

文章编号: 1007-7588(2011)12-2238-10

# 天山乌鲁木齐河源区径流水化学特征及影响因素分析

冯芳<sup>1,3</sup>, 李忠勤<sup>1,2</sup>, 张明军<sup>1,2</sup>, 金爽<sup>1</sup>, 王飞腾<sup>1</sup>

(1.中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室/天山冰川站, 兰州 730000; 2.西北师范大学地理与环境科学学院, 兰州 730070; 3.中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**在乌鲁木齐河源区采集两年的大气降水和1号冰川、空冰斗、总控3个水文点逐日定时径流样品, 对主要离子、pH、电导率EC和总溶解固体TDS进行了分析。结果表明, 大气降水离子类型为 $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^{+}-\text{HCO}_3^{-}-\text{SO}_4^{2-}$ , 接近中性; 径流离子类型为 $\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^{-}-\text{SO}_4^{2-}$ , 呈弱碱性。径流中EC和TDS均值总控>1号冰川>空冰斗, 其中1号冰川径流的峰值远高于其它两个水文点。受不同下垫面的影响, 1号冰川水文点TDS变化受日径流量影响显著, 而空冰斗水文点基本不受影响。径流中离子组成主要受岩石风化作用影响, 离子比值和Piper图分析说明控制径流离子的主要过程是碳酸盐、黄铁矿和长石类矿物风化。海盐校正分析得出, 大气降水对1号冰川、空冰斗、总控径流离子贡献率分别为4.91%、9.10%和5.42%。通过阳离子通量计算, 2006年、2007年1号冰川径流的化学风化侵蚀率分别为18.1 t/(km<sup>2</sup>·a)和12.3 t/(km<sup>2</sup>·a)。

**关键词:**离子浓度; EC和TDS; 岩石风化; 离子通量; 乌鲁木齐河源

## 1 引言

气候变化对径流过程的影响是全球变化研究的重要部分, 在径流对气候变化的响应过程中冰雪径流对气候变化的响应最为敏感<sup>[1-2]</sup>。我国西部高山区冰雪径流不仅为干旱区提供了宝贵的水资源, 也是众多大江河发育的源头。受全球变暖的影响, 西部冰川普遍退缩, 高寒山区流域水循环加剧<sup>[3-4]</sup>, 开展水文化学过程的研究意义重大。在冰川作用区, 受冰川运动以及融水的高速冲刷等因素影响, 物理、化学风化速率高于大陆平均, 对冰川周围区域的环境、生物地球化学循环具有重要的影响<sup>[5-6]</sup>。且冰川作用区位于高寒地带, 受人类直接活动影响有限, 各种水体化学物质的含量代表了自然界未受人类活动影响的水文化学的本底值, 其化学组成的演化过程更直接反映流经途径的水文地质特征。与国外对高寒山区小流域化学特征的大量研究相比<sup>[5-9]</sup>, 我国学者对这方面的研究还有限。

天山乌鲁木齐河源区是我国西北部典型的高

寒山区流域, 中科院天山冰川观测试验站(自1959年至今)在河源冰川和冰川作用区进行长期的水文和气象要素综合观测研究<sup>[10]</sup>, 在该区进一步开展水文化学研究有很好的代表性。有关乌鲁木齐河源区各种水体的化学特征, 前人已取得了较为丰富的资料, 但由于前期研究工作对径流样品采集的连续性差, 针对流域径流水化学特征及控制因子的研究相对较少<sup>[11-16]</sup>。本文基于2006年、2007年连续的径流和大气降水样品, 结合前人多年研究经验, 采用水化学统计分析方法, 对乌鲁木齐河源区径流水化学特征及其影响因素进行了深入地研究, 以期为区域水化学、地球化学的研究积累研究资料和数据, 也为今后我国西部其它高寒山区河流水化学研究提供参考。

## 2 研究区概况

乌鲁木齐河源区(43°00′-44°07′ N, 86°45′-87°56′ E)位于东天山中段, 天格尔北坡现代冰川区, 海拔均在3000 m以上, 山地外围被广阔的沙漠和戈壁

收稿日期: 2011-07-30; 修订日期: 2011-10-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41101066, 41171057, 41161012); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX2-EW-311); 冰冻圈科学国家重点实验室自主课题(编号: SKLCS-ZZ-2010-04)。

作者简介: 冯芳, 女, 湖北荆州人, 博士生, 主要从事雪冰水化学和环境化学研究。E-mail: fengfangs2006@163.com

通讯作者: 李忠勤, E-mail: lizq@lzb.ac.cn

2011年12月

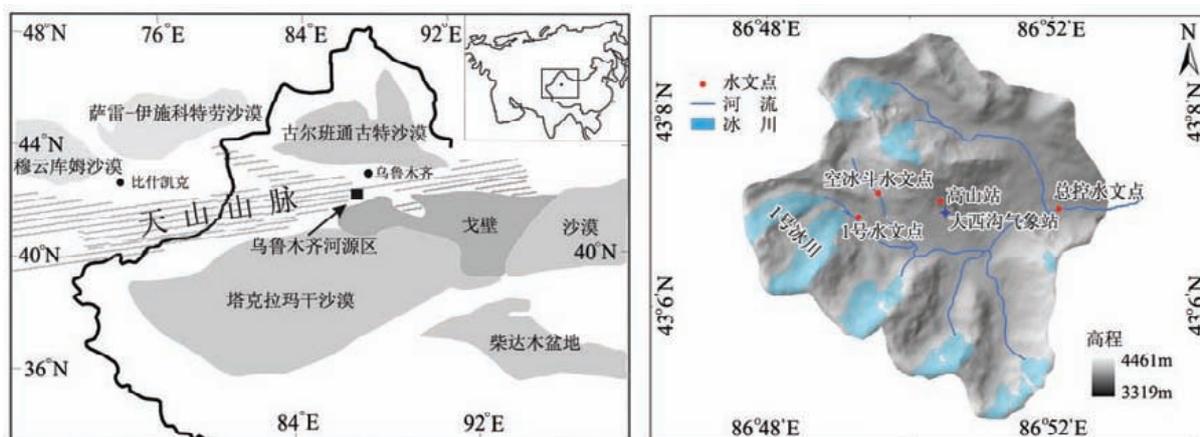


图1 天山乌鲁木齐河源区及采样点分布

Fig.1 Sketch map showing the source area of the Urumqi River and the sampling sites

包围(图1)。1号冰川水文点设在距1号冰川末端300 m的河谷里,海拔3695m,控制集流面积为3.34km<sup>2</sup>,其中冰川面积占整个流域面积的54.0%,多年平均径流量为194.7×10<sup>4</sup>m<sup>3</sup>;空冰斗水文点位于空冰斗排水道上,海拔3805m,断面控制集水面积为1.68km<sup>2</sup>,无冰川分布仅有季节积雪分布,多年平均径流量为81.6×10<sup>4</sup>m<sup>3</sup>;总控水文点位于1号冰川水文点和空冰斗水文点下游,设在河源区大西沟和罗布道沟汇合处,海拔3408m,断面控制监测河源区7条冰川以及高山积雪、多年冻土的总融水径流,流域面积28.9km<sup>2</sup>,其中冰川面积占整个流域面积的18.5%,多年平均径流量为1304.9×10<sup>4</sup>m<sup>3</sup>[17]。

乌鲁木齐河源区属于典型的大陆性高山气候,多年平均气温-5.4℃,年均降水量470mm,水汽来源主要受大西洋气流和北冰洋气流的影响,冬季(10月至翌年3月)严寒少雨,降水主要集中于夏季(6月-8月),且全年降水几乎全部为降雪的形式。该区跨两个构造单元,南部主要由结晶片岩组成,有大规模的黑云母花岗岩侵入,在侵入体与片岩接触带上形成贯入片麻岩、云母石英片岩;北部基岩为绿泥石英片岩、云母石英片岩、夹灰质页岩、凝灰质砂岩及硅质岩组成,火成岩主要是闪长岩、辉长岩的小侵入体及酸性、基性岩脉[18]。

### 3 样品采集与分析

径流样品采集于乌鲁木齐河源区1号冰川、空冰斗和总控3个水文点(图1),直接用蒸馏水清洗过的聚乙烯塑料瓶采集径流表水样,流水经振荡清洗3次之后装样,密封保存。河源区属季节性河流,采样时间为2006年、2007年河流未断流期(5月-9

月每日14:00时)。共收集径流样品655个,其中2006年采集样品312个,2007年采集样品343个。大气降水采样点为天山冰川观测试验站的高山营地(海拔3545m)。降水开始后立即将事先用蒸馏水洗净的镀瓷器皿置于约0.3m高的支架上收集,降水结束后,用样品冲洗采样瓶3遍后立即装样,并密封保存。如果为降雪,待其在室温下自然融化后,进行同样处理。2006年5月-2008年4月共收集降水样品131个,其中降雪样品116个,降雨样品仅15个。为进行对比研究,采样期间在1号冰川东支积累区(海拔4130m)采集表层雪32个和末端采集冰川融水样品17个。所有样品于-15℃低温保存,分析前取出样品,待自然融化后分析。

样品的分析工作在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所天山冰川观测试验站内完成。pH值使用PHJS-4A(0.001)测量。EC和TDS值使用DDSJ-308A(0.001)测量,为避免受到空气中CO<sub>2</sub>和H<sup>+</sup>的影响,样品在密封样品瓶内融化后立即进行测试[19]。K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等阳离子浓度使用PE2380型原子吸收光谱仪测定,四种主要离子的测量精度在10ng/g以内。Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>三种阴离子浓度使用Dionex100型离子色谱仪测定,精度可以达到ng/g量级[20]。每测量20个样品后对仪器进行校正,保证分析结果与标准样的误差控制在5%以内。

### 4 结果与分析

#### 4.1 主要离子化学特征和pH值

鉴于数据量过大,表1只给出了采样时段内大气降水和径流中各种化学指标的特征值。前人研究表明,乌鲁木齐河源区各种水体的pH值接近中

表1 大气降水和径流中离子浓度的特征值

Table 1 The characteristic ionic concentrations of precipitation and runoff

	大气降水			1号冰川水文点			空冰斗水文点			总控水文点		
	最大值	最小值	平均	最大值	最小值	平均	最大值	最小值	平均	最大值	最小值	平均
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	18.15	0.13	3.00	39.40	4.34	14.38	19.50	2.32	8.67	27.33	0.64	13.86
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	1.12	nd	0.23	4.10	0.26	1.18	2.18	0.14	0.81	3.45	0.03	1.35
Na <sup>+</sup> (mg/L)	17.98	nd	0.77	1.28	0.15	0.64	2.31	0.09	0.70	4.51	0.13	1.27
K <sup>+</sup> (mg/L)	12.84	nd	0.41	1.98	0.21	0.95	1.12	0.02	0.17	2.10	0.12	0.71
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	14.99	0.18	2.46	91.14	0.30	19.59	39.46	0.98	8.55	44.45	0.88	14.98
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	21.26	0.04	1.23	4.83	nd	1.09	4.46	0.05	1.19	4.80	nd	1.27
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	17.62	0.03	1.16	1.74	0.06	0.67	5.86	0.05	0.97	5.90	0.22	1.13
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	36.71	0.41	9.18	83.41	10.06	28.32	46.04	2.39	20.06	63.71	0.68	33.18
EC(μs/cm)	162.20	3.05	29.82	249.00	29.00	91.66	127.70	17.40	57.24	185.10	17.70	93.73
TDS(mg/L)	89.20	1.68	15.80	159.36	18.56	58.66	81.73	11.14	36.64	118.46	11.33	59.99
pH	8.48	5.51	6.73	9.18	6.86	7.67	9.54	6.64	8.08	9.67	6.23	8.47

注:nd表示浓度未检测到(not detected), 低于仪器监测限度。

性或略偏碱性,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度可以通过阴、阳离子的差值表示<sup>[12]</sup>,本次研究HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度采用阴阳离子平衡法进行估算。如表1所示,大气降水中阴阳离子平均浓度从高至低为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>和Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>。其中阳离子大小排列与地壳中的丰度顺序一致,而与海水中的阳离子浓度顺序Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>不同。加上乌鲁木齐河源区深居欧亚大陆腹地,四周被大面积的沙漠和戈壁所包围,表明大气降水中的离子浓度顺序主要受陆源物质控制<sup>[13]</sup>。与大气降水不同,径流中阳离子平均浓度排列顺序空冰斗和总控径流为Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>k<sup>+</sup>,1号冰川径流为Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>k<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>;径流中阴离子平均浓度从高至低顺序一致,也为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>。

径流中离子浓度远高于大气降水离子浓度,大气降水中平均阳离子浓度总和(TZ<sup>+</sup>=Ca<sup>2+</sup>+Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)为4.41 mg/L,平均阴离子浓度总和(TZ<sup>-</sup>=HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+Cl<sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)为14.03 mg/L;1号冰川、空冰斗、总控径流平均阳离子浓度总和分别为17.15 mg/L、10.36 mg/L和17.19 mg/L,阴离子浓度总和分别为49.69 mg/L、30.76 mg/L和50.56 mg/L。其中1号冰川径流Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平均浓度分别为大气降水相应离子浓度的4.79、5.08和7.95倍。大气降水主要离子组成,Ca<sup>2+</sup>占阳离子总数的68%,其次Na<sup>+</sup>占阳离子总数的17%;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>占阴离子总数的65%,其次为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>占阴离子总数的18%,主要离子类型为Ca<sup>2+</sup>-Na<sup>+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。径流中阳离子以Ca<sup>2+</sup>占绝对优势,占阳离子总数的81%~84%;阴离子以

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为主,两者占阴离子总数的90%以上,其中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>占阴离子总数的57%~66%,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>占阴离子总数的范围为28~39%,主要离子类型为Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

大气降水的pH均值为6.73(5.51~8.48),接近中性;1号冰川、空冰斗和总控径流中pH均值分别为7.67(6.86~9.18),8.08(6.64~9.54)和8.47(6.23~9.67),呈弱碱性(表1)。如图2所示,河源区大气降水中冬、春季节仅有几次降水对应pH值较高,其中2007年3月20日降水pH值最高;较低pH值多出现在降水集中的夏、秋季节,其中最小值出现在2007年6月15日。各水文点径流的pH值,除在消融初期和末期,空冰斗和总控水文点少量pH值低于7.0外,其它径流pH值基本都高于7.0,相比之下,径流中pH值明显高于同期大气降水(5月~9月)。可见径流形成过程中发生了H<sup>+</sup>损耗,表明积雪消融时,融水在出流过程中与下伏碎屑岩石和土壤发生相互作用,造成流域径流pH值的增加<sup>[12]</sup>。

#### 4.2 径流中EC和TDS变化与日径流量的关系

EC和TDS含量是水体中离子浓度综合性指标的反映,一般溶解物越多,TDS和EC值也越大。如表1所示,EC和TDS均值排列顺序为总控径流>1号冰川径流>空冰斗径流>大气降水。大气降水中EC和TDS均值仅为29.82μs/cm和15.80mg/L,远小于径流的值。径流中总控水文点EC和TDS均值最高(93.73μs/cm和59.99mg/L),空冰斗径流均值最小(57.24μs/cm和36.64mg/L)。1号冰川径流EC和

2011年12月

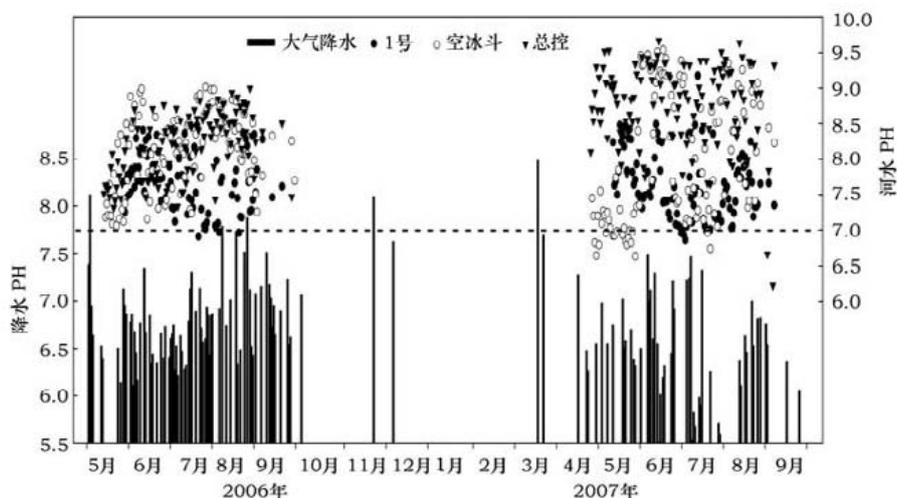


图2 乌鲁木齐河源区降水和径流中pH变化(2006年5月-2007年9月)

Fig.2 pH values of precipitation and runoff at the headwaters of the Urumqi River from May 2006 to September 2007

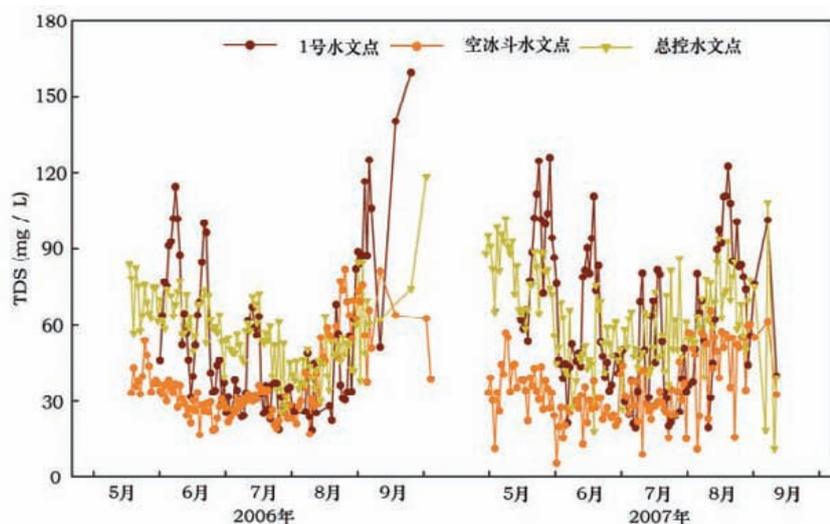


图3 乌鲁木齐河源区径流中TDS日变化特征

Fig.3 The daily variations of TDS in runoff at the headwaters of the Urumqi River

TDS峰值(249.00 $\mu$ s/cm和159.36mg/L)远高于空冰斗和总控径流,EC和TDS变化幅度也较大(图3)。

这主要与河源区各水文断面控制流域内不同的下垫面环境有关,1号冰川径流受冰川作用强烈,径流形成过程增强了磨蚀溶解作用和可溶离子对径流的补给,使得其EC和TDS峰值远大于其它水文点<sup>[15]</sup>;空冰斗径流缺少冰川作用,据刘凤景等<sup>[16]</sup>利用硅为示踪剂进行径流分割的结果,其径流组成以土壤存储水占优势(69.9%),表明径流形成过程中与冻土活动层之间相互作用强,且流域面积最小,TDS变化较平缓,均值也较小;总控水文点控制流域

面积最大,TDS均值也最大,符合流域面积增大EC和DTS值趋高的一般规律。

从图3可以看出,径流中TDS浓度随时间的变化基本一致,总体上有一个先下降然后上升的过程。5月消融初期存在峰值,之后逐渐减小,到7月或8月达到全年最低值后,TDS浓度又开始增大,到9月重新达到较高值。即消融初期和末期(5月和9月,对应河流水位和流量较小),径流中TDS浓度较高;消融强烈时(7月-8月,对应河流水位和流量较大),径流中TDS浓度较低,与流域径流量变化表现出相反趋势。前人许多研究也显示,大部分河流中径流量与径流中的所含物质浓度成乘幂函数的关系<sup>[21]</sup>,具体公式如下:

$$C = aQ^b \quad (1)$$

式中  $C$  为河流物质浓度(mg/L);  $Q$  为日平均流量( $m^3/s$ );  $a$ 、 $b$  为拟合参数。参数  $b$  反映河流物质浓度与径流量的关系变化,变化范围在-1~0之间, $b=0$ ,说明河流物质浓度不随径流量的变化而变化; $b=-1$ ,说明河流物质浓度完全受水量的稀释作用控制。其中一般河流的  $b$  值

范围在-0.4~0之间,全球平均值约为-0.17。

如图4所示,2006年、2007年1号冰川径流中TDS浓度和日径流量的拟合参数  $b$  值分别为-0.4778和-0.7214,均小于-0.4,表明1号冰川水文点径流量对径流离子浓度变化影响显著,甚至超过了一般河流的程度;总控水文点的拟合参数  $b$  值分别为-0.3333和-0.3369,大于-0.4,但均在-0.4~-0.3范围内,表明径流量对径流中离子浓度具有明显调节作用,但不如1号冰川水文点的影响显著;而空冰斗水文点拟合参数  $b$  值都非常接近于0,表明其径流离子浓度基本不受径流量变化的调节。

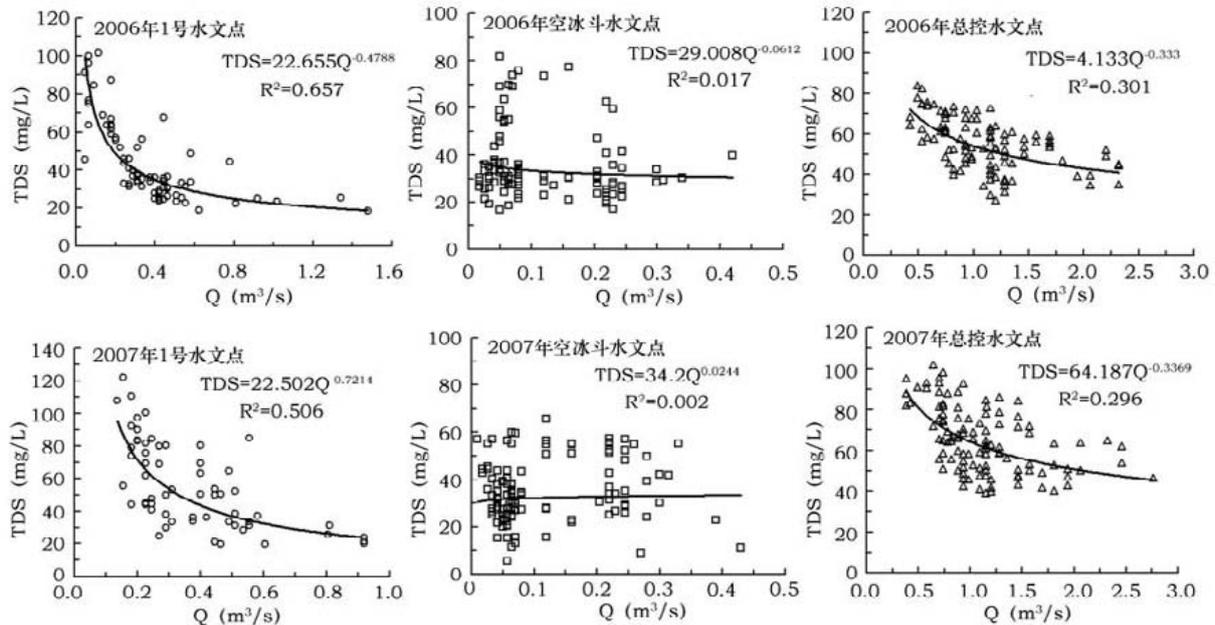


图4 径流中TDS与日径流量之间的关系

Fig.4 Relationship between TDS and the diurnal discharge in runoff

## 5 讨论

### 5.1 影响径流离子组成的因素及来源分析

河流离子主要来源有大气输送、岩石和矿物风化及人类活动输入,研究其组成的主要来源,通常使用Gibbs的半对数坐标图解进行分析,是定性判断河流水化学组成来源的重要手段<sup>[22]</sup>。纵坐标以对数刻度表示TDS,横坐标以算术值表示 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 或 $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 的质量浓度比值(图5)。Gibbs指出,TDS含量很低且具有较高的离子比值(接近于1.0)的河流,主要受大气降水补给影响;TDS含量稍高且离子比值小于0.5的河流,其离子主要来源于岩石的风化释放;落在图右上角的TDS含量很高且离子比值亦高(接近于1.0)的河流则分布在蒸发作用很强的区域,海水亦落在这一区域。

一般认为, $Cl^-$ 和 $Na^+$ 相对含量较高的河水,或反映受到大气降水的影响,或反映了河水经蒸发作用以后的情况; $Cl^-$ 和 $Na^+$ 相对含量较低时,而 $HCO_3^-$ 和 $Ca^{2+}$ 含量较高的河水则反映了岩石对河水的影响<sup>[23]</sup>。如图5所示,河源区3个水文点径流中离子 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 的比值均小于0.5,除空冰斗径流个别点外,基本都集中在小于0.2范围内,离子化学组成靠近岩石风化的控制端元,表明河源区径流中离子组成主要受岩石风化作用影响。

**5.1.1 岩石风化作用的影响** 为进一步分析岩石风

化作用对流域水化学组成的影响,对径流中主要离子按质量浓度分别作Piper三线图(图6)。Piper图是一种对水样进行分类的图示方法,在三角图中分别表示水样的阴、阳离子的相对含量,在菱形图中

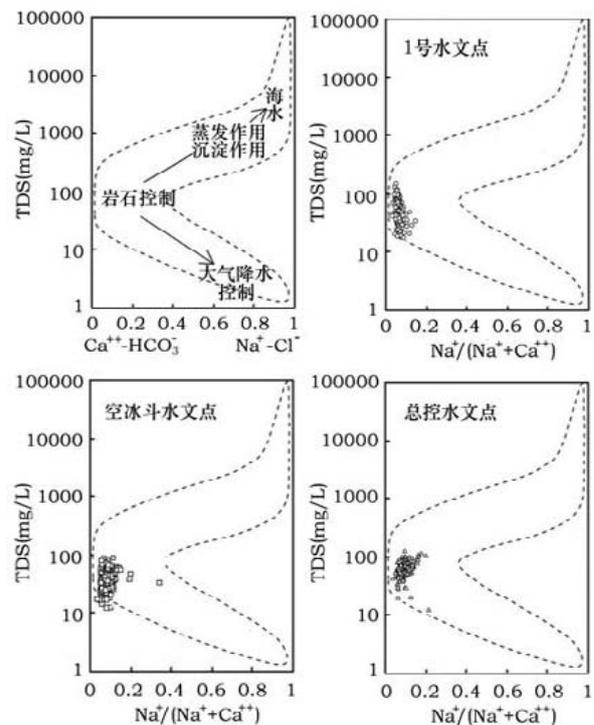


图5 径流水化学的吉布斯分布模式

Fig.5 Plots of the ions in the Gibbs boomerang Envelope of runoff

2011年12月

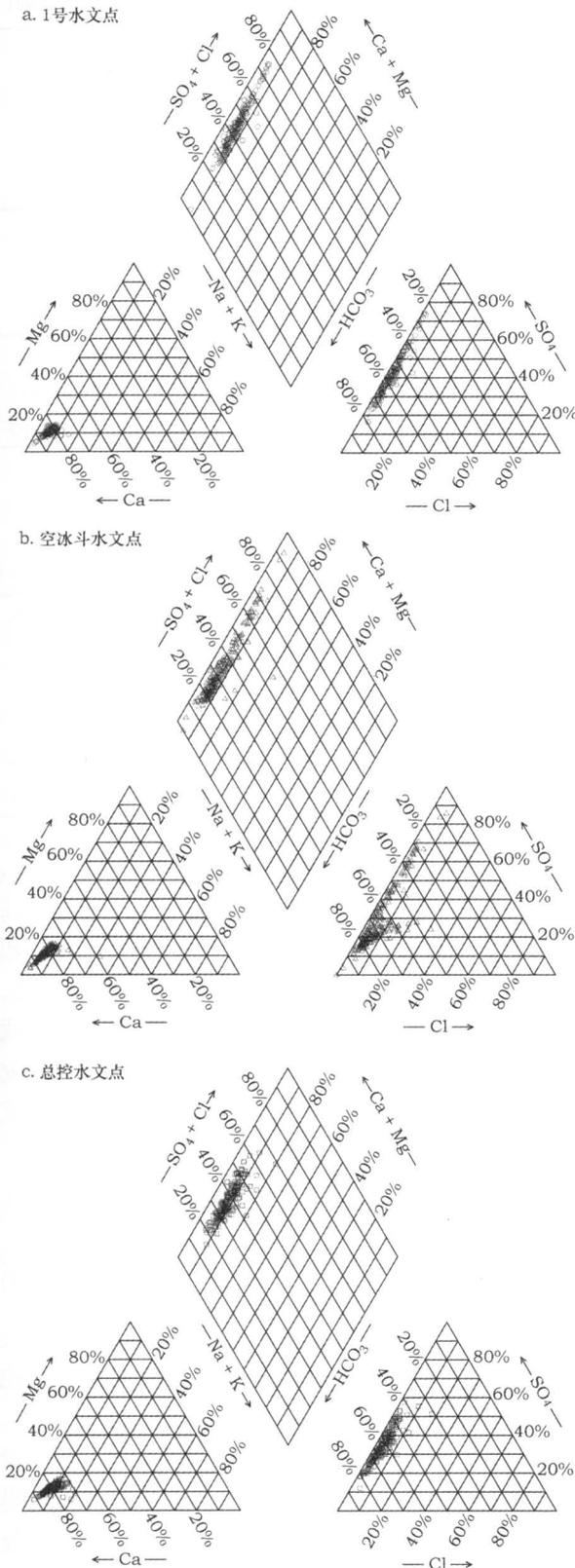


图6 径流中阴阳离子组成的Piper三线图

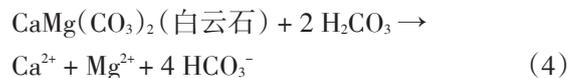
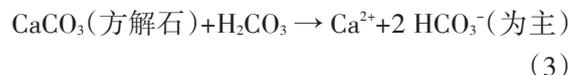
Fig.6 The piper trilinear nomograph for the cations and anions

综合表示水样的离子相对含量,并可看出水样的一般化学特征<sup>[24-25]</sup>。从图6中可见,3个水文点径流水化学组成特征相似,就阳离子三角图来说,各组分点分布在图的左下角,说明 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 是阳离子中的主要组成部分,并且分布在 $\text{Ca}^{2+}$ 高值端,显示 $\text{Ca}^{2+}$ 在阳离子组成中占绝对优势地位;在阴离子三角图显示所有水样组分点紧贴 $\text{HCO}_3^-$ 轴分布,说明径流样品中 $\text{Cl}^-$ 离子含量微乎其微,阴离子主要以 $\text{HCO}_3^-$ 居多,其次为 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子。

结合地区水文地质情况,河源区表层大量覆盖着冰碛物,空隙发育,水岩相互作用普遍存在,加上冰川对基岩的磨蚀和拔蚀作用使得矿物颗粒更易破碎,进一步增强了矿物的水解能力<sup>[18]</sup>。由于河源区冰碛物岩性为火成变质岩,不存在硫酸钙和硫酸镁等硫酸盐矿物,因而径流中含量较多的 $\text{SO}_4^{2-}$ 的增强应该与硫化物的氧化密切相关<sup>[14]</sup>。乌鲁木齐河源区具有很强的溶解含S矿物的作用,岩石表面大量存在的硫铁矿为这一化学过程提供了物质条件,岩石表面大量存在的氧化铁也为这一反应提供了证据。反应过程为:



径流中阳离子以 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 离子居多,碳酸盐风化是 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的主要来源,径流形成过程中明显发生了 $\text{H}^+$ 损耗及上述硫铁矿反应产生的 $\text{H}^+$ 又为碳酸盐的溶解提供了条件,且 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$ 的摩尔浓度比值在0.5~1之间(表2),说明影响河流离子的主要过程是碳酸盐的风化。径流离子中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 摩尔浓度比值(6.15~7.33)远大于1,且 $\text{Ca}^{2+}$ 在径流阳离子中占主要优势(81%~84%),说明碳酸盐的风化主要为方解石水解。反应式为:



$\text{H}^+$ 同时也可以引起类长石类矿物水解。但径流中阳离子 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 摩尔浓度比值范围为5.48~7.82(表2),与上地壳硅酸盐中的比例为1相差很大,因此硅酸盐风化对水化学性质影响很小。



5.1.2 大气降水的影响 大气降水是地表径流离子

的来源之一,本研究大气降水的贡献率相对较小,这里也进行了估算。通常选用Cl<sup>-</sup>研究大气输送对地表水化学的贡献<sup>[26]</sup>,因为Cl<sup>-</sup>在大气降水中的来源相对简单,一般认为其主要来源海盐离子,且在水循环中相对稳定。为准确估算大气降水对河流溶解质的贡献率,引入氯离子参考值([C<sub>Cl</sub>]<sub>ref</sub>),即大气降水对径流中Cl<sup>-</sup>的最大输送浓度<sup>[27-29]</sup>,依据降水量与蒸发量之间的关系将大气降水中的离子浓度转化为其在河水中的存在浓度:

$$[C_{Cl}]_{ref} = F \times (Cl^-)_{rw} \quad (7)$$

式中(Cl<sup>-</sup>)<sub>rw</sub>为大气降水中Cl<sup>-</sup>的摩尔浓度;F为流域水分蒸发蒸腾损失量。假设流域为无跨流域引水的闭合流域,且地下水径流可以忽略,则F=P/(P-E),其中P、E指流域的年均降水量(mm)和陆面蒸发量(mm)。

据乌鲁木齐河源区大西沟气象站观测资料统计,多年平均降水量为452mm;依据张寅生等<sup>[30]</sup>观测,河源区高山草甸的年蒸发量为270mm。本文研究中大气降水Cl<sup>-</sup>的平均摩尔浓度为33.14μmol/L,则大气降水对径流的最大输入浓度为82.31μmol/L。采用海盐校正的方法,利用海水中各离子与Cl<sup>-</sup>浓度的比值X/(C<sub>Cl</sub><sup>-</sup>)<sub>rw</sub>(表3),得到离子的大气输入值(X<sub>a</sub>)<sup>[29]</sup>:

$$X_a = [C_{Cl}]_{ref} \times [X/(C_{Cl}^-)_{rw}] \quad (8)$$

据河源区各水文断面径流中相应离子的平均摩尔浓度值,分别计算出大气降水对3个水文点径流中主要离子的贡献率。得到大气降水对流域径流中主要离子的贡献率,除去Na<sup>+</sup>外,大气降水中四种主要离子K<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对1号冰川、空冰斗、总控径流离子贡献率分别仅为4.91%,9.10%和5.42%。

其中大气降水中Na<sup>+</sup>输入值高于径流中Na<sup>+</sup>浓度,且径流中Na<sup>+</sup>的含量较少(占阳离子总浓度的3.73%~7.39%),表明径流中离子组成受到离子浓度更低的冰雪融水补给的影响(表4)。另外,河源区径流中Cl<sup>-</sup>浓度(0.67 mg/L,0.97 mg/L和1.13 mg/L)均小于大气降水中Cl<sup>-</sup>浓度1.16 mg/L,部分径流中K<sup>+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度也存在此现象,因此河源区径流形成过程中冰雪融水的贡献也不容忽视。

## 5.2 冰川径流离子通量(Solute Fluxes)的探讨

陆地表层的化学风化过程可以吸收大气中的CO<sub>2</sub>,对全球变暖具有潜在抑制作用,冰川作用区化

表2 径流中主要离子的平均摩尔浓度比值

Table 2 Mean molar concentration ratio of major ions in runoff

离子比值	1号冰川 水文点	空冰斗 水文点	总控水 文点
Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	7.33	6.45	6.15
(Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> )/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.88	0.76	0.74
(Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> )/(Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> )	7.82	7.17	5.48

表3 海水中主要离子与Cl<sup>-</sup>的摩尔浓度比值<sup>[30]</sup>

Table 3 The molar concentration of major ions in seawater

离子比值	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
与Cl <sup>-</sup> 的比值(海水)	0.86	0.02	0.04	0.21	0.11
大气输入值(μmol/L)	70.79	1.65	3.29	17.29	9.05

表4 河源区各种水体中主要离子组成

Table 4 Mean ionic concentration of different water samples

离子	浓度(mg/L)					
	大气 降水	表层雪 n=32	冰川融水 n=17	1号冰川 径流	空冰斗 径流	总控 径流
Na <sup>+</sup>	0.77	0.20	0.44	0.64	0.70	1.27
k <sup>+</sup>	0.41	0.04	0.36	0.95	0.17	0.71
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.23	0.29	0.67	1.09	1.19	1.26
Cl <sup>-</sup>	1.16	0.28	0.51	0.67	0.97	1.13

学风化速率高于全球平均水平,对全球气候变化,特别是碳循环有重要影响,近年来引起广泛关注<sup>[31]</sup>。国外对冰川流域化学风化速率的计算,已有较多文献出现<sup>[32-34]</sup>,但由于高山冰川区通常难以到达,且坚持长期的冰川径流采样工作更加困难,目前我国对冰川径流的化学侵蚀率及相关碳循环的研究还基本没有<sup>[35]</sup>。流域的化学风化速率可以通过式(9)和式(10)计算离子通量获得:

$$F = \int_0^T [C_1^1(t) + C_1^2(t) + C_1^3(t) + C_1^4(t)] \times Q(t) \quad (9)$$

$$R = \frac{F}{m} \quad (10)$$

式中F为阳离子通量;C分别是断面Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>浓度;Q为径流量;T为时间;R为流域化学侵蚀速率;m为流域面积。

将乌鲁木齐河源1号冰川水文断面实测径流量和本次研究的径流离子浓度代入公式进行计算,得出2006年、2007年1号冰川径流的化学侵蚀速率分别为18.1 t/(km<sup>2</sup>·a)和12.3 t/(km<sup>2</sup>·a)。为进一步研究1号冰川径流化学侵蚀速率的特点,将其与国外其它冰川流域相关计算结果进行对比(表5)。结果

表5 不同冰川流域阳离子通量计算结果对比

Table 5 The cationic fluxes of runoff at the different glacier basins

地点	观测时间 (年)	流域面积 (km <sup>2</sup> )	冰川覆盖度 (%)	离子通量 (t/(km <sup>2</sup> ·a))	资料来源
1号冰川	2006/2007	3.34	54	18.1/12.3	本文
Dokriani Glacier	1992	6.10	34	14.2	Anderson <i>et al.</i> , 1997
Haut Glacier	1990	11.70	54	13.7	同上
Worthington Glacier	1995	13.00	83	15.0	同上
Kuannersuit Glacier	2001	258.00	65	15.9	Jacob <i>et al.</i> , 2005
Batura Glacier	2001	760.00	48	28.5	Hodson <i>et al.</i> , 2000

发现,2001年巴托拉冰川径流的离子通量较大为28.5 t/(km<sup>2</sup>·a),其流域面积和冰川覆盖率分别为760 km<sup>2</sup>和48%;在瑞士 Haut 冰川区径流的离子通量较小,1990年所测的结果为13.7 t/(km<sup>2</sup>·a),其它几个冰川流域径流的离子通量值在(14.2~15.9) t/(km<sup>2</sup>·a)之间(表5),与乌鲁木齐河源区1号冰川径流计算结果相似,都具有比较高的离子通量值。

另外2006年冰川径流的离子通量值明显高于2007年,1号冰川径流离子通量的年际波动较大。据河源区大西沟气象站统计资料显示,2006年平均气温(-3.5℃)明显高于其它年份(多年平均气温-4.4℃,2007年平均气温-4.3℃);但2007年降水量为618 mm,比2006年降水量增加了142.8mm。据天山冰川站实测的1号冰川2006年和2007年净物质平衡量分别为-795.3 mm和-641.5mm,2006年1号冰川物质亏损量明显较大,冰川径流的离子通量变化可能与冰川消融程度密切相关,具体规律有待于进一步长期观测研究。

## 6 结论

本文基于2006年-2008年度两个完整年周期的连续观测资料,对乌鲁木齐河源区径流水化学特征和控制因素进行了研究,得到以下主要结论:

(1)从当量浓度来看,乌鲁木齐河源1号冰川、空冰斗、总控径流中平均阳离子浓度为17.15 mg/L、10.36 mg/L和17.19 mg/L;平均阴离子浓度为49.69 mg/L、30.76 mg/L和50.56 mg/L,与大气降水相比,径流中所含离子浓度明显升高。径流中阳离子以Ca<sup>2+</sup>为主,阴离子以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为主。大气降水pH均值为6.73,接近中性;1号冰川、空冰斗和总控径流pH均值分别为7.67,8.08和8.47,略偏碱性。

(2)径流中EC和TDS均值顺序为总控>1号冰川>空冰斗,其中1号冰川径流受冰川作用强烈,EC

和TDS峰值远高于其它两个水文点。受不同下垫面的影响,各水文点径流中TDS变化受日径流量调节的程度存在明显差异。

(3)Gibbs图表明控制径流离子组成的主要过程是岩石的风化作用。结合离子比值和Piper图进一步分析,径流中离子主要来源于碳酸盐、黄铁矿和长石类矿物的风化。大气降水和冰雪融水对径流离子的影响作用也不容忽视。其中大气降水对1号冰川、空冰斗、总控径流中K<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种主要离子的贡献率分别为4.91%,9.10%和5.42%。

(4)2006年、2007年1号冰川径流的化学风化速率分别为18.1 t/(km<sup>2</sup>·a)和12.3 t/(km<sup>2</sup>·a),与国外其它冰川径流离子化学侵蚀速率相似,都具有较高离子通量值。

致谢:谨此对天山冰川观测试验站参加本项研究的每一位观测人员和项目组人员表示衷心感谢。此外,实验室朱宇漫老师对样品的室内分析做了大量的工作,在此一并表示感谢。

## 参考文献 (References):

- [1] IPCC. Climate Change: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Inter governmental Panel on Climate Change[R]. Cambridge University Press, 2001.
- [2] 李宗省,何元庆,贾文雄,等.中国典型季风海洋性冰川区“冰川-径流”系统的全球变化敏感性研究[J].地理科学,2008,28(2):229-234.
- [3] 李忠勤,李开明,王林.新疆冰川近期变化及其对水资源的影响研究[J].第四纪研究,2010,30(1):96-106.
- [4] 王璞玉,李忠勤,高闻宇,等.气候变化背景下近50年来黑河流域冰川资源变化特征分析[J].资源科学,2011,33(3):399-407.
- [5] Brown G H. Glacier meltwater hydrochemistry[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(7):855-883.

- [6] Singh A K, Hasnain S I. Aspects of weathering and solute acquisition processes controlling chemistry of sub-alpine proglacial streams of Garhwal Himalaya, India[J]. *Hydrological Processes*, 2002, 16:835-849.
- [7] Singh A K, Hasnain S I. Major ion chemistry and weathering control on a high altitude basin—Alaknanda River, Garhwal Himalaya, India[J]. *Hydrological Sciences Journal*, 1998, 43: 825-844.
- [8] Kumar K, Miral M S, Joshi S, *et al.* Solute dynamics of meltwater of Gangotri Glacier, Garhwal Himalaya, India[J]. *Environmental Geology*, 2009, 58(6):1151-1159.
- [9] Hodson A, Porter P, Lowe A, *et al.* Chemical denudation and silicate weathering in Himalayan glacier basins: Batura Glacier, Pakistan[J]. *Journal of hydrology*, 2002, 262:193-208.
- [10] Ye B S, Yang D Q, Jiao K Q, *et al.* The Urumqi River source Glacier No. 1, Tianshan, China: Changes over the past 45 years [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32, L21504, doi: 10.1029/2005[1]GL024178.
- [11] 骆鸿珍. 天山乌鲁木齐河源1号冰川的水化学特征[J]. 冰川冻土, 1983, 5(2):55-64.
- [12] 孙俊英, 秦大河, 任贾文, 等. 乌鲁木齐河源区水体和大气气溶胶化学成分研究[J]. 冰川冻土, 2002, 24(2):186-191.
- [13] 侯书贵. 乌鲁木齐河源区大气降水的化学特征[J]. 冰川冻土, 2001, 23(1):80-84.
- [14] 李翠林, 侯书贵, 秦大河. 天山乌鲁木齐河源径流水化学空间差异及其控制因素[J]. 冰川冻土, 2003, 25(1):72-76.
- [15] 刘凤景, Williams M, 程国栋, 等. 天山乌鲁木齐河融雪和河川径流的水化学过程[J]. 冰川冻土, 1999, 21(3):213-219.
- [16] Liu F J, Williams M, Sun J Y, *et al.* Hydrochemical processes and hydrological separation at the headwaters of the Urumqi River, Tianshan Mountains, China[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1999, 21(4):362-370.
- [17] Li Z Q, Wang W B, Zhang M J, *et al.* Observed changes in streamflow at the headwaters of the Urumqi River, eastern Tianshan, central Asia[J]. *Hydrological Processes*, 2009, 24: 217-224.
- [18] 王靖泰, 张振栓. 天山乌鲁木齐河源的冰川沉积[J]. 冰川冻土, 1981, 3(S1):49-56.
- [19] 效存德, 姚檀栋, 秦大河, 等. 青藏高原雪冰电导率与降水碱度以及大气粉尘载荷变化的关系[J]. 中国科学(D辑), 2001, 31(5):362-371.
- [20] 皇翠兰, 蒲健辰, 李忠勤, 等. DX100型离子色谱仪用于冰雪样品中阴、阳离子的测定[J]. 环境化学, 1998, 17(2):195-199.
- [21] Qin J H, Huh Y, Edmond J M, *et al.* Chemical and physical weathering in the Min Jiang, a headwater tributary of the Yangtze River[J]. *Chemical Geology*, 2006, 187:53-69.
- [22] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170:1088-1090.
- [23] Xu H, Hou Z H, An Z S, *et al.* Major ion chemistry of waters in Lake Qinghai catchments, NE Qinghai-Tibet plateau, China[J]. *Quaternary International*, 2010, 212:35-43.
- [24] Chen J S, Wang F Y, Xia X H, *et al.* Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3-4): 231-255.
- [25] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers[A]. In: Drever J I (Ed.), *Treatise on Geochemistry, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*[M]. Elsevier, 2003.
- [26] Meybeck M. Atmospheric Inputs And River Transport of Dissolve Substances[M]. *Proceedings of the Hamburg Symposium*, 141, IAHA Publ, 1983.
- [27] Grosbois C, Négrel 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, 7:81-105.
- [28] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 赣江上游流水化学的影响因素及DIC来源[J]. 地理学报, 2007, 62(7):764-775.
- [29] 蒲焱, 何元庆, 朱国锋, 等. 玉龙雪山周边典型河流雨水化学特征分析[J]. 地理科学, 2011, 31(6):734-740.
- [30] 张寅生, 康尔泗, 扬大庆. 乌鲁木齐河流域高寒区蒸发量观测实验研究[A]. 乌鲁木齐河山区水资源形成和估算[C]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [31] 武小波, 王宁练, 李全莲. 七一冰川消融末期融水化学日变化特征[J]. 冰川冻土, 2009, 31(6):1080-1085.
- [32] Hodson A, Tranter M, Vaten G. Contemporary rates of chemical denudation and atmospheric CO<sub>2</sub> sequestration in glacier basin: an Arctic perspective[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2000, 25:1447-1471.
- [33] Anderson S P, Drever J I, Humphrey N F. Chemical weathering in glacial environments[J]. *Geology*, 1997, 25(5):399-402.
- [34] Jacob C Y, Knudsen N T, Ole B N. Glacier hydrochemistry, solute provenance, and chemical denudation at a surge-type glacier in Kuannersuit Kuussuat, Disko Island, West Greenland [J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 300(1-4):172-187.
- [35] 王建, 许君利, 张世强, 等. 天山南坡科其喀尔冰川流域水化学侵蚀及大气CO<sub>2</sub>沉降量分析[J]. 环境科学, 2010, 31(4): 903-910.

## Hydrochemical Characteristics and Controls of Runoff at the Headwaters of the Urumqi River, Eastern Tianshan Mountain

FENG Fang<sup>1,3</sup>, LI Zhongqin<sup>1,2</sup>, ZHANG Mingjun<sup>1,2</sup>, JIN Shuang<sup>1</sup>, WANG Feiteng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Cryosphere Science/Tien Shan Glaciological Station, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

2. College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Glacierised alpine basins present an ideal environment for studying interactions between water and rock, since chemical weathering rates are generally high and anthropogenic impacts are often minimal. Studies on glacier hydrochemistry are still at an initial stage in China, with less data being published on glacierized catchments. An analytical study of hydrochemical characteristics and controls of the proglacial streams at the headwaters of the Urumqi River were carried out in this study. Over the period from May 2006 through April 2008, a 2-year continuous precipitation and runoff samples were analyzed for major cations ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ , and  $K^+$ ) and anions ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  and  $Cl^-$ ), pH, electrical conductivity (EC), and total dissolved solids (TDS). Results reveal that  $Ca^{2+}$  and  $Na^+$  were the dominant cations, and  $HCO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  were the dominant anions in precipitation. The anions and cations in the streams were dominated by  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ , and  $SO_4^{2-}$ . Extensive interactions between meltwater and soil and chemical denudation of mineral solutes contributed much to the stream water, resulting in a higher solute concentration in streams than in precipitation. The average pH value in runoff was alkaline (7.67, 8.08, or 8.47), whereas in precipitation the average PH value was close to neutral (6.73). TDS and EC values in runoff samples in a descending order were the Zongkong station, Glacier No.1 station, and Empty Cirque station. The peak TDS value at Glacier No. 1 station was highest, with large magnitude for TDS values. The TDS yield in runoff was controlled by diurnal discharge at different scales at the three hydrological stations. It was concluded that the major origin of ions in runoff was weathering of rocks. Based on ion ratios and piper trilinear nomograph, main processes controlling the water chemistry were found to be carbonate weathering, pyrite weathering, and feldspar weathering in rocks.  $Ca^{2+}$  and  $HCO_3^-$  were the dominant cation and anion during the carbonate weathering process. Contribution proportions of local precipitation to the solute at Glacier No.1, the Empty Cirque, and Zongkong station, based on the seawater correction approach, were 4.91%, 9.10%, and 5.42%, respectively. A new calculation also suggested that cation denudation rates were  $18.1 t \cdot km^{-2} a^{-1}$  and  $12.3 t \cdot km^{-2} a^{-1}$  at Glacier No.1 station in 2006 and 2007, respectively.

**Key words:** Ionic concentration; EC and TDS; Rock weathering; Solute fluxes; Headwaters of the Urumqi River