

东江流域河水电导率形成机制*

李姗姗¹, 郑雄波¹, 高全洲^{1,2}, 陶 贞¹, 解晨骥¹, 刘龙海¹

(1. 中山大学地理科学与规划学院//广东省城市化与地理环境空间模拟重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 分别于枯水期和丰水期在东江流域包括干流和支流在内的100个站点实测河水的电导率及相关离子浓度, 据此讨论了河水电导率的形成机制。结果表明, 东江流域枯水期(1月份)河水电导率均值为85.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 丰水期(7月份)河水电导率均值为87.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。东江流域河水电导率(离子浓度)主要来自地表岩石和矿物的化学风化过程, 人类活动对东江河水电导率的干扰较为明显, 同时大气海盐沉降过程对东江河水电导率也产生一定程度的影响。运用非参数统计和空间分析等手段处理原始数据, 定量地发现流域岩性、地貌、土壤、植被和人类活动等因素对河水电导率均具有大小不同的贡献。

关键词: 河流水化学; 电导率; 化学风化; 人类活动; 东江流域

中图分类号: P332.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2013)01-0142-05

Mechanism of River Electrical Conductivity in the Dongjiang River Basin

LI Shanchi¹, ZHENG Xiongbo¹, GAO Quanzhou^{1,2}, TAO Zhen¹, XIE Chenji¹, LIU Longhai¹

(1. School of Geography and Planning//Guangdong Key Laboratory for Urbanization and Geo-simulation, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resource & Geological Processes, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Based on the hydrochemical data of water samples from the Dongjiang River Basin in dry and wet seasons, the mechanism of river electrical conductivity (EC) is considered. The results show that EC in the Dongjiang River Basin is 85.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in January and 87.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in July. The share of weathering conductivity (C_w), seasalt conductivity (C_s) and anthropogenic conductivity (C_h) is 46.4%, 19.6% and 33.9% respectively. It indicates that chemical weathering is the main contributing factor for EC in the Dongjiang River Basin. The humanity interference cannot be neglected, while the seasalt settlement has certain effects on the hydrochemistry. Furthermore, the nonparametric statistics methods and spatial analysis are used to prove that the geographic features (lithology, landform, soil, vegetation and human activities) have played an important role in the EC mechanism.

Key words: hydrochemistry; electrical conductivity; chemical weathering; human activities; the Dongjiang River Basin

流域自然环境对河流水化学特征有着决定作用; 反之, 河水的化学成分对其所在流域的自然环境和人类活动也具有指示作用^[1]。通过在下游断面实测水化学参数来分析流域地表过程是河流化学

的传统研究方法^[2]。

但是, 当研究尺度扩大至整个流域范围时, 仅靠测定水质参数就显得缺乏效率^[3]。地理信息系统(GIS)手段可以从宏观角度研究数据的空间变

* 收稿日期: 2012-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41071054; 40871143); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(11lgjc13, 11lgjc10)

作者简介: 李姗姗(1987年生), 女, 硕士研究生; 通讯作者: 高全洲; E-mail: eesgqz@mail.sysu.edu.cn

异性和预测区内其他无观测值地方的情况，从而提高了研究效率^[4]。

另一方面，数理统计是定量研究河流水化学参数的常用方法。例如，运用相关分析方法将离子之间的相关关系特征应用于河流的水化学研究^[5]；通过主成分分析研究控制流域水化学的因素并定量计算^[6]。但是，将定性数据和定量数据结合进行统计分析的研究还比较少。

电导率 (Electrical Conductivity, EC) 是一种在野外容易大量且准确测试的河流水质参数，能反映流域地表过程的信息^[7]。本文在实测数据的基础上，运用非参数检验分析东江河水电导率的影响机制，并用 GIS 空间分析技术研究东江流域环境要素对河流水化学的影响。

东江是珠江水系的重要组成部分，发源于江西省寻鄔县，流域面积 35 340 km²。东江流域出露大面积硅酸盐类的岩石，而缺少碳酸盐类的地层，仅在局部地区存在一些含有碳酸盐的地层^[8]，与毗邻的西江流域以碳酸盐类岩石为主的地质条件呈鲜明对比。

1 材料和方法

分别于 2011 年 1 月 (枯水期) 和 7 月 (丰水期) 从东江下游石龙断面 (距入海口约 50 km，不受海水影响) 上溯到枫树坝水库的下游断面，在东江干流和支流的 100 个断面 (图 1) 采样。现场用便携式水质分析仪测量河水的电导率 (精确到 ±1%)、pH 值 (±0.01)、水温 (±0.1 °C) 等

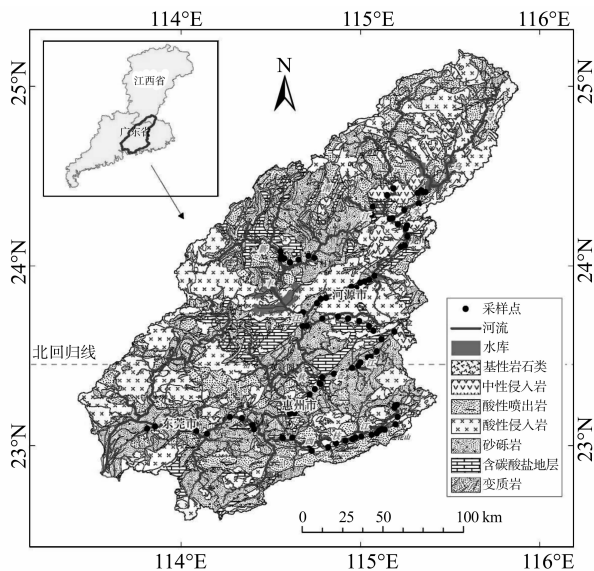


图 1 东江流域地质及采样点位置

Fig. 1 Lithology and sampling sites of the Dongjiang River Basin

参数，在实验室测定水样的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 HCO_3^- 等离子的浓度。

采样时面对水源方向取水面以下约 10 cm 处的水样。所有样品在 24 小时内通过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜减压过滤。过滤后水样分两部分：一部分用标准盐酸滴定测定其碱度 (HCO_3^-)，一部分用戴安公司生产的 ICS-900 离子色谱仪测定其他阴阳离子。样品分析前冷藏于 4 °C 左右的冷柜中。

流域的岩性、土壤、地貌和土地利用等数据分别从中国地质调查局网站、国际土壤标准与信息中心数据库、美国航天飞机雷达地形测绘系统 (SRTM) 以及美国地质勘探局网站等资料库中获取。

2 结果与讨论

研究区 1 月样品的电导率均值为 85.3 μS/cm，7 月均值为 87.7 μS/cm，80% 以上的数据变化于 20 ~ 120 μS/cm 之间，低于世界河流电导率的平均水平 150 ~ 200 μS/cm^[6,9]，更低于长江流域河水电导率的平均值 326.83 μS/cm^[10]。

2.1 模型计算

根据科尔劳旋定律^[11]，电导率可以通过水样中主要离子的浓度近似计算得到，即

$$K = \frac{1}{1000} \sum_i \Lambda_i^0 c_i \quad (1)$$

式中， K 是水样的总电导率 (μS/cm)。对于第 i 种离子， Λ_i^0 指该种离子 25 °C 时的当量电导 ((μS · cm²)/μeq)，反映的是 i 种离子在水样总电导率中的贡献； c_i 是离子浓度 (μeq/L)。

一般认为，河水电导率由自然过程贡献和人类活动贡献共同组成。自然过程主要指流域地表化学风化以及海盐沉降过程^[10,12]。以科尔劳旋定律为基础，河水电导率可分解为：

$$C_t = C_w + C_s + C_h \quad (2)$$

式中， C_t 是指河水的总电导率，即现场测得的电导率； C_w 是指自然介质作用下的流域地表化学风化产物输入河流中造成的电导率，下文简称风化电导率； C_s 是指海盐沉降形成的电导率，下文简称海盐电导率； C_h 是指人类活动向河流排放离子所形成的电导率，下文简称人为电导率。式中各电导率相关变量单位均为 μS/cm。

C_w 的估算可以运用 HCO_3^- 法。河流系统的 HCO_3^- 主要受流域化学风化控制^[4]，所以河水中 HCO_3^- 浓度能较为全面地表征流域化学风化状况。区域地质资料表明，东江流域无明显的黄铁矿储藏和蒸发岩分布；又从电荷平衡计算得出大多数样品

阳离子电荷与阴离子电荷基本平衡 (平衡系数 e 在 $\pm 10\%$ 以内), 从而可以排除有机酸对流域化学风化的影响^[13]。因此, 可以认为碳酸是最主要的化学风化反应介质。研究区河水 pH 值普遍在 6.3 ~ 8.3 之间, 无机碳系统以 HCO_3^- 为主, CO_3^{2-} 含量可以忽略^[14]。因此, 碱度近似等于风化过程中产生的 HCO_3^- 浓度。根据河水中正负电荷平衡的原理, C_w 可定义为 HCO_3^- 所贡献的电导率加上与之平衡的阳离子所贡献的电导率, 即两倍的碱度所引起的电导率^[12]:

$$C_w = 2 \times 45.40 \times \text{Alk} \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中, 45.40 是 HCO_3^- 在稀溶液中的当量电导, 单位 $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2) / \mu\text{eq}$; Alk 指样品的碱度, 单位 $\mu\text{eq/L}$, 本文采用 Gran 滴定法得到的结果进行计算。

对于 C_s 的估算, 一般方法是将 Cl^- 作为参照值, 因为 Cl^- 在海水中含量颇丰, 在岩石中主要以岩盐形式存在, 但含量甚微。如 Cl 在花岗岩中的质量分数仅为 0.065%^[15]。东江流域没有蒸发岩, Cl^- 与总电导率 C_t 的相关系数高达 0.79 (自由度 98, 显著度 0.000); 前人研究也发现东江河水中的 Cl^- 主要来自海洋起源的大气降水^[16], 因此可以假定河水中自然成因的 Cl^- 都源于海盐沉降。于是, 采用与式 4.2 相近的平衡原理有:

$$C_s = 2 \times 76.34 \times \rho(\text{Cl}) \times F \times 10^{-3} \quad (4)$$

式中, 76.34 是 Cl^- 在稀溶液中的当量电导, 单位 $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2) / \mu\text{eq}$ ^[17]; $\rho(\text{Cl})$ 指样品中 Cl^- 浓度, 单位 $\mu\text{eq/L}$; F 是修正因子, 反映了降水在蒸发和径流之间的分配比例, 大小等于流域蒸发量与降水量之比^[18], 为简化计算, 此处的蒸发量与降水量取流域年平均数据, 分别为 1 500 和 1 753 mm^[19], 得出 $F = 0.86$ 。

于是, 由式 (2) 可反推出河水中的人为电导率。河水的风化电导率和海盐电导率可作为区域河水电导率的本底值; 人为电导率则是导致区内河水电导率值偏高的重要原因。

根据以上模型计算得出: 东江河水的风化电导率均值为 40.2 $\mu\text{S/cm}$, 海盐电导率均值为 17.0 $\mu\text{S/cm}$, 人为电导率均值为 29.4 $\mu\text{S/cm}$, 分别占 46.4%、19.6% 和 33.9%。说明东江河水电导率以化学风化成因为主, 人为干扰明显, 且受一定的海盐沉降影响, 与前人研究结论基本一致^[16]。

风化电导率最高的子流域是浏江和秋香江, 均在 50 $\mu\text{S/cm}$ 以上; 西枝江的风化电导率较低, 低

于 30 $\mu\text{S/cm}$ 。干流和西枝江的海盐电导率较高, 大于 20 $\mu\text{S/cm}$; 浏江和新丰江海盐电导率则较低, 在 10 $\mu\text{S/cm}$ 以下。人为电导率方面, 干流和寻邬水最高, 前者在 40 $\mu\text{S/cm}$ 以上; 西枝江和新丰江则在 20 $\mu\text{S/cm}$ 以下。

2.2 与吉布斯图分析对比

Gibbs^[20] 根据 20 世纪中期的全球河流水化学资料设计了一种二维半对数坐标图, 能较直观地表达河水的化学组成和形成机制。将 100 个样点枯水期和丰水期的离子含量分别绘制于吉布斯图中 (图 2), 可以看出, 东江流域河水的化学径流形成机制处于岩石风化型和降水控制型之间, 稍偏向岩石风化型。这与上述用模型得到的结论一致, 但吉布斯图并不能指示出人类活动对河流水化学的影响。

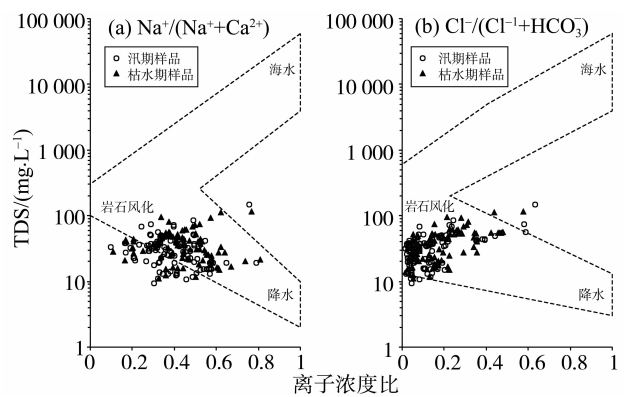


图 2 东江流域不同采样点处河水吉布斯图

Fig. 2 Gibbs figures of the samples in the Dongjiang River Basin

2.3 影响因素分析

多独立样本 K-W (Kruskal-Wallis) 检验是检验多个样本是否存在显著差异的非参数统计方法。其零假设 H_0 是指多组独立样本无显著差异。其基本思想是: 首先, 将所有样品按某种定性属性分组; 其次, 将这多组样本数据按升序排列, 求出各变量值的秩; 再次, 通过确定 P 值考察各组秩的均值是否存在显著差异。如果 P 值小于置信度 α (本文取 0.05), 则认为多组样本有显著差异; 反之亦然。 P 值越小, 说明差异越显著, 则定性属性对样本数据的影响也越大。K-W 检验是统计分析定性数据的一种有效方法。

河水电导率的变异性是由于各种自然和人为因素的地域分异叠加而形成的。现通过 K-W 非参数检验对岩性、地貌、土壤、植被和土地利用等定性的 GIS 空间数据与河水电导率及其各组成进行分

析 (P 值如表 1), 研究河水电导率和各环境因子之间的关系。

2.3.1 岩性 采样点所在子流域主要涉及中性侵入岩、酸性喷出岩、酸性侵入岩、砂砾岩、含碳酸盐的地层和变质岩等 6 类岩性。在东江流域, 流域岩性对河水总电导率、风化电导率和人为电导率具有重要影响, 对河水的海盐电导率则无显著影响。

岩性对河水电导率的影响主要是由于不同岩性所在地表风化强度不同, 导致输入河流的离子通量差异而引起的, 因此岩性对河水的风化电导率影响较大。含碳酸盐的地层和变质岩样点的风化电导率较高, 这与两类岩石含碳酸盐矿物有关 (变质岩中包括大理岩); 其他主要含硅酸盐矿物的岩性样点风化电导率则较低。这符合岩石的碳酸盐矿物含量越高, 越容易风化的规律^[4]。

表 1 K-W 检验 P 值结果表

Table 1	P values of Kruskal-Wallis Test				$\mu\text{S/cm}$
项目	总电导率	风化电导率	海盐电导率	人为电导率	
岩性	0.001	0.000	0.090*	0.003	
地貌	0.000	0.000	0.000	0.000	
土壤	0.015	0.192*	0.000	0.008	
植被	0.000	0.000	0.000	0.000	
人类活动	0.000	0.000	0.000	0.000	

注: * 表示 $P > 0.05$, 影响不显著。

岩性对于河水的海盐电导率和人为电导率影响不大或无直接影响。中性侵入岩和变质岩的人为电导率之所以较高, 可能与采石场、矿区等人类活动有关, 如石材开采使岩石破碎度增大, 新鲜矿物出露增多, 这些都有利于矿物风化。

2.3.2 地貌 研究区地貌分为平原、切割平原、中坡度丘陵、中坡度山地及高坡度山丘等 5 类。不同地貌子流域的总电导率、风化电导率、海盐电导率及人为电导率均具有显著差异。

地貌对化学风化的影响与物理剥蚀密切相关。山地地貌由于有利于地表径流的重力侵蚀, 为化学风化提供新鲜风化面, 因此比平原地貌有更高的化学风化率。然而, 山地地貌中高坡度山丘的风化电导率并不高, 则由于坡度陡峭的地貌利于地表径流的快速冲刷致使新鲜矿物没有足够的反应时间反而阻碍了化学风化进程, 这与 West 等^[21]的研究结论一致。

平原地貌比山区地貌的海盐电导率高。因为流域内平原地区比山区近海, 且山区由于地形阻挡,

来自海洋方向的大气沉降比平原少。

平原地貌的人为电导率也比山区地貌高。平原地区受人类活动影响较大, 城市和工农业活动都主要集中在平原, 致使河水中电解质浓度增大。

2.3.3 土壤 研究区主要有典型强淋溶土、铁质强淋溶土、饱和冲积土和泥垫人为土等。土壤类型对子流域的海盐电导率、人为电导率和总电导率有显著影响, 对风化电导率则影响不大。

4 种土壤的风化电导率并无明显差别, 这与研究区内土壤成土母质差别较少, 主要是长石、石英等矿物有关。饱和冲积土与泥垫人为土主要位于流域中下游平原地区, 一来距海较近, 二来人类活动也较为频繁, 因此海盐电导率和人为电导率都较高; 相比之下, 主要分布在山区的两种强淋溶土河水电导率则较低。

2.3.4 植被 研究区内的植被类型数据可从土地利用数据中获取, 扣除其中的人工构筑物数据 (即城市建筑物、工矿仓储、商服用地、交通设施等部分的占地面积), 得到的植被类型为: 耕地、耕地与植被混合、植被与耕地混合、常绿阔叶林、常绿针叶林、针阔混交林和灌丛草地等。东江流域的植被类型对河水电导率及其组成均有重要影响。

常绿阔叶林和针阔混交林位于距海较远的流域中上游, 人口密度较小, 水土保持较好, 因而从化学风化、海盐沉降和人为污染等各方面有效抑制了电解质向河水的输送, 河水总电导率及其各部分组成均较小。相反, 耕地基本上沿河分布, 尤其集中在流域中下游, 农业活动本身就给河流造成不少的面源污染, 所以河水电导率及其各部分组成均较高。区内的常绿针叶林主要是在荒山造林绿化工程中种植的, 这些地方原来在人类活动的影响下森林生态系统遭到严重破坏, 在种植马尾松等针叶林后情况已有所好转, 但是人为电导率仍然较高。这说明人类活动对生境的干扰会产生较强的后续效应。

2.3.5 人类活动 将上述被扣除的人工构筑物数据加进来进行分析, 结果表明, 人类对土地的对河水电导率有很大影响。人工构筑物所在子流域的海盐电导率和人为电导率均明显高于其他土地类型, 而风化电导率不具有这种现象; 在剩下的土地利用类型中, 耕地所在子流域各类电导率值也较高。这说明城市和工业活动对河水水质的影响比农业活动明显。

3 结 论

通过对东江流域河水电导率的形成机制及主要

影响因素等方面的详细研究, 得出如下主要结论:

东江河水电导率 1 月份均值为 $85.3 \mu\text{S}/\text{cm}$, 7 月份均值为 $87.7 \mu\text{S}/\text{cm}$, 低于世界河流电导率的平均水平; 风化电导率、海盐电导率及人为电导率占总电导率的比例分别是 46.4%、19.6% 和 33.9%。风化电导率最高的子流域是浏江和秋香江, 均在 $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上; 西枝江的风化电导率较低, 低于 $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。干流和西枝江的海盐电导率较高, 大于 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$; 浏江和新丰江海盐电导率则较低, 在 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。人为电导率方面, 干流和寻邬水最高, 前者在 $40 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上; 西枝江和新丰江则在 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。

东江河水电导率以化学风化成因为主, 人为干扰明显, 受一定的海盐沉降影响; 东江河水电导率数据体现出流域岩石的碳酸盐矿物含量越高, 越容易风化的规律; 地貌对风化电导率的影响与物理剥蚀密切相关。平原地貌由于近海和容易受人类活动干扰, 海盐电导率和人为电导率普遍比山区地貌要高; 由于成土母质的同质性, 东江流域土壤的风化电导率并无显著差异, 但是饱和冲积土和泥垫人为土所在流域的海盐电导率和人为电导率较高; 植被对河水电导率 3 部组成的影响均有体现, 林区的河水电导率较低, 耕地的河水电导率较高, 间接体现了人类活动在其中的作用; 人类活动对东江河水电导率的直接影响主要体现在土地利用方式上, 城市和工业活动对河水水质的影响比农业活动明显。

参考文献:

- [1] RUTTER N, HODSON A, IRVINE-FYNN T, et al. Hydrology and hydrochemistry of a deglaciating high-Arctic catchment, Svalbard [J]. *Journal of Hydrology*, 2011, 410(1/2): 39–50.
- [2] JANSON N, HARTMANN J, LAUERWALD R, et al. Dissolved silica mobilization in the conterminous USA. *Chemical Geology*, 2010, 270(1/2/3/4): 90–109.
- [3] HUANG S H, HESSE C, KRYSANOVA V, et al. From meso- to macro-scale dynamic water quality modelling for the assessment of land use change scenarios[J]. *Ecological Modelling*, 2009, 220(19): 2543–2558.
- [4] HARTMANN J. Bicarbonate-fluxes and CO_2 -consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago – Application of a multi-lithological model framework[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265: 237–271.
- [5] MOON S, HUH Y, QIN J, et al. Chemical weathering in the Hong (Red) River basin; Rates of silicate weathering and their controlling factors[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 1411–1430.
- [6] 李甜甜. 赣江上游与红枫湖流域水化学特征及溶解碳的研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2007.
- [7] CANOVAS C R, OLIAS M, NIETO J M, et al. Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrogeochemical evolution and environmental impact [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25: 288–301.
- [8] 李晶莹. 中国主要流域盆地的风化剥蚀作用与大气 CO_2 的消耗及其影响因子研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2003.
- [9] LUDWIG W, SUCHET P A, MUNHOVEN G, et al. Atmospheric CO_2 consumption by continental erosion: present-day controls and implications for the last glacial maximum[J]. *Global and Planetary Change*: 1998, 16/17: 107–120.
- [10] 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.
- [11] THOMAS A G. Specific conductance as an indicator of total dissolved solids in cold, dilute waters[J]. *Hydrology Sciences Journal*, 1986, 31: 81–92.
- [12] JARVIE H P, NEAL C, SMART R, et al. Use of continuous water quality records for hydrograph separation and to assess short-term variability and extremes in acidity and dissolved carbon dioxide for the River Dee, Scotland[J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 265: 85–98.
- [13] XU Z F, LIU C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan – Guizhou Plateau, Southwest China[J]. *Chemical Geology*, 2007, 239: 83–95.
- [14] MARCHETTO A, BIANCHI M, GEISS H, et al. Performances of analytical methods for freshwater analysis assessed through intercomparison exercises. I. Total alkalinity[J]. *International Journal of Limnology*, 1997, 56: 1–13.
- [15] BROSKA I, WILLIAMS C T, UHER P, et al. The geochemistry of phosphorus in different granite suites of the Western Carpathians, Slovakia: the role of apatite and P-bearing feldspar[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(1/2): 1–15.
- [16] 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): 786–793.
- [17] APELBLAT A. Representation of electrical conductances for polyvalent electrolytes by the Quint-Viallard conductivity equation. Universal curves of limiting conductances and Walden products of electrolytes in mixed solvents. Part 5 [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2011, 40(9): 1544–1562.
- [18] GROSBOIS C, NEGREL P, FOUILLAC C, et al. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization[J]. *Chemical Geology*, 2000, 170(1): 179–201.
- [19] 陈晓宏, 王兆礼. 东江流域土地利用变化对水资源的影响[J]. *北京师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 46(3): 311–316.
- [20] GIBBS R J. Mechanisms Controlling World Water Chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(39): 1088–1090.
- [21] WEST A J, GALY A, BICKLE M. Tectonic and climatic controls on silicate weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1): 211–228.