

天山乌鲁木齐河流域山区水化学特征分析

冯芳^{ab}, 冯起^a, 李忠勤^b, 刘蔚^a, 金爽^b

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所 a. 阿拉善荒漠生态-水文试验研究站,
b. 冰冻圈科学国家重点实验室/天山冰川站, 兰州 730000)

摘要: 2006、2007年在乌鲁木齐河流域山区,沿河源冰川区到中游山区的6个水文站点(1号冰川、空冰斗、总控、巴拉提沟、跃进桥和后峡)定期持续采集径流样品,对流域山区河流水化学组成、演化过程及影响因素进行了分析。结果表明,所有径流样品的离子组成均为 $\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^{-}-\text{SO}_4^{2-}$ 型,呈弱碱性。河源区冰川径流中TDS和EC均值总控>1号冰川>空冰斗,其中1号冰川径流峰值最大。与河源区相比,上中游3个水文站径流离子含量、TDS和EC明显增高。通过Piper图显示,上中游径流水化学类型与河源区相似,表明整个流域山区径流水化学形成过程存在相似原理。结合Gibbs图和离子比值进行分析,得出碳酸盐、黄铁矿和长石类矿物风化是水化学组成的控制因素。上中游径流中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子浓度比例有所增长,表明流域演化过程中含S矿物的氧化作用对径流离子组成的贡献率逐渐增加。

关键词: 水化学特征; 离子浓度; TDS和EC; 岩石风化; 乌鲁木齐河

中图分类号: P343.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3037(2014)01-0143-13

DOI: 10.11849/zrzyxb.2014.01.013

河流是地球化学系统中最重要、最活跃的组成部分之一,在自然地理系统和人为环境系统中都扮演着举足轻重的角色^[1-3]。河流水质优劣直接影响流域整体生态环境状况和社会经济的发展,河流水化学特征是水环境科学研究的主要内容,可以反映河流水质状况,是研究河流水质的前提和基础^[4-5]。历年来江、河流域水文化学含量特征、控制因素及空间分布都受到大量关注:用于确定河流溶质的地球化学来源与区域自然条件的关系;用于研究化学剥蚀速率和空间分布规律等^[6-10]。特别在河源冰川区,受冰川运动和融水高速冲刷等因素影响,其物理、化学风化速率高于大陆平均,对周围区域的环境、生物地球化学循环具有重要影响^[11-13]。近20多年来受暖湿气候影响,西部冰川普遍退缩,天山山区流域河川径流增大,流域水循环加剧,开展河流水化学特征的研究具有很好的代表性^[14-17]。

天山乌鲁木齐河是乌鲁木齐市工农业生产和城市生活的主要水源,在国民经济和社会发展中具有重要地位,受干旱、半干旱气候影响,水资源短缺问题一直制约着该区域经济发展和城市建设。作为典型的西北内陆河流域,许多学者已对乌鲁木齐河流域水文水

收稿日期: 2012-09-26; 修订日期: 2013-01-18。

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目(41121001); 实验室自主项目(SKLCS-ZZ-2012-01-01); 中国博士后科学基金(2013M532094)。

第一作者简介: 冯芳(1984-),女,湖北荆州人,博士后,主要从事冰川区雪冰水化学和环境化学研究。
E-mail: fengfangjs2006@163.com

致谢: 对天山冰川观测试验站参加本研究的所有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提供了大量帮助,在此一并表示感谢!

化学研究进行了大量基础工作^[18-20]。本文以乌鲁木齐河主要产流区——山区流域作为研究区域,基于2006、2007年沿河源冰川区到中游山区6个水文站点全年定期持续采集的径流样品,结合前人多年相关研究经验,对流域山区水化学特征进行系统的研究,揭示出河流水化学组成、演化过程及其影响因素,以期为区域水化学、地球化学的研究积累研究数据,也为乌鲁木齐河流域合理开发利用水资源提供基础资料。

1 研究区概况

乌鲁木齐河流域(43°00' ~ 44°07' N, 86°45' ~ 87°56' E)是西北山区典型的内陆河,属于天山北坡内陆河水系中的中等流域,山区流域是主要产流区,特别是上游山区为降水量最多区,产流多、河水流量大,流域外围被广阔的沙漠和戈壁包围(图1)。流域高山区为冰川冰缘作用区,3 600 m以上发育有现代冰川,其中1号冰川(43°05' N, 86°48' E)为河源区面积最大的冰川,多年平均雪线海拔约4 075 m。气候变暖导致1号冰川明显退缩,据观测1962—2010年1号冰川末端退缩了224.6 m (9.4%),冰川面积减少了0.304 km²(15.4%)^[21]。流域上中游以河槽侵蚀发育为主,河网发育,是主要径流形成区,山口以下为径流散失区。

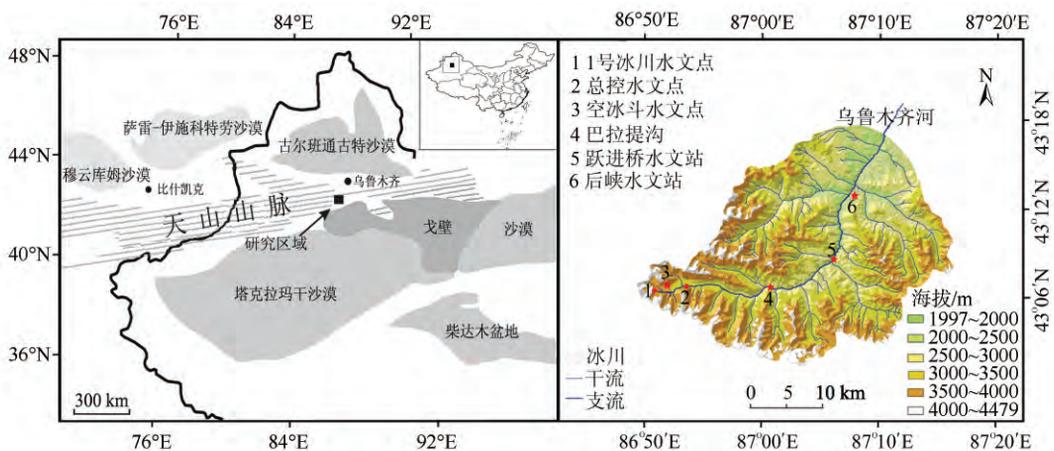


图1 天山乌鲁木齐河流域山区及采样点分布

Fig. 1 Sketch map showing the location of the study area and sampling sites

该流域位于欧亚大陆中部,远离海洋,属于典型的大陆性气候,山区气温随着高度增加而递减,递减率以夏季最大。据河源区大西沟(3 539 m)和中游后峡(2 130 m)气象站统计资料显示,多年平均气温分别为-5.2 ℃和1.1 ℃,年均降水量分别为458 mm和401 mm。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,5—9月是主要的降水发生期,集中了全年90%的降水,同期亦是冰川主要消融期^[22]。河流与地质构造走向大致一致,以跃进桥为界限分为上下两段,也是乌鲁木齐河流域流向的转换点,河流大致由西向东转为南北向(图1)。

2 样品采集与测试

河源区冰川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, 表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、2007年河流未断流期(5—9月每日14:00), 本次研究在河源区共采集径流样品655个: 2006年312个, 2007年343个。1号冰川、空冰斗和总控3个水文点2006、2007年分别采集样品107、96、109个和111、109、123个。

同期在乌鲁木齐河上中游布设有3个河水采样点: 巴拉提沟、跃进桥和后峡水文站(图1, 表1)。采样时间为2006、2007年, 全年12个月持续进行采样, 采样频率为1周1次, 采样步骤与河源区相同, 采样后密封保存。本次研究在上中游共采集径流样品306个: 巴拉提沟102个(2006、2007年各51个); 跃进桥103个(2006年51个, 2007年52个); 后峡101个(2006年51个, 2007年50个)。在野外取样和处理样品过程中戴上聚乙烯手套, 以最小程度地减少污染; 采样尽量在自然水流状态下进行, 不能扰动水流和底部沉积物, 以保证样品代表性。

表1 研究区域采样点信息

Table 1 List of the sampling sites used in this paper

站 点	海拔/m	经度(E)	纬度(N)	控制流域面积/km ²	采样周期
1号冰川水文点*	3 693	86°49'16"	43°06'52"	3.34	每日
空冰斗水文点*	3 805	86°49'38"	43°07'09"	1.68	每日
总控水文气点*	3 405	86°52'05"	43°07'03"	28.90	每日
巴拉提沟	2 632	87°00'26"	43°06'57"	—	每周
跃进桥水文站	2 334	87°06'07"	43°08'52"	310.00	每周
后峡水文站	2 130	87°07'03"	43°12'42"	381.03	每周

注: * 表示站点为河源冰川作用区观测点。

所有样品从野外运回后于-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冰冻圈科学国家重点实验室内完成。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CO₂和H⁺的影响, 样品在密封样品瓶内自然融化后立即进行测试^[23]。HCO₃⁻浓度使用滴定法进行测定。K⁺、Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺等阳离子浓度使用PE2380型原子吸收光谱仪测定, 4种主要离子的测量精度在10 ng/g以内。Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻三种阴离子浓度使用Dionex100型离子色谱仪测定, 精度可以达到ng/g量级^[24]。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。

3 结果分析与讨论

3.1 径流主要水化学组成特征分析

鉴于数据量较大, 表2只列出了采样时段内6个站点径流样品中各种化学指标的特征值。如表2所示, 河源高山区3个水文点冰川径流中, 阳离子以Ca²⁺占绝对优势, 占阳离子总数的81%~84%, 其它3种阳离子含量较低, 以1号冰川径流为例: Mg²⁺、K⁺、Na⁺分别占阳离子总数的7%、5%和4%; 阴离子以HCO₃⁻和SO₄²⁻为主, 两者之和占阴离子总数的90%以上, 其中HCO₃⁻占阴离子总数的57%~66%, SO₄²⁻占阴离子总数的范围为28%~39%, 其它两种阴离子含量很低。因此, 按前苏联学者舒卡列夫水化学类型划分

方法, 冰川径流离子类型为 $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ 。1号冰川、空冰斗和总控径流平均阳离子浓度总和($\text{TZ}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}$)分别为 17.15、10.36 和 17.19 mg/L, 平均阴离子浓度总和($\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$)分别为 49.67、30.76 和 50.56 mg/L; 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。

EC 和 TDS 均值排列顺序为总控 > 1号冰川 > 空冰斗径流, 总控径流 EC 和 TDS 均值最高(93.73 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 和 59.99 mg/L), 空冰斗径流均值最小(57.24 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 和 36.64 mg/L)。1号冰川径流 EC 和 TDS 峰值(249.30 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 和 159.36 mg/L)远高于空冰斗和总控径流, EC 和 TDS 变化幅度较大(表 2)。这主要与河源区各水文断面控制流域内不同下垫面环境有关, 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^[20]; 空冰斗径流缺少冰川作用, 径流形成过程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^[6]; 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 TDS 值趋高的一般规律。

表 2 各站点径流离子浓度(mg/L)、pH 值、EC($\mu\text{s}/\text{cm}$)、TDS(mg/L)的特征值

Table 2 The characteristics of ionic concentrations (mg/L), pH, EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$) and TDS (mg/L) of runoff

站点	项目	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	HCO_3^-	EC	TDS	pH 值
1号冰川 水文点	最大值	39.40	4.11	1.28	1.98	91.14	4.83	1.74	83.41	249.30	159.36	9.18
	最小值	4.34	0.26	0.15	0.21	0.30	nd	0.06	10.06	29.00	18.56	6.86
	平均	14.38	1.18	0.64	0.95	19.59	1.09	0.67	28.32	91.66	58.66	7.67
空冰斗 水文点	最大值	19.50	2.18	2.31	1.12	39.46	4.46	5.86	46.04	127.70	81.73	9.54
	最小值	2.32	0.14	0.09	0.02	0.98	0.05	0.05	2.39	17.40	11.14	6.64
	平均	8.67	0.81	0.70	0.17	8.55	1.19	0.97	20.06	57.24	36.64	8.08
总控 水文点	最大值	27.33	3.45	4.51	2.10	44.45	4.80	5.90	63.71	185.10	118.46	9.67
	最小值	0.64	0.03	0.13	0.12	0.88	nd	0.22	0.68	17.70	11.33	6.23
	平均	13.86	1.35	1.27	0.71	14.98	1.27	1.13	33.18	93.73	59.99	8.47
巴拉提沟	最大值	39.32	5.54	7.46	1.62	74.30	5.08	10.26	96.87	261.00	167.04	9.14
	最小值	5.10	0.15	0.28	0.16	1.31	0.07	0.02	5.71	32.00	20.48	7.23
	平均	24.53	3.03	2.98	0.93	40.91	2.55	2.58	40.36	171.51	109.81	8.11
跃进桥 水文站	最大值	39.75	7.66	12.37	1.41	96.58	4.93	5.44	127.14	310.00	192.64	8.83
	最小值	16.11	1.28	1.29	0.32	15.60	0.60	0.61	4.62	111.30	71.23	7.47
	平均	28.85	4.78	6.41	0.97	55.52	2.74	2.75	52.74	209.13	133.84	8.15
后峡 水文站	最大值	39.98	7.73	12.33	1.62	80.63	5.41	5.49	88.12	319.00	159.00	9.15
	最小值	10.83	0.80	0.81	0.31	10.57	0.44	0.41	22.68	68.60	37.70	7.52
	平均	26.80	3.51	4.63	0.79	46.73	2.18	2.23	47.66	189.43	99.17	8.28

注: nd 表示浓度未检测到, 低于仪器监测限度。

乌鲁木齐河上中游巴拉提沟、跃进桥和后峡 3 个站点径流中平均阳离子浓度总和 TZ^+ 分别为 31.47、41.01 和 35.73 mg/L, 平均阴离子浓度总和 TZ^- 分别为 86.40、113.75 和 98.80 mg/L, 与河源区 3 个水文点相比, 各项对应的离子浓度都有明显增高。径流中离子含量阳离子以 Ca^{2+} 占绝对优势, 巴拉提沟、跃进桥和后峡径流中 Ca^{2+} 平均浓度分别占阳离子总数的 78%、71% 和 75%; 阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 两者之和分别占阴离子总数

的94%、95%和96%,其中 HCO_3^- 占阴离子总数的46%~48%, SO_4^{2-} 占阴离子总数的范围为46%~47%,河流主要离子类型也为 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} 。径流pH均值分别为8.11(7.23~9.14)、8.15(7.47~8.83)和8.28(7.52~9.15),呈弱碱性,与河源区径流相似。

巴拉提沟、跃进桥和后峡径流中EC和TDS含量均值分别是171.51 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 和109.81 mg/L、209.13 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 和133.84 mg/L以及189.43 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 和99.17 mg/L。3个水文站点河流离子组成差异不明显,但EC和TDS含量存在明显差异:EC含量显示跃进桥>后峡>巴拉提沟径流,且TDS含量显示跃进桥>巴拉提沟>后峡径流,位于下游的后峡径流的离子含量明显低于上游跃进桥。这里主要受流域山区地理-地貌特征及水文差异影响,由于后峡地区覆盖山地栗钙土,土质较硬而稳渗率较大,且是山区流域暴雨径流主要形成区,土壤水体中化学物质含量虽较高,但随降水强度越大或时间越长,土壤水被稀释的程度越高,输送到径流中化学物质浓度则越低,因此,造成后峡断面河流离子浓度偏少^[18]。

3.2 水化学随时间变化特征及与径流量的关系

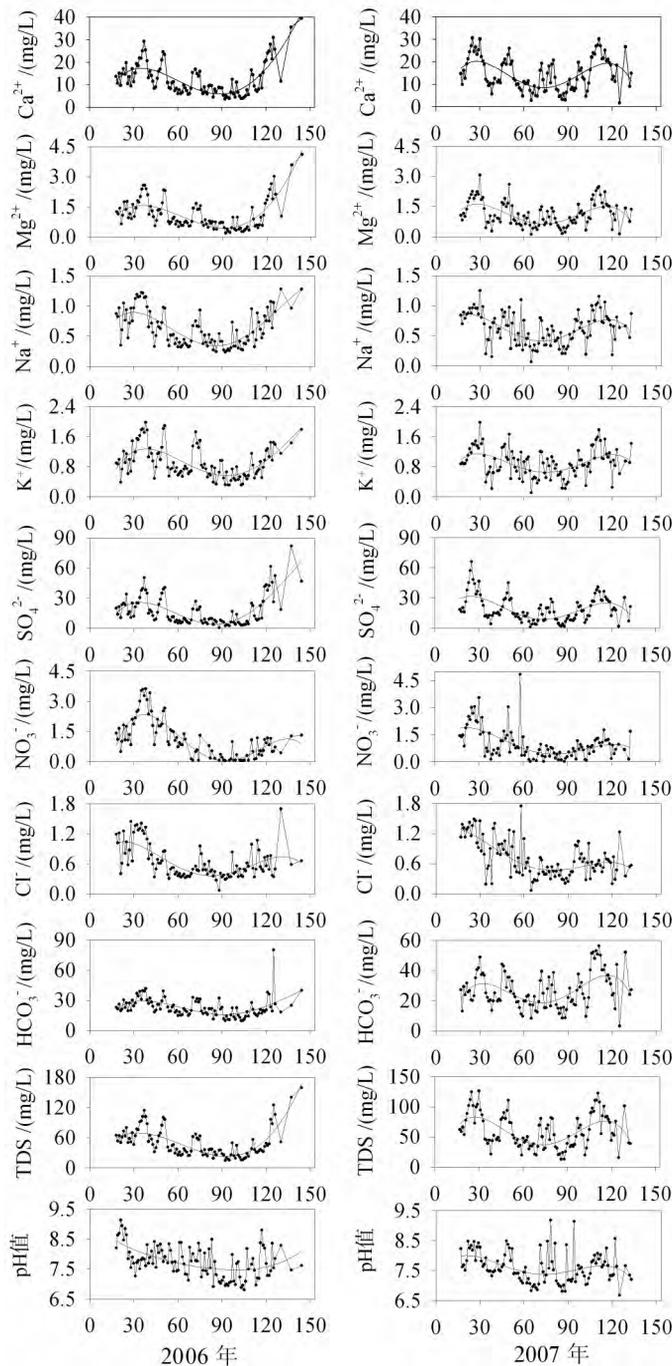
河源冰川作用区径流属于季节性河流,径流集中在5—9月,受冰川作用强烈。对冰川径流水化学随时间变化特征进行探讨,图2为受冰川作用最为强烈的1号冰川水文点径流中主要离子浓度、pH值和TDS浓度的日变化过程。如图所示,冰川径流中各项指标年内变化具有一致性:总体上呈先下降然后上升的趋势。5月消融初期存在峰值,之后逐渐减小,到7月或8月达到全年最低值后又开始增大,到9月重新达到较高值。即消融强烈时(7—8月河源区平均气温最高,降水集中,冰川消融强烈,河流流量最大),冰川径流中离子浓度较低;消融初期和末期(5月和9月,河流流量较小),冰川径流中离子浓度较高,即与日径流量变化表现出相反趋势。

以积雪和冰川融水补给为主的流域,河水中化学成分的日际和月际变化与流量变化具有显著的关系。前人许多研究也显示,大部分河流径流量与径流中TDS浓度呈乘幂函数的关系^[8,13],具体公式如下:

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

式中: C 为河流TDS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3所示,2006、2007年1号冰川水文点径流中TDS浓度和日径流量拟合参数 b 值分别为-0.48和-0.72,均小于-0.4,表明1号冰川水文点日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。

上中游所有径流水化学特征年内季节性变化基本一致,本文以跃进桥径流为例进行讨论。如图4所示,径流中主要离子、TDS和EC含量存在显著季节性变化特征:冬春季浓度高,夏秋季节浓度低,与径流量呈明显相反的变化趋势,与河源冰川径流年内变化规律相似。7月伴随强降水和高温天气流域出现洪峰,对应径流中主要离子浓度,特别是TDS浓度迅速降低,出现最小值。而pH值年内变化表现出与径流量略微相同的变化趋势:冬春季浓度较低,夏秋季节浓度较高。pH值反映河流中 H^+ 的活度,在夏秋季水位较高时pH值也出现增大趋势,水位缓慢降低过程中pH值总体上降低,与离子浓度变化特征表现相反趋势,说明离子在溶入水中的同时增加了水中 H^+ 的活度,即表示其它离子出现主要源于偏酸性物质输入。



注：横坐标为5—9月的天数。

图2 1号冰川水文点径流中主要离子、pH值和TDS浓度随时间变化过程

Fig. 2 Variations of the major ion concentrations, pH and TDS at Glacier No. 1 station in 2006 and 2007

3.3 水化学特征演化及其影响因素

陆地河流离子主要来源于大气输送、岩石和矿物风化及人类活动输入，通常使用Gibbs半对数坐标图解对其主要来源进行分析，是定性判断河流水化学组成来源的重要

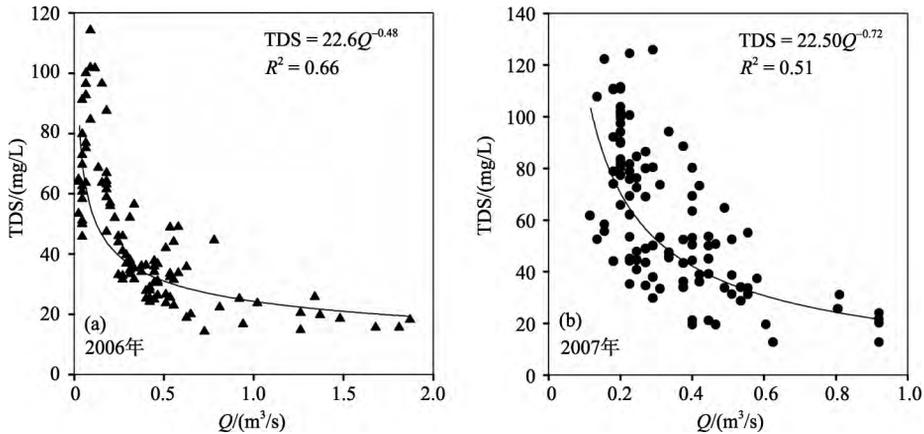


图3 1号冰川水文点径流中TDS与日径流量之间的关系

Fig. 3 Relationship between TDS and the diurnal discharge in runoff at Glacier No. 1 station

手段^[2]。纵坐标以对数刻度表示TDS, 横坐标以算术值表示 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 质量浓度比值(图5)。

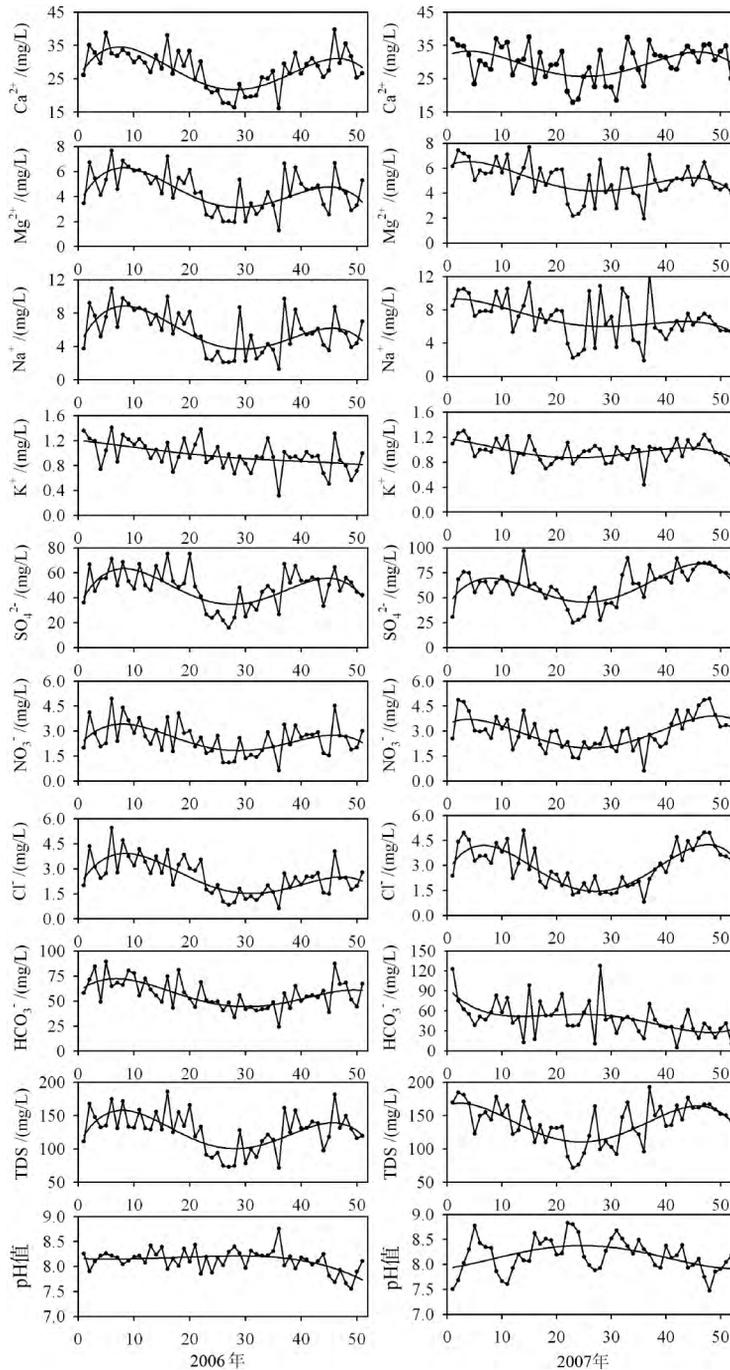
Gibbs指出, TDS含量很低且具有较高离子比值(接近于1.0)的河流, 主要受大气降水补给影响; TDS含量稍高且离子比值小于0.5的河流, 其离子主要来源于岩石的风化释放; 落在图右上角TDS含量很高且离子比值亦高(接近于1.0)的河流则分布在蒸发作用很强的区域。如图5所示, 乌鲁木齐河流域山区6个站点的径流中主要离子浓度 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的比值均小于0.5, 且河源区3个水文点基本上都集中在小于0.2的范围内, 离子化学组成靠近岩石风化的控制端元, 表明流域径流中离子组成主要受岩石风化作用影响。

Gibbs图示已表明影响河流水化学性质的主要过程是岩石风化作用, 即陆地可溶性岩石(硅酸盐、碳酸盐、蒸发盐和硫化物矿物)成分风化, 一般采用Piper图来解释河流水化学组成及成因。例如: 纯碳酸盐的风化物质以 HCO_3^- 为主, 样点均落在 HCO_3^- 组分一端; 蒸发盐矿物风化产物应落在 Cl^- 的一端; 一般在阳离子三角图上, 蒸发盐矿物风化产物应落在 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 一端, 石灰岩风化产物应落在 Ca^{2+} 一端, 白云岩风化产物应落在石灰岩 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ 线中间($\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1$)。为进一步分析岩石风化对流域水化学组成的影响, 对乌鲁木齐河流域山区6个站点水样离子含量按质量浓度分别作Piper三角图(图6)。

就阳离子三角图来说, 河源区径流各组分点分布在图的左下角, 说明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是阳离子的主要组成部分, Na^+ 和 K^+ 含量甚微, 且分布在 Ca^{2+} 高值端, 显示 Ca^{2+} 在阳离子中占绝对优势; 阴离子三角图显示所有水样组分点紧贴 HCO_3^- 轴分布, 说明流域径流样品中 Cl^- 离子含量微乎其微, 阴离子主要以 HCO_3^- 居多, 其次为 SO_4^{2-} 离子。

上中游径流中水化学组成特征与河源区Piper三角图相似(图6), 但存在差别, 在阳离子当量数中, Ca^{2+} 所占比例有所下降, 由90%以上降到约80%, 相应 Mg^{2+} 比例有所上升; 阴离子当量数中, 主要是 HCO_3^- 由85%左右降低到约60%, 中游流域多数水样位于 HCO_3^- 轴的低端值($< 50\%$), 而 SO_4^{2-} 比例明显增加。主要是钙镁碳酸盐和硫酸盐浓度对比变化, 上中游河流中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子含量有大幅度的增长, 导致 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 离子浓度比例有所下降。

结合本区水文地质情况来看, 由于流域山区岩性为火成变质岩, 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 SO_4^{2-} 存在应该与含S矿物的氧化密切相关

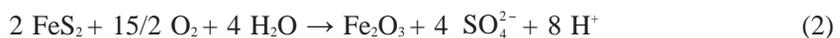


注：横坐标为全年周数。

图4 跃进桥水文站径流中主要离子、pH值和TDS浓度随时间变化过程

Fig. 4 Variations of the major ion concentrations, pH and TDS at Yuejinqiao station in 2006 and 2007

关^[18]。乌鲁木齐河流域山区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。另外，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Ca²⁺和Mg²⁺离子居多，各站点(Ca²⁺ + Mg²⁺) / (Na⁺ + K⁺)平均摩尔浓度

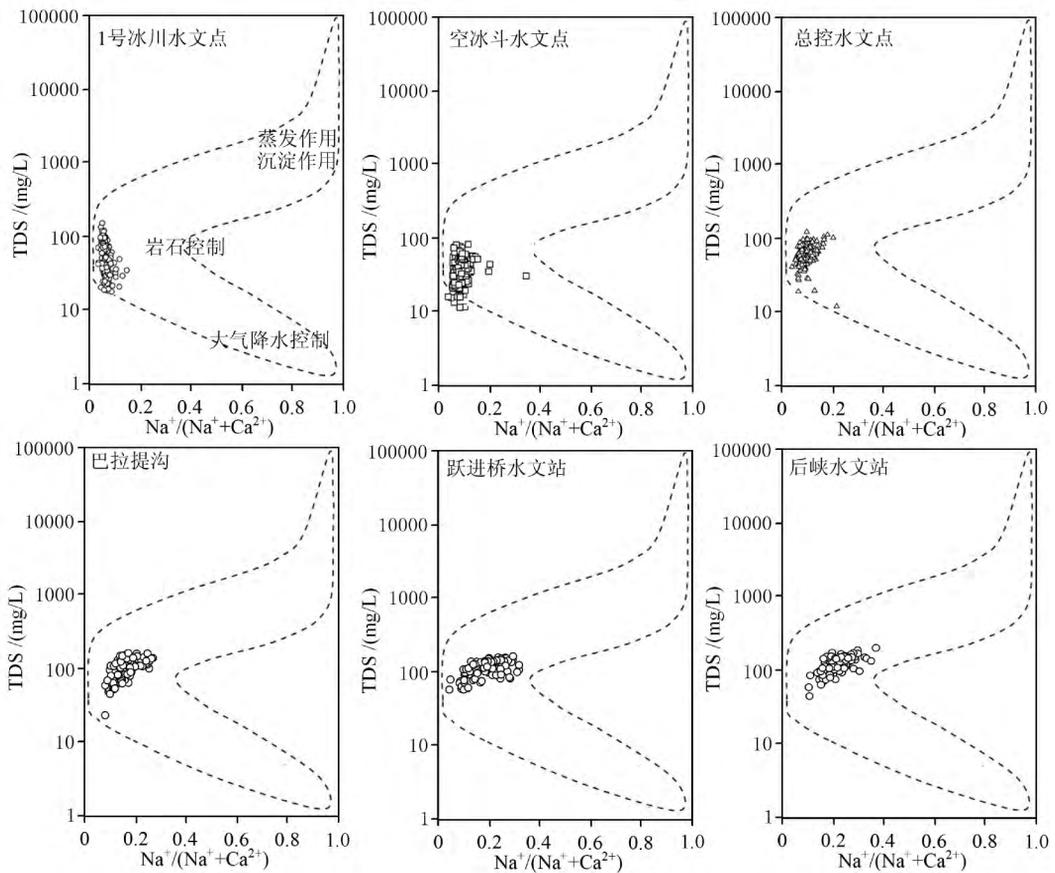
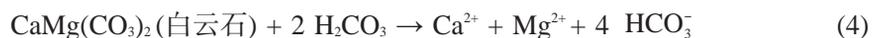
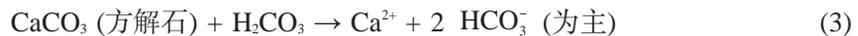


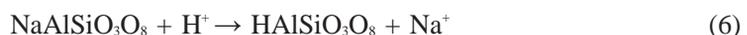
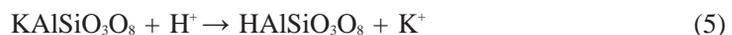
图5 径流水化学的Gibbs分布模式

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

比值范围为3.33 ~ 7.82，远大于1(表3)，碳酸盐风化是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源。径流均呈弱碱性，径流形成过程中明显发生了 H^+ 损耗，上述硫铁矿反应产生的 H^+ 为碳酸盐的溶解提供了条件。河源区径流 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$ 的摩尔浓度平均比值分别为0.88、0.76和0.74，在0.5 ~ 1之间；上中游径流中该比值分别为1.34、1.34和1.08，均 > 1 (表3)，进一步说明除硫化物氧化形成 SO_4^{2-} 外，碳酸盐风化是影响径流离子形成的主要过程。径流离子中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平均浓度比值为3.88 ~ 7.33(表3)， Ca^{2+} 占主要优势，说明碳酸盐风化主要为方解石水解。反应式为：



H^+ 同时也可以引起类长石类矿物水解。但径流中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 平均摩尔浓度比值远大于1，与上地壳硅酸盐中的比例为1相差很大，因此硅酸盐风化对离子组成影响很小。



所有径流样品中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (1/2 \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 平均摩尔浓度比值都非常接近1:1(从河源区往下6个站点径流离子比值分别为0.94、0.99、0.95、0.98、0.91和0.93，表

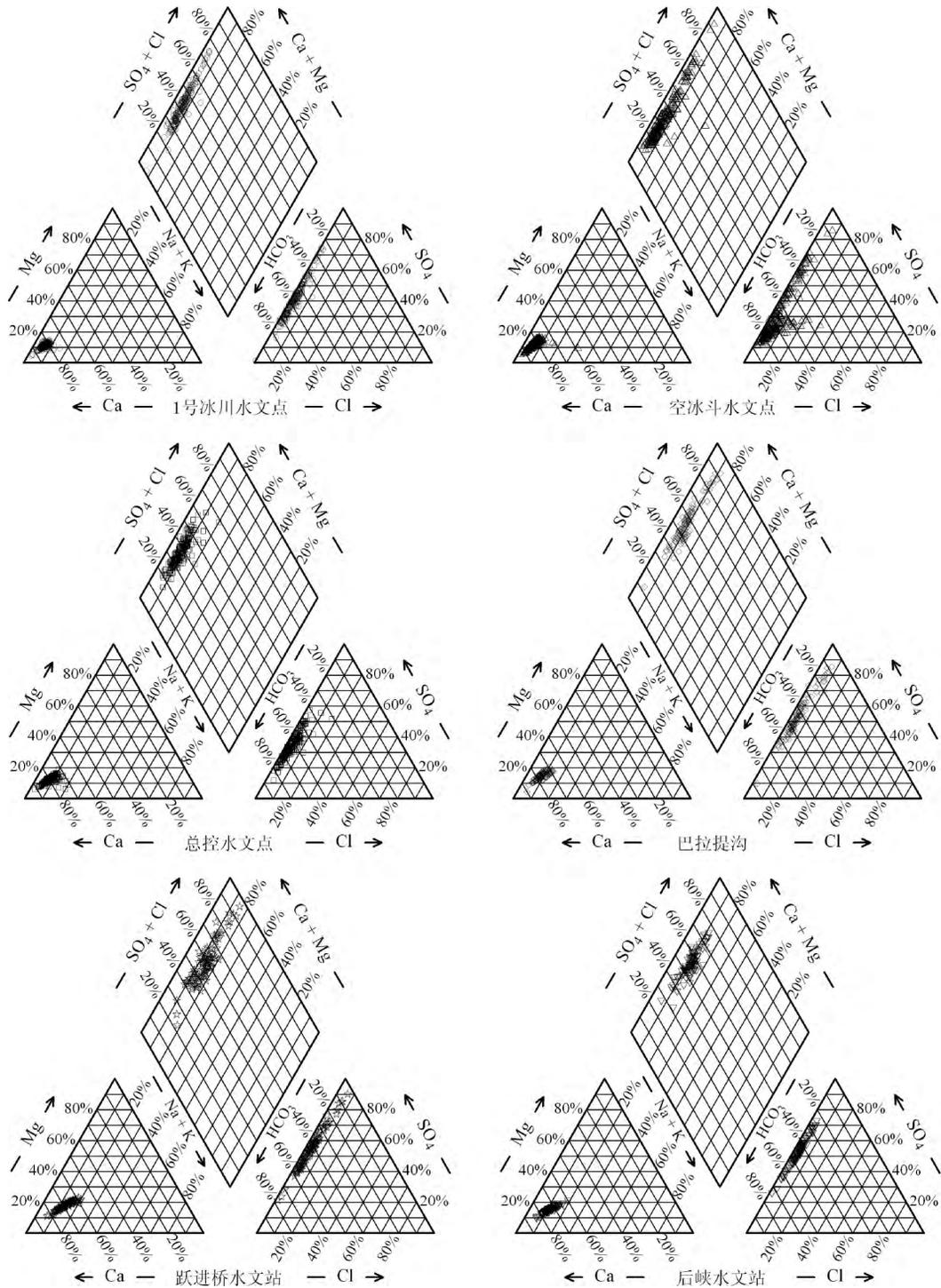


图6 径流中阴阳离子组成的Piper三角图

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

3), 也证实反应式(2) ~ (4)为离子形成主要水岩反应过程, 表明乌鲁木齐河整个流域山区径流主要离子组成的来源为碳酸盐风化和含S矿物的氧化。

另外, 河源区径流中($Mg^{2+} + SO_4^{2-}$)和 HCO_3^- 离子摩尔浓度比值分别为0.55、0.37和

表3 流域山区各站点径流主要离子的平均摩尔浓度比值

Table 3 Mean molar concentration ratio of major ions in runoff at six stations

离子摩尔浓度比值	1号冰川 水文点	空冰斗 水文点	总控 水文点	巴拉提沟	跃进桥 水文站	后峡 水文站
$\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	7.33	6.45	6.15	5.44	3.88	6.15
$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$	0.88	0.76	0.74	1.34	1.34	1.08
$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	7.82	7.17	5.48	5.37	3.33	4.85
$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (1/2 \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	0.94	0.99	0.95	0.98	0.91	0.93
$(\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}) / \text{HCO}_3^-$	0.55	0.37	0.39	0.83	0.90	0.81

0.39, 而上中游径流离子比值分别为0.83、0.90和0.81, 相比之下, 上中游径流中($\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)和 HCO_3^- 浓度比值要明显高于河源区, 径流中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子浓度比例明显有所增长, 表明乌鲁木齐河流域在从河源往下游流动, 径流演化过程中含S矿物氧化形成的硫酸盐对径流离子组成的贡献率逐渐增加。

4 结论

本文基于2006、2007两年沿乌鲁木齐河源冰川区到中游低山区6个水文站点定期采集的径流样品, 对流域山区径流水化学特征进行了系统的研究, 得到以下主要结论:

(1) 所有径流样品中阳离子以 Ca^{2+} 占绝对优势, 阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 其它几种离子含量较低, 离子组成为 $\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ 型, 呈弱碱性。河源区冰川径流中EC和TDS均值总控 > 1号冰川 > 空冰斗, 其中1号冰川径流受冰川作用强烈, EC和TDS峰值高于其它两个水文点。上中游径流EC均值跃进桥 > 后峡 > 巴拉提沟, 且TDS均值跃进桥 > 巴拉提沟 > 后峡, 后峡径流中离子含量明显低于跃进桥。从质量浓度来看, 与河源区相比, 上中游径流中所含各项离子、EC和TDS含量明显升高。

(2) 冰川径流中离子浓度年内变化呈现出与径流量相反趋势, 7—8月达到全年最低值, 1号冰川径流TDS受日流量影响显著, 甚至超过了一般河流的程度; 上中游径流中离子浓度存在显著的季节性变化, 冬春季节浓度较高, 夏秋季节浓度较低, 与全年径流量变化趋势相反。

(3) 据Gibbs图示表明, 控制流域山区径流离子组成的主要过程是岩石的风化作用。结合主要离子摩尔浓度比值和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。与河源区相比, 上中游径流中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子浓度比例明显增长, 表明流域径流演化过程中, 含S矿物的氧化作用对径流离子组成的贡献率逐渐增加。

参考文献:

- [1] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 赣江上游河流水化学的影响因素及DIC来源[J]. 地理学报, 2007, 62(7): 764-775.
- [2] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, 170: 1088-1090.
- [3] 王双合, 胡兴林, 赵治文, 等. 甘肃省河流天然水化学特征的分布规律及控制因素分析[J]. 冰川冻土, 2010, 32(2): 373-380.
- [4] 蒲焱, 何元庆, 朱国锋, 等. 玉龙雪山周边典型河流雨季水化学特征分析[J]. 地理科学, 2011, 31(6): 734-740.
- [5] Yang L H, Song X F, Zhang Y H, et al. A hydrochemical framework and water quality assessment of river water in the upper reaches of the Huai River Basin, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, doi: 10.1007/s12665-012-1654-7.

- [6] 冯芳, 李忠勤, 张明军, 等. 天山乌鲁木齐河源区径流水化学特征及影响因素分析[J]. 资源科学, 2011, 33(12): 2238-2247.
- [7] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers [M]// Drever J I. Treatise on Geochemistry, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. Elsevier, 2003: 207-223.
- [8] Gislason S R, Oelkers E H, Eiriksdottir E S, *et al.* Direct evidence of the feedback between climate and weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277: 213-222.
- [9] 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.
- [10] 王亚平, 王岚, 许春雪, 等. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J]. 地质通报, 2010, 29(2-3): 446-456.
- [11] Hodson A, Tranter M, Gurnell A, *et al.* The hydrochemistry of Bayelva, a high Arctic proglacial stream in Svalbard [J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 257: 91-114.
- [12] Feng F, Li Z Q, Jin S, *et al.* Hydrochemical characteristics and solute dynamics of meltwater runoff of Urumqi glacier No.1, eastern Tianshan, Northwest China [J]. *Journal of Mountain Sciences*, 2012, 9(4): 472-482.
- [13] 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.
- [14] 胡汝骥, 马虹, 樊自力, 等. 新疆水资源对气候变化的响应[J]. 自然资源学报, 2002, 17 (1): 22-27.
- [15] 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.
- [16] 孙美平, 李忠勤, 姚晓军, 等. 1959 - 2008年乌鲁木齐河源1号冰川融水径流变化及其原因[J]. 自然资源学报, 2012, 27(4): 650-660.
- [17] 李忠勤, 沈永平, 王飞腾, 等. 冰川消融对气候变化的响应——以乌鲁木齐河源1号冰川为例[J]. 冰川冻土, 2007, 29(3): 333-342.
- [18] Williams M W, Yang D Q, Liu F J, *et al.* Controls on the major ion chemistry of the Urumqi River, Tian Shan, People's Republic of China [J]. *Journal of Hydrology*, 1995, 172: 209-229.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 张寅生, 康尔泗, 刘潮海. 天山乌鲁木齐河流域山区气候特征分析[J]. 冰川冻土, 1994, 16(4): 333-341.
- [23] 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.
- [24] 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.

Analysis on the Hydrochemical Characteristics in the Upper Reaches of Urumqi River Basin, Eastern Tianshan

FENG Fang^{a,b}, FENG Qi^a, LI Zhong-qin^b, LIU Wei^a, JIN Shuang^b

(a. Alashan Desert Eco-Hydrology Experimental Research Station, b. State Key Laboratory of Cryospheric Sciences / Tianshan Glaciological Station, Cold and Arid Region Environment and Engineering Research Institute, CAS, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the hydrochemical composition and evolution of runoff in the upper reaches of the Urumqi River Basin, eastern Tianshan. The 2-year continuous runoff samples were analyzed for major cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , and K^+) and anions (HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^-), pH, electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) at six hydrological stations during 2006 and 2007. The results revealed that calcium was the dominant cation, while bicarbonate and sulphate were the dominant anions, and the mean pH was slightly alkaline in 2006 and 2007 at all locations. The order for the mean of TDS and EC was Zongkong > Glacial No. 1 > Kongbingdou station at the headwaters region, and the peak values at Glacier No. 1 station was the highest with a large amplitude. From the Piper trilinear nomograph, we concluded that the formation process of runoff in the upper reaches of the Urumqi River Basin existed similarity principles. Based on the results of Gibbs distribution pattern and the ion ratios, this paper further explored that the main processes were carbonate weathering, pyrite weathering and feldspar weathering in rocks, and Ca^{2+} and HCO_3^- were the dominant cation and anion during the carbonate weathering process. The ratios of Mg^{2+} and SO_4^{2-} ion concentrations were increased along the upstream to downstream indicating that the contribution rate of mineral oxidation of pyrite was increased gradually in the evolution process of the river.

Key words: hydrochemistry characteristics; ionic concentrations; TDS and EC; rock weathering; Urumqi River