589	*	*	*	*
5	5.3786	*	*				0.0447		*			0.0042					0.0587	*	*	*	
6	5.1664	*	*																		

注:长江水系和珠江水系用对数变换值,黄河水系和松花江水系用经幂变换值,*号表示检验值在 $\alpha = 0.01$ 下显著

种岩性区(碎屑岩地区、白垩系和第三系陆相沉积岩地区、第四系沉积物地区);而花岗岩地区与变质岩地区间、碎屑岩地区与第四系沉积物地区间无显著差异。可见,在黄河水系,就河水离子总量原始数据

而言,白垩系和第三系陆相沉积岩地区最高,碎屑岩地区和第四系沉积物地区居中,花岗岩地区和变质岩地区最低。与长江水系相同的是,黄河水系河水离子总量亦表现出沉积岩地区明显高于花岗岩和变

质岩地区的总体特征,而与长江水系不同的是,白垩系和第三系陆相沉积岩地区明显高于其它沉积岩地区。在黄河水系,白垩系和第三系陆相沉积岩主要分布在黄河上游,泾河、渭河和洛河上游,富含石膏等易溶盐矿物^[6],加上这里又是全流域较干旱的地区,故河水离子总量相对较高。

在珠江水系,河水离子总量的对数变换值花岗岩和变质岩地区显著低于沉积岩地区;而在所涉及的3种沉积岩地区间,河水离子总量的对数变换值亦有显著差异,其中三叠系海相沉积岩地区最高,碳酸岩盐地区居中,其它碎屑岩地区最低。这一结果与长江、黄河水系基本一致。这里将三叠系海相沉积岩(主要为早、中三叠统)单独划出来进行讨论,其主要原因是,该岩性的分布面积占整个珠江流域较大的比重。三叠系地层在珠江流域主要分布在红水河流域和左、右江流域。其中右江流域的三叠系地层为深、浅海相混合沉积,发育类富里石碎屑和深海浊积及海陆交替相含煤碎屑沉积;其它地区的三叠系地层为稳定型浅海相、湖相碳酸盐沉积^[6,9]。从岩性上看,这里的三叠系地层与本文划出的碳酸盐岩地区并没有本质区别,故三叠系岩性区的河水离子总量显著高于碳酸盐岩地区显示了气候因素的影响(三叠系岩性区降水量低,干旱指数相对较高;碳酸盐岩地区降

水量高,干旱指数相对较低)。

在松花江水系,各岩性组间的河水离子总量变换值均存在显著差异。其中花岗岩和变质岩组最高,碎屑岩与花岗岩混合组居中,第四纪沉积物组最低,相应地,离子总量原始数据由低到高的顺序依次为:花岗岩和变质岩组、玄武岩组、碎屑岩与花岗岩混合组、碎屑岩组、第四纪沉积物组。

参考文献:

- [1] 乐家祥,王德春.中国河流水化学特征[J].地理学报,1963,29(1):1~12.
- [2] 中国科学院中国自然地理编辑委员会.中国自然地理(地表水)[M].北京:科学出版社,1981.80~89
- [3] 张群英,林峰,胡明辉,等.中国东南沿海地区河流中的主要化学成分及其入海通量[J].海洋学报,1985,7(5):561~566.
- [4] 张立成,董文江.我国东部河水的化学地理特征[J].地理研究,1990,9(2):67~75.
- [5] 陈静生,陶澍,邓宝山,等.水环境化学[M].北京:高等教育出版社,1987.87.
- [6] 程裕祺.中国地质图(1:500万)[M].北京:地质出版社,1990,1.
- [7] 中国科学院中国自然地理编辑委员会.中国自然地理(气候)[M].北京:科学出版社,1981,152~161.
- [8] 陶澍.应用数理统计[M].北京:中国环境科学出版社,1994,230.
- [9] 程裕祺,沈永和,曹国权,等.中国区域地质概论[M].北京:地质出版社,1994,331~333.

The Relationship Between the Composition of the Major Ion of River of China and Regional Natural Factors

ZHANG Li-tian¹, CHEN Jing-sheng²

(1. Department of City Resources Planning, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275; 2. Department of Urban & Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: According to major ion content data of the Yangtze River, Yellow River, Songhua River and Preal River systems from 1959 to 1985, regional rainfall data and lithology data, the relationship between the characteristics of major ion chemistry and natural factors such as regional climate and lithology has been analyzed through statistics methods. The conclusions reached are as follows. The ion content of river water and the composition of river water are remarkably controlled by regional rock dissolution. The total ion contents of river water are remarkably negatively correlated with regional rainfall.

Key words: The chemistry of major ion of river water; The total ion contents of river water; The major river system of china