doi: 10. 13866/j. azr. 2017. 04. 22

# 天山冰川区山溪河水化学成分变化过程分析<sup>®</sup>

何正强<sup>1</sup>, 李忠勤<sup>2</sup>, 陈天乐<sup>1</sup>, 胡立安<sup>1</sup>, 杨继帅<sup>1</sup>

(1. 兰州大学资源环境学院,甘肃 兰州 730107;

2. 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,天山冰川观测试验站,甘肃 兰州 730000)

摘 要: 2014 年 8 月在天山北坡中段对玛纳斯河流域西部鹿茸冰川的考察中,采集了冰川表面融水径流至大南沟 出山口以及流域内其他主要河流的水样共 30 个,从氢氧同位素关系、Gibbs 图分析、水化学 Pipper 图分析以及相关 分析,定量分析了由冰川、降水补给源到出山口的径流不同离子的变化特征和影响因素。结果表明: 海拔 2 000 m 以上高山地区的河水均属 TDS( total dissolved solids "总溶解固体)小于 100 mg • L<sup>-1</sup>的低矿化度甘甜淡水。河水呈 弱碱性 pH 介于 6.92 ~ 7.86 与 TDS、*EC* 具有较好的相关性。河水含有的主要阴阳离子浓度为: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>; Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>。各离子含量整体随着与河床接触时间增加和水流延伸而缓慢增大,不同离 子变化过程存在差异。河床岩石成分和离子间复杂的相互作用是导致差异的主要原因。其影响力为: 水岩作用 > 降水贡献 > 蒸发浓缩。硫酸盐岩贡献较大,导致 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 增加尤为明显; 水化学类型由 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Ca<sup>2+</sup>型转化为 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) - Ca<sup>2+</sup>型。Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>等离子主要受到水化学相互作用的影响。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要来自人类活动 和自然生物作用, F<sup>-</sup>主要来自水 – 岩作用。

关键词:山溪河水;冰川区;水化学特征;变化过程;玛纳斯河流域

冰川是地球上储量最大的淡水资源储库 因此, 在过去几十年中倍受研究人员关注<sup>(1-3)</sup>。开展冰川 融水的水文化学研究,不仅有助于人们了解未来气 候情景下山区河流水质的变化,还可以为大气环境 和高山生态环境之间的相互作用关系研究作铺 垫<sup>(4)</sup>。在我国西北干旱区,绿洲赖以生存的水资源 主要来源于周围的山地,而广泛分布于高山区的冰 川所形成的径流又是山区水资源的重要组成部 分<sup>(5)</sup>。绿洲寓于荒漠之中,如果绿洲耗掉大量的水 分使荒漠地区水分供应不足,则会导致荒漠向绿洲 进逼<sup>[6-7]</sup>。高山区的冰雪融水和上游的降水是玛纳 斯河流域的主要河流补给水源<sup>(8)</sup>。因此,本文以玛 纳斯流域鹿角湾冰川为例,着重关注从冰川末端至 下游出山口的水质变化过程,探究影响水质变化的 因素,为进一步了解冰川作用区河水水质特征和水 资源保护提供科学依据。

# 1 研究区概况

玛纳斯河发源于新疆天山北麓依连哈比尕山, 是准噶尔盆地南缘冰雪融水最多的一条内陆河流, 地处 43°27′~45°21′N 85°01′~86°32′E。流域总面 积  $1.98 \times 10^4 \text{ km}^2$  其中山区 5 150 km<sup>2</sup>。南部为天 山山地,山区有永久性冰川分布。玛纳斯河拥有 800 条冰川,面积 608.25 km<sup>2</sup>,储量 39 km<sup>3</sup>,是流域 内冰川数目最多、规模最大的一条河流,为源头天然 固体水库<sup>(9)</sup>。流域内自东向西分别由塔西河、玛纳 斯河、宁家河、金沟河、大南沟河、巴音沟河6条内陆 河流组成。该流域远离海洋、气候干燥 既有中温带 大陆性干旱气候特征,又有垂直气候特征,属于典型 的大陆性气候。全年光照充足,热量丰富,雨量稀 少 蒸发量大。据 1957—2005 年玛纳斯河上游肯斯 瓦特水文站的观测资料,当地年降水量为110~200 mm /年蒸发量 1 500~2 000 mm 蒸发量随高度的增 加而减少。海拔1000~3600 m 的山地有森林和荒 漠草原植被,土壤为灰漠土、栗钙土、棕钙土等高含 钙类土体,有利于农牧业生产的发展。近60多年 来 玛纳斯河流域已开垦了  $4.00 \times 10^5 \text{ km}^2$  的土地。 已发展为中国第4大灌区,成为新疆重要的棉花与 粮食高产基地<sup>(10-14)</sup>。

① 收稿日期: 2016 - 01 - 29; 修订日期: 2016 - 03 - 26
 基金项目: 兰州大学地理基地科研训练及科研能力提高项目(J1210065)资助
 作者简介:何正强(1995 - ) , 周, 研究方向为自然地理与资源环境. E-mail: 2315420522@qq.com

881-888 页

# 2 材料与方法

采样点位于玛纳斯河上游鹿角湾冰川融水主流 至大南沟出山口段,途径冰川、高山草甸、森林、草 原、荒漠草地等典型地貌景观分布区(图1)。还采 集了周围安集海河、大南沟河、宁家河、金沟河、玛纳 斯河出山口段的河水水样及降水、地下水样,共计 15个采样点、30个样品。分别于2014年8月5—6 日白天采得。采样时选择水位相对较深,流速较慢, 尽量靠近河流中间的位置,用河水清洗采样瓶3次 以上,采集河面下约2 cm 处水样,并使水样充满采 样瓶,每个位置采2瓶。在瓶上标注样品编号,并记 录下相应采样点的坐标。所采全部样品运抵兰州的 中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室测试分析, 采用 Dionex – 320 型和 ICS – 1500 型离子色谱仪对  $F^-$ 、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、 Mg<sup>2+</sup>进行测定,相对标准偏差(RSD)为0.17%~ 1.20%。详细的分析过程及原理见文献(15]。由于 采集的样品量少,所以没有测定样品中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓 度,所有样品的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度用离子平衡法估 算<sup>(16-17)</sup>。样品中的H<sub>x</sub>O同位素测试使用美国理加 公司(Los Gatos Research,LGR)DLT – 100型激光液 态水同位素分析仪。所测结果采用维也纳标准平均 海水(Vienna standard mean ocean water,V-SMOW) 来定义天然水稳定同位素的比率相对于V-SMOW 的千分差δ,测试的精度δD≤2% δ<sup>18</sup>O≤0.3‰。本 研究以浓度占绝对优势的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>为对 象,分析冰川作用区水中离子的主要来源和影响因 素。同时关注了Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等主要离子以及NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>等其他离子的来源和影响因素。



图 1 玛纳斯流域采样点分布

Fig. 1 Distribution of the sampling sites in the Manas River Basin

# 3 分析结果

## 3.1 水样化学数值特征

当地各离子质量浓度为  $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > F^-$ ;  $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ ,该流域主要阴阳离子为  $HCO_3^- \ SO_4^{2-} \ Ca^{2+}$ ,而  $Na^+ \ NO_3^- \ Cl^- \ K^+ \ Mg^{2+}$ 的质量浓度基本处于同一数量级(表1)。通过离子平衡法估算,降水和冰缘区中  $HCO_3^-$ 含量大于  $SO_4^{2-}$ ,与天山其他山区数据规律一致<sup>(18)</sup>。

从冰川末端向下至出山口的过程中,随着与河 床接触时间的增加,各离子含量、TDS等指数均呈逐 渐增加的趋势(图2)。其中, $SO_4^{2-}$ 增加特别明显, 含量从0.93 mg·L<sup>-1</sup>迅速增加至64.35 mg·L<sup>-1</sup>, 从占阴离子总量的18%上升至55% 取代 HCO<sub>3</sub> 成 为最主要的阴离子。Ca<sup>2+</sup>浓度也从2.47 mg·L<sup>-1</sup> 增加至44.92 mg·L<sup>-1</sup>,基本维持在占阳离子总量 的70%左右(图2)。按照前苏联学者舒卡列夫水 化学类型划分方法<sup>(19)</sup>,从冰川末端至出山口,水质

	衣I 所有样面离于浓度和电导率统计数据	
Tab. 1	Statistical results of ion concentration and electrical conductivity in all the sample	es

									v		-	
市口	HCO <sub>3</sub> -	$SO_4^2$ -	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl -	Ca <sup>2+</sup>	Na +	$Mg^{2}$ +	K *	F -	TDS	EC	<b>U</b>
坝日					/( mg	• L <sup>-1</sup> )					/( mS • m <sup>-1</sup> )	рп
最小值	6.48	0.93	0.00	0.19	2.47	0.20	0.16	0.04	0.00	8.20	16.40	6.92
最大值	105.30	88.11	5.18	2.45	72.45	21.61	12.31	1.44	1.31	214.00	429.00	7.86
平均值	44.84	32.49	3.53	1.25	28.45	5.28	4.18	0.59	0.19	86.23	172.46	7.20









图 3 主要阴阳离子变化趋势三角图 Fig. 3 Change trends of main anions and cations

由 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Ca<sup>2+</sup>型转化为(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) - Ca<sup>2+</sup>型 (图 3)。TDS 从 8.20 mg • L<sup>-1</sup>增加至 134.08 mg • L<sup>-1</sup>,海拔 2 000 m 以上均小于 100 mg • L<sup>-1</sup> 属于低 矿化度甘甜淡水。*EC* 与 TDS 存在极好的线性关 系: *EC* = 2.003TDS - 0.078; 河水样品 pH 均为略高 于 7 的弱碱性水。与 pH 之间的 Pearson 相关系数 为 0.563 在 0.05 水平上显著相关,水样可能受到 了水岩作用和冰川冰雪化学的影响<sup>(20)</sup>。

### 3.2 化学离子变化特征

Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>离子含量和占比变化趋势相似, 随着与河床接触时间的增加,含量和占比向下游逐 渐增大。但从冰川表面径流到冰川末端,当接触到 河床时3种离子的离子浓度和百分比出现下降,均 达到检测最低值。其中 Na<sup>+</sup>变化剧烈,K<sup>+</sup>变化最为 缓慢(图4、图5)。 $Mg^{2+}$ 浓度变化趋势与上述3种 离子相似,但离子含量占比变化不同,一直保持增加 趋势,虽然 $Mg^{2+}$ 浓度小于 $Ca^{2+}$ ,但增长速度远大于 $Ca^{2+}$ ,是增长倍数最大的阳离子(表2)。

#### 3.3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与F<sup>-</sup>变化特征

除了 8 大离子,河水中还含有大量的  $NO_3^-$  和其 他微量离子(表 3)。它们的来源更加多样,变化更 加复杂。本研究以  $NO_3^-$ 和  $F^-$ 为例加以讨论。 $NO_3^-$ 、



#### 图 4 次要离子浓度空间变化趋势

Fig. 4 Change trends of the concentrations of secondary ions







#### 表 2 各离子浓度增长倍数

Tab. 2 Growth multiples of the concentrations of ions

 $/(mg \cdot L^{-1})$ 

	S04 <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2 +</sup>	Cl -	Na +	K +
冰川径流	927.86	2 473.67	162.98	997.33	856.13	325.49
大南沟	64 346.16	44 918.84	7 688.25	2 454.97	7 532.19	595.31
增长倍数	69.35	18.16	47.17	2.46	8.80	1.83

表3 各	样点	NO <sub>3</sub>	与	$\mathbf{F}^{-}$	含量
------	----	-----------------	---	------------------	----

Tab. 3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and  $F^-$  concentrations at the sampling sites

	Tab. 3 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> and $F^-$ concentrations at the sampling sites									
	降水	冰川径流	冰川末端	分叉口前	自然河段	人工河段	大南沟	地下水		
F -	1 313.82	-	5.16	8.43	9.20	59.46	38.95	60.00		
$NO_3^-$	2 930.78	1 796.05	661.48	3 512.26	3 397.90	3 435.06	4.05	14 021.08		
$NO_2^-$	6.87	3.81	2.86	-	2.15	14.52	4.51	-		
$NH_{4}^{+}$	909.37	_	_	_	_	_	_	_		

注: - 表示未检出 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、F<sup>-</sup>。





NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>在一般条件下相当不稳定,它们之间有 成因联系并能相互转化,通常 NO<sub>3</sub> 含量较大<sup>(21)</sup>。 当地降水和上游河水均含有较高的 NO<sub>3</sub>。地下水 中 NO3 含量最高,大南沟处含量则很低。除此之 外 部分水样中检测出少量的 NO<sub>2</sub> ,降水中检测出  $NH_4^+$ 。当地降水中含有大量的  $F^-$  而在河水样品中 几乎检测不出 F<sup>-</sup>。

分析与讨论 4

4.1 水汽和离子来源

H、0 同位素特征是反映水汽来源的有效指标 之一。据分析,山区河水从上游至下游δD从 -81.12‰上升至-66.79‰ δ<sup>18</sup>0 从-12.37‰上升 至-10.26% (V-SMOW)。从图6可见,水样的同位 素值都落在全球标准降水线的左上方,一元线性回 归分析结果显示 δD = 6.898δ<sup>18</sup>O + 3.882‰ 斜率低 于全球标准降水线 8.0 和乌鲁木齐平均降水线 间 高于全球降雨氘盈余 10%。,与天山其他山区接 近<sup>(22)</sup>。已有研究表明 较低和较高的斜率均表明降 水受到源地水体强烈蒸发形成的局地水循环的影  $m^{(23-24)}$ 。岩石中的  $\delta^{18}$  0 含量一般比降水大 ,水岩 相互作用时会发生水化学同位素交换(如:Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub>+ 2H,<sup>16</sup>O→Si<sup>16</sup>O, +2H,<sup>18</sup>O) 是导致氘盈余较大的又一 原因。可见当地降水主要为近源蒸发补给,水化学 成分受到了陆源粉尘和水岩交换作用的影响<sup>(25)</sup>。

据图 7 分析,出山口附近各点 Na<sup>+</sup>/(Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>) 集中于 0.2 附近,而 TDS 为 150 mg・L<sup>-1</sup>左 右。上游为 0.1 mg • L<sup>-1</sup>和 50 mg • L<sup>-1</sup>左右,整体 处于岩石风化型控制区 ,再次说明当地河水水化学 成分主要受水岩作用影响<sup>(26)</sup>。同时显示大气降水 对上游水样中的离子也有一定的贡献 蒸发作用影 响不大。为了进一步确定其水岩作用类型,做出了 当地水化学的 Piper 三线图(图 8)。在三线图中 阳 离子落在了靠近 Ca<sup>2+</sup> 的一端,阴离子落在了靠近 HCO<sub>3</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>一端,说明其主要受到石灰岩和硫酸 盐岩风化的影响<sup>(27)</sup>。与新疆地区大多数河流影响 因素: 蒸发岩风化 > 碳酸盐岩风化 > 硅酸盐风化 > 大气输入这一情况存在差异<sup>(28-29)</sup>。

天然水中的可溶性无机离子主要来源于岩石和





Fig. 8 Piper diagram of hydrochemistry

土壤的风化分解以及大气的干湿沉降<sup>(20)</sup>。其中,冰 川表面径流中的离子主要来自降水(降雪)的补给 和部分散落在冰面的岩屑溶解。天山北坡广泛发育 着大量黑钙土和栗钙土,部分地区土壤 CaCO<sub>3</sub> 含量 达 7% ,CaCO<sub>3</sub> 在石灰岩、泥灰岩等岩石中含量更 高 超过 10%<sup>(30)</sup>。由玛纳斯河流域土壤类型图可 见<sup>(31)</sup> ,研究区冰湖采样点以上主要为花岗岩和石灰 岩碎屑 ,中游地区主要发育高山草甸土和林灌草甸 土 ,下游出山口处则主要为山地黑钙土和耕种栗钙 土 ,河流全程流经地区土壤含钙量均较高 ,是河水中 Ca<sup>2+</sup>的主要稳定来源。

 $CO_2 + H_2O = HCO_3^{-}(aq) + H^{+}(aq)$ 2H<sup>+</sup>(aq) + CaCO<sub>3</sub>(s) = Ca<sup>2+</sup>(aq) + 2HCO\_3^{-}(aq) (aq: 溶液; s: 固体)

从 Pearson 相关系数矩阵可见(表 4) 除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、 F<sup>-</sup>外 其他离子均和 TDS 具有较好的相关性,各离 子间也存在较好的相关性,水样中各主要离子来源 基本一致。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>与其他离子的变化规律差别较 大,说明其来源和影响因素与其他离子不同<sup>(20)</sup>。 可见,当地水样中化学离子主要来自当地石灰岩和 硫酸盐岩的风化产物及水岩作用过程中的离子 交换。

表 4 各离子与 TDS 的 Pearson 相关系数矩阵 Tab. 4 Matrix of correlation coefficients between ion concentrations and TDS

	HCO <sub>3</sub> -	$SO_4^2$ -	Ca <sup>2+</sup>	$NO_3^-$	Mg <sup>2</sup> +	Cl -	K +	Na <sup>+</sup>	F -
TDS	0.606	0.93	0.993	0.712	0.981	0.744	0.464	0.936	-0.234
F -	0.014	-0.286	-0.244	-0.086	-0.27	0.106	0.223	-0.171	
Na <sup>+</sup>	0.636	0.814	0.933	0.832	0.924	0.701	0.431		
K <sup>+</sup>	0.429	0.384	0.411	0.177	0.512	0.645			
Cl -	0.392	0.707	0.705	0.461	0.802				
$Mg^{2}$ +	0.599	0.907	0.966	0.679					
$NO_3^-$	0.732	0.485	0.761						
Ca <sup>2+</sup>	0.647	0.899							
$SO_{4}^{2}$ -	0.283								

注: 0.000 在 0.05 水平(双侧) 上显著相关; 0.000 在 0.01 水平(双侧) 上显著相关。

#### 4.2 变化过程及影响因素

大气中的  $CO_2$  溶解到降水中,使降水呈弱酸 性 岩石又受到偏酸性降水的淋溶 导致降水和地表 径流中富含  $Ca^{2+}$ 和  $HCO_3^-$ 。在向下游流动过程中, 随着海拔降低,水温逐步增加, $HCO_3^-$ 的溶解度降 低,其含量逐步下降,其他离子含量逐渐增加,但其 增加的过程受到复杂因素的影响而出现差异。当河 水流经硫酸盐岩(如石膏 •  $CaSO_4 • H_2O$  和黄铁 矿•  $FeS_2$ )地区,大量的  $SO_4^{2-}$ 和  $Ca^{2+}$ 通过淋溶作用 和氧化作用进入水中。在弱碱性环境下, $CO_3^{2-}$ 和  $HCO_3^-$ 比  $SO_4^{2-}$ 更易与  $Ca^{2+}$ 反应产生沉淀,从而使  $CO_3^2^-$ 和  $Ca^{2+}$ 对  $SO_4^{2-}$ 的抑制作用降低,使  $SO_4^{2-}$ 含 量和占比不断增加<sup>(32)</sup>,最后取代  $HCO_3^-$ 成为主要的 阴离子。在山区的河水中  $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^{-}$  含量较低  $Ca^{2+}$ 沉淀量有限 依然是主要阳离子  $\mu Ca^{2+}$ 的含量百分比因此并未明显的增加<sup>(33)</sup>。

$$2HCO_{3}^{-}(aq) + CO_{2}(aq) = H_{2}O + 2CO_{3}^{2-}(aq)$$
  

$$CaSO_{4}(s) = Ca^{2+}(aq) + SO_{4}^{2-}(aq)$$
  

$$CaSO_{4} + H_{2}O + 2CO_{3}^{2-}(aq) = Ca^{2+}(aq) + 2HCO_{3}^{-}(aq) + SO_{4}^{2-}(aq)$$

 $Ca^{2+}(aq) + 2HCO_{3}(aq) = CaCO_{3}(s) + CO_{2} + H_{2}O$ 

向下游流动的过程中,随着淋溶作用和蒸发作 用的积累,Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等离子含量会随着矿化度 的增大而增大。Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>的质量浓度和占比自然提 高 在海水中 Na<sup>+</sup>占阳离子总量的84%。但离子含 量的变化主要受到河床岩性的影响,蒸发作用十分 限, $Cl^-$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 增加速度远低于  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 。其 中, $Na^+$ 极易被淋溶和受吸附性阳离子交替作用影 响,比如  $Ca^{2+}$ 与胶体上的  $Na^+$ 发生交替,使  $Na^+$ 含 量和占比增加较快。而  $K^+$ 的迁移能力远低于  $Na^+$  因为, $K^+$ 易被植物吸收或土壤吸附,所以,上 下游  $K^+$ 没有较大变化<sup>(34)</sup>。

从冰川表面径流到末端, $Cl^- Na^+ K^+ 离子浓$ 度和百分比均出现下降,在冰川末端达到最低值。 末端河床岩石长期受到低矿化度淡水的淋溶,岩石 中 $Cl^- Na^+ K^+$ 等易溶离子流失严重、含量极低,加 之末端冰川融水的稀释,导致 $Cl^- Na^+ K^+$ 含量较 低。与河床接触后,其他离子含量,特别是碳酸盐岩 中含有的大量 $Ca^{2+} Mg^{2+}$ 进入水体,TDS迅速升高,  $Cl^- Na^+ K^+$ 占比随之减小,使 $Mg^{2+}$ 离子浓度增长 迅速。 $MgCO_3$ 的溶解度显著高于 $CaCO_3$ ,在干旱半 干旱地区低矿化水中,镁盐淋失较钙盐强,所以,  $Mg^{2+}$ 增加速度远大于 $Ca^{2+}$ 。但风化壳中 $Ca^{2+}$ 含量 高于 $Mg^{2+}$ ,因此,水中 $Mg^{2+}$ 浓度依然小于 $Ca^{2+}$ (35)。

 $MgCO_3$  (s) +  $CO_2$  +  $H_2O$  =  $Mg^{2+}$  (aq) +  $2HCO_3^{-}$  (aq)

CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq) + Ca<sup>2+</sup>(aq) = Mg<sup>2+</sup>(aq) + 2CaCO<sub>3</sub>(s) ↓ (↓: 沉淀)

### 4.3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 F<sup>-</sup>变化特征

当地地下水中 NO<sub>3</sub> 来自于微生物对动植物尸体和排泄物的分解及硝化作用,直接产生 NO<sub>3</sub> 或先 产生 NO<sub>2</sub> 再被氧化为 NO<sub>3</sub> ,然后通过浅层地下水的 侧向补给和交换进入河水,从而导致河水中 NO<sub>3</sub> 含 量增加。

 $NH_4^+ + 2O_2 = NO_3^- + H_2O + 2H^+$  $2NH_4^+ + 3O_2 = 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+$  $2NO_2^- + O_2 = 2NO_3^-$ 

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 也有一部分来自于当地降水中溶解的微量 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和大量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,山区河流中下游段有大量 人类和牲畜活动,它们的排泄物经分解产生大量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NH<sub>3</sub>。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 除了直接被氧化进入土壤和地 下水,还有部分溶解在碱性河水中后经蒸发产生 NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> 溶解在降水中再次形成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。一部分再 次蒸发进入大气,一部分被氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。

4NO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> = 4NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 4H<sup>+</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> ↔ NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ( ↔: 化学平衡) F<sup>-</sup>主要来自含氟矿物,如磷灰石 (Ca<sub>5</sub>( PO<sub>4</sub>) <sub>3</sub> • F 〕,碱性花岗岩地区的水流中含有较多的 F<sup>-</sup>, 在碱 性水体中, F<sup>-</sup>容易发生迁移,而在含 Ca<sup>2+</sup>高的水中, F<sup>-</sup>易与 Ca<sup>2+</sup>反应生成难溶的 CaF<sub>2</sub><sup>(21)</sup>。当地河水均 为弱碱性高钙水,河水中 F<sup>-</sup>含量很低。当地山区河 流上游 F<sup>-</sup>含量远低于 0.5 ppm,不宜长期饮用,降 水中 F<sup>-</sup>含量达到 1.3 ppm,需对其进行处理后饮 用<sup>(36-37)</sup>。整体水质良好。

 $2F^{-}(aq) + Ca^{2+}(aq)$  <u>**idt**</u> CaF<sub>2</sub>(s)

# 5 结论

(1) 天山北坡中段海拔 2 000 m 以上高山地区 的河道流水 TDS 小于 100 mg • L<sup>-1</sup>,均为低矿化度 甘甜淡水。海拔低于 2 000 m 的 TDS 整体介于 8.20~214.00 mg • L<sup>-1</sup>;河水样品的 pH 介于 7.22~7.86,呈弱碱性,降水为 6.92,与 TDS 有较好 相关性;电导率介于 16.40~429.00,与 TDS 存在近 似线性关系, *EC* = 2.003TDS - 0.078。

(2)  $Ca^{2+}$ 是主导性阳离子, $HCO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 是主 导性阴离子;从冰川末端到出山口,各离子含量整体 随着与河床接触时间增加和水流延伸而增大,从末 端到出山口 $SO_4^{2-}$ 含量百分比增大最为明显, $HCO_3^-$ 则呈相反变化, $Ca^{2+}$ 变化不大;河水含有的主要阴阳 离子浓度为: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ ; $Ca^{2+} >$  $Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ 。水质由冰川末端的 $HCO_3^- Ca^{2+}型到出山口转化为(HCO_3^- <math>SO_4^{2-}) - Ca^{2+}$ 型。

(3)冰川和冰川末端融水中,可溶离子主要来 源于碳酸盐风化和大气降水的补给,随后经穿越冰 碛物层、河道卵砾石径流于河道之中,并不断汇集山 坡降水、融雪和地下径流,河水中可溶性离子浓度沿 程增加。与其他非冰川作用区河流不同,河流主要 受水岩作用过程控制,硫酸盐岩贡献较大。河水中 各离子间的水化学相互作用,导致了各种离子浓度 增大速率不同。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和其他离子来源不同,而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 一部分来自降水,一部分来自地下水的侧向交换,其 根源来自自然生物活动、微生物硝化作用和人类活 动污染等。F<sup>-</sup>主要来自水岩作用,蒸发作用对山区 水质整体影响不大。

参考文献(References):

 叶佰生 韩添丁,丁永建. 西北地区冰川径流变化的某些特征
 (J).冰川冻土,1999 21(1):54-58. (Ye Baisheng, Han Tianding, Ding Yongjian. Some changing characteristics of glacier stream flow in Northwest China (J). Journal of Glaciolgy & Geocryology, 4 期

1999 21(1):54 - 58.)

- (2) 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(1):91-114.
- (3) Singh P ,Haritashya U K ,Kumar N ,et al. Hydrological characteristics of the Gangotri glacier ,central Himalayas ,India (J). Journal of Hydrology 2006 327(1):55-67.
- (4) Su Z ,Wang Z. Modern glaciers of Mt. Muztagata and Mt. Kongur
   (J). Journal of Natural Resources ,1989 A(3): 241 246.
- (5) 钱云,郝毓灵. 新疆绿洲(M). 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1999. (Qian Yun, Hao Yuling. Oasis in Xinjiang (M). Urumqi: Xinjiang People's Press, 1999.)
- (6) 黄文房. 绿洲发展与生态环境建设(M). 乌鲁木齐: 新疆科技 卫生出版社,1998. (Huang Wenfang, Oasis Development and Ecological Environment Construction (M). Urumqi: Xinjiang Health Science and Technology Press, 1998.)
- (7) 张玉进,刘玉甫,吴健军,等.新疆水资源分布及绿洲水资源开发利用探讨(J).水土保持研究,2004,11(3):157-159.
   (Zhang Yujin, Liu Yufu, Wu Jianjun et al. Study of water resource distribution and oasis water resource exploitation in Xinjiang (J).
   Research of Soil & Water Conservation 2004,11(3):157-159.)
- (8) 徐素宁 杨景春 ,李有利.近 50 a 来玛纳斯河流量变化及对气候变化的响应 (J). 地理与地理信息科学,2004,20(6):65 68. (Xu Suning, Yang Jinchun ,Li Youli. Fluctuations of discharge rate of Manas river and its response toclimatic changes during the recently 50 years (J). Geography and Geo-Information Science, 2004, 20(6):65 68.)
- (9) 中国科学院兰州冰川研究所.中国冰川目录(M).北京:科学 出版社,1986. (Lanzhou Institute of Glaciology and Cryopedology, Chinese Academy of Sciences. Glacier Inventory of China (M). Beijing: Science Press,1986.)
- (10) 南峰 李有利,史兴民.新疆玛纳斯河水量波动与气候变化之间的关系(J).水土保持研究,2003,10(3):59-61. (Nan Feng,Li Youli,Shi Xinmin. Relationship of the fluctuations of stream discharge of the Manas river and climatic changes (J). Research of Soil & Water Conservation 2003,10(3):59-61.)
- (11) 胡焓锋,姜龙. 玛纳斯河冰雪水文特征及水资源开发现状(J). 水利科技与经济 2010,16(9):1045-1046. (Hu Hanfeng, Jiang Long. Manas river ice and snow hydrological features and the present situation of water resource development (J). Water Conservancy Science and Technology and Economy 2010,16(9):1045 -1046.)
- (12) 曾霞, 启建辉 施文军. 玛纳斯河流域的径流与洪水特征分析
  (J). 石河子大学学报: 自然科学版, 2006, 24(3): 346 349.
  (Zeng Xia, Lv Jianhun, Shi Wenjun, Analysis on runoff and flood characteristics of Manas river (J). Journal of Shihezi University, 2006, 24(3): 346 349.)
- (13) 李世英. 新疆植被及其利用(M). 北京: 科学出版社, 1978. (Li Shiying. Vegetation and Its Use in Xinjiang (M). Beijing: Science Press, 1978.)
- (14) 王东方 涨凤华,孙自武,等.近60 年来玛纳斯河流域气候时空变化趋势分析(J).干旱地区农业研究 2012 30(5):235 240. (Wang Dongfang Zhang Fenghua Sun Ziwu et al. Analysis of temporal and spatil climate change of Manas River (J). Agricultural Research in the Arid Areas 2012 30(5):235 240.)

- (15) 赵中平 李忠勤. 离子色谱法测定大气气溶胶中的可溶性离子
   (J). 现代科学仪器,2004(5):46-49. (Zhao Zhongping, Li Zhongqing. Determination of soluble ions in atmospheric aerosol by ion chromatography (J). Modern Scientific Instruments 2004(5):46-49.)
- (16) 鞠建廷 朱立平 汪勇 等. 藏南普莫雍错流域水体离子组成与空间分布及其环境意义(J). 湖泊科学,2008,20(5):591 599. (Ju Jianting Zhu Liping, Wang Yong et al. Composition spatial distribution and environmental significance of water ions in Lake Pumayum Co and its catchment ,Southern Tibet (J). Journal of Lake Sciences 2008, 20(5):591-599.)
- (17) 王君波 朱立平 鞠建廷 等. 西藏纳木错东部湖水及入湖河流 水化学特征初步研究 (J). 地理科学 2009 29(2):288-293.
  (Wang Junbo ,Zhu Liping ,Ju Jianting ,et al. Water chemistry of eastern Nam Lake Area and inflowing rivers in Tibet (J). Scientia Geographica Sinica 2009 29(2):288-293.)
- (18) 赵爱芳 涨明军 李忠勤 等. 托木尔峰青冰滩 72 号冰川径流水 化学特征初步研究 (J). 环境科学 2012 ,33 (5):1 484 - 1 490.
  (Zhao Aifang ,Zhang Mingjun ,Li Zhongqing ,et al. Hydrochemical characteristics in the Glacier No. 72 of Qingbingtan ,Tomur Peak (J). Environment Science 2012 ,33 (5):1 484 - 1 490.)
- (19) Brown G H. Glacier meltwater hydrochemistry (J). Applied Geochemistry 2002 17(7):855 - 883.
- (20) 赵华标 姚檀栋 徐柏青. 慕士塔格卡尔塔马克冰川作用区的 水文与水化学特征 (J). 冰川冻土 ,2006 ,28(2): 269 - 275.
  (Zhao Huabiao, Yao Tandong, Xu Baiqing. Hydrological and hydrochemical features of Kartamak glacier area in Muztag Ata (J). Journal of Glaciology & Geocryology ,2006 ,28(2): 269 -275.)
- (21) 李学礼. 水文地球化学(M). 第3版. 北京: 原子能出版社,
   2010. (Li Xueli. Hydrogeochemical (M). 3nd. Beijing: Atomic Energy Press 2010.)
- (22) 李晖 蒋忠诚, 王月, 等. 新疆地区大气降水中稳定同位素的变化特征 (J). 水土保持研究, 2009, 16(5):157-161. (Li Hui, Jiang Zhongcheng, Wang Yue, et al. Variation characteristics of stable isotopes in the precipitation of Xinjiang (J). Research of Soil & Water Conservation 2009, 16(5):157-161.)
- (23) 刘鑫,宋献方,夏军,等.黄土高原岔巴沟流域降水氢氧同位素 特征及水汽来源初探(J).资源科学,2007,29(3):59-66.
  (Liu Xin ,Song Xianfang ,Xia Jun ,et al. Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes and preliminary analysis of vapor source for precipitation in Chabagou Catchment of the Loess Plateau (J). Resources Science 2007, 29(3):59-66.)
- (24) 张应华 仵彦卿. 黑河流域中上游地区降水中氢氧同位素研究
  (J).冰川冻土 2009 31(1):34-39. (Zhang Yinghua ,Wu Yanqing. Oxygen and hydrogen isotopes in precipitation in Heihe River Basin ,China (J). Journal of Glaciology & Geocryology ,2009 ,31 (1):34-39.)
- (25)陈宗宇.北方典型盆地同位素水文地质学方法应用(M).北京:科学出版社,2010.(Chen Zhongyu. Application of Isotope Hydrogeology Method of Typical Basin in North(M). Beijing: Science Press 2010.)
- (26) Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry (J). Science ,1970 ,170(3 962):1 088 1 090.
- 〔27〕 王瑞久. 三线图解及其水文地质解释 (J). 工程勘察,1983,6

(6):6-11. (Wang Ruijiu. Three-line diagram and hydrogeological interpretation (J). Engineering Investigation ,1983  $\beta(6):6-11$ .)

- (28) Zhu Bingqi ,Yu Jingjie ,Qin Xiaoguang ,et al. The significance of mid-latitude rivers for weathering rates and chemical fluxes: Evidence from northern Xinjiang rivers (J). Journal of Hydrology , 2013 ,486: 151 - 174. )
- (29) 王建 韩海东 赵求东 等. 塔里木河流域水化学组成分布特征 (J). 干旱区研究 2013 30(1):10-15. (Wang Jian ,Han Haidong Zhao Qiudong ,et al. Study on hydrochemical components of river water in the Tarim River Basin ,Xinjiang ,China (J). Arid Zone Research 2013 30(1):10-15.)
- (30) 蒋辉. 环境水化学 (M). 北京: 化学工业出版社, 2003. (Jiang Hui. Environmental Hydrochemistry (M). Beijing: Chemical Industry Press 2003.)
- (31) 禹朴家 徐海量 乔木 等. 玛纳斯河流域土壤类型空间分布格 局分析 (J). 土壤学报 2010 47(6):1 050 1 059. (Yu Pujia, Xu Hailiang, Qiao Mu, et al. Spatial distribution pattern of soil types in Manas River Basin (J). Acta Pedologica Sinica 2010 47 (6):1 050 1 059.)
- (32) 武小波 李全莲 宋高举 等. 祁连山七一冰川融水化学组成及 演化特征 (J). 环境科学 2008 29(3):613 - 618. (Wu Xiaobo, Li Quanlian Song Gaoju, et al. Hydrochemical characteristics and

evolution of runoff at Qiyi Glacier ,Qilian Mts (J). Environment Science 2008 29(3):613-618.)

- (33) 曹玉清. 地下水化学动力学与生态环境区划分(M). 北京: 科学出版社 2009. (Cao Yuqing. Groundwater Chemical Dynamics and Ecological Zoning (M). Beijing: Science Press 2009.)
- (34) 刘友存. 新疆地区河流水质特征及变化趋势分析 (D). 北京: 中国科学院大学 2004. (Liu Youcun. River Water Quality Characteristics and Trend Analysis in the Xinjiang Region (D). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences 2004.)
- (35) 张清寰 齐识 冯金珠. 甘肃梨园河流域地下水来源及其水化 学特征 (J). 干旱区研究 2012 29(5): 898 - 906. (Zhang Qinhuan Qi Shi Ma Jinzhu. The sources and hydrochemical properties of groundwater in the Liyuan River Basin Gansu Province (J). Arid Zone Research 2012 29(5): 898 - 906.)
- (36) 钟兴厚. 无机化学丛书: 第6卷(M). 北京: 科学出版社,1995.
   (Zhong Xinhou. Inorganic Chemistry Series: 6 Volume (M). Beijing: Science Press, 1995.)
- (37) 张祖德. 无机化学(中国科学技术大学精品教材〔M). 修订版. 合肥: 科技大学 2014. (Zhang Zude. Inorganic Chemistry(University of Science and Technology of China excellent teaching materia) [M). Revised Edition. Hefei: University of Science and Technology 2014.)

# Changing Process of Hydrochemical Composition in Stream in Glacier Area, the Tianshan Mountains

HE Zheng-qiang<sup>1</sup>, LI Zhong-qin<sup>2</sup>, CHEN Tian-le<sup>1</sup>, HU Li-an<sup>1</sup>, YANG Ji-shuai<sup>1</sup>

(1. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730107, Gansu, China;

2. State Key Laboratory of Cryospheric Sciences/Tianshan Glaciological Station , Cold and Arid Regions Environmental

and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China)

Abstract: In the investigation on Pilose Antler Glacier in the west Manas River Basin in middle northern slope of the Tianshan Mountains in August 2014, thirty water samples were collected from glacier-surface streams to the Danan Ditch Debouchure and other main rivers. A quantitative analysis on the variation of different ions and the affecting factors from glacier precipitation recharge source to the debouchure was carried out based on analyzing the relationship between the hydrogen and oxygen isotopes with Gibbs diagram analysis , hydrochemical Piper diagram analysis and correlation analysis. The results showed that river water in the mountainous area higher than 2 000 m a. s. l. was sweet fresh water with TDS lower than 100 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>. The river water was weakly alkaline, the pH value varied in a range of 6.92 - 7.86, and there was a good correlation between TDS and EC. The main anion and cation concentrations in river water were in orders of  $HCO_3^- > SO_4^- > NO_3^- > Cl^-$  and  $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Mg^{2+}$ K<sup>+</sup>. The ion concentration in water was slowly increased downstream , and the change process was different from different ions. Such difference was mainly caused by the petrographic composition of riverbed rock and the complex interactions between ions. The effects of the affecting factors was in an order of water-rock interaction > precipitation contribution > concentration by evaporation. The contribution of sulfate rock was high , especially to  $SO_4^{2-}$  increase , and the water chemical type was converted from  $HCO_3^- - Ca^{2+}$  to  $(HCO_3^-, SO_4^{2-}) - Ca^{2+}$ . The  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  and  $K^+$  concentrations were affected by hydrochemical interaction.  $NO_3^-$  came mainly from human activities and natural biological function , and F<sup>-</sup> was mainly derived from rock.

Key words: mountain stream; glacier area; hydrochemical property; process analysis; Manas River Basin