

湘江水系河水的地球化学特征

张立成 赵桂久 董文江

(中国科学院地理研究所
国家计委)

李 健 曾北危

(湖南省环境保护科学研究所)

提 要

本文讨论了湘江水系河水一些主要水化学指标的特征及其环境化学效应,计算了河水的化学稳定性指数和化学侵蚀速率,讨论了该水系重碳酸盐型河水的侵蚀及沉积平衡与总盐量的相关关系,还论证了河水的地球化学特征与水热条件和地质因素的关系。

关键词 湘江水系 重碳酸盐 环境效应 稳定性指数 侵蚀系数

河水的某些化学指标,能表征水环境的特征、性状与功能,既是影响和制约水化学过程、水体元素丰度及其在固-液相中的分配、赋存形态和转化的因素,又是反映地表物质风化强度与特征的重要指标。

湘江水系河水水质属重碳酸盐类型,以碳酸盐平衡体系作为基本的调节因素,制约着水质的地球化学过程和化学物质与元素的天然浓度,本文主要运用湘江水系水背景值研究过程中大量的实测数据,分析讨论湘江水系河水的地球化学特征。

一、河水化学条件的形成因素

湿热的气候、活跃的生物地球化学因素,是形成湘江水系河水化学条件的某些共性的制约因素,如较低的矿化度和重碳酸盐类型的水质。

湘江流域降水丰沛,年平均降水量为1300—1500mm,由于该流域内丘陵山地占有三分之二的面积,大部分地区的径流量高达800—1000mm,是我国径流深最大的地区之一。该区地表物质的冲刷淋溶强度很大,加之水系河网稠密,流域面积500km²以上的河流有52条,其流程较长的支流如潇水、耒水、舂陵水和洙水等,多分布在湘江右岸,这些密集的河流与地表径流相衔接,使地面的风化产物能很快进入河流水系中,河水的矿化过程短。由于降水量大,河水的稀释度高、含盐量低。

地质和岩石矿物环境条件的变化,是影响水系河水化学成分和矿化度河系差异的主要因素。湘江流域出露的地层,从元古界到新生界第四系均有分布,但分布最广泛的为碳酸盐岩和碎屑岩。碳酸盐岩石主要分布在中、上游地区;东部和东北部及衡山周围等地,

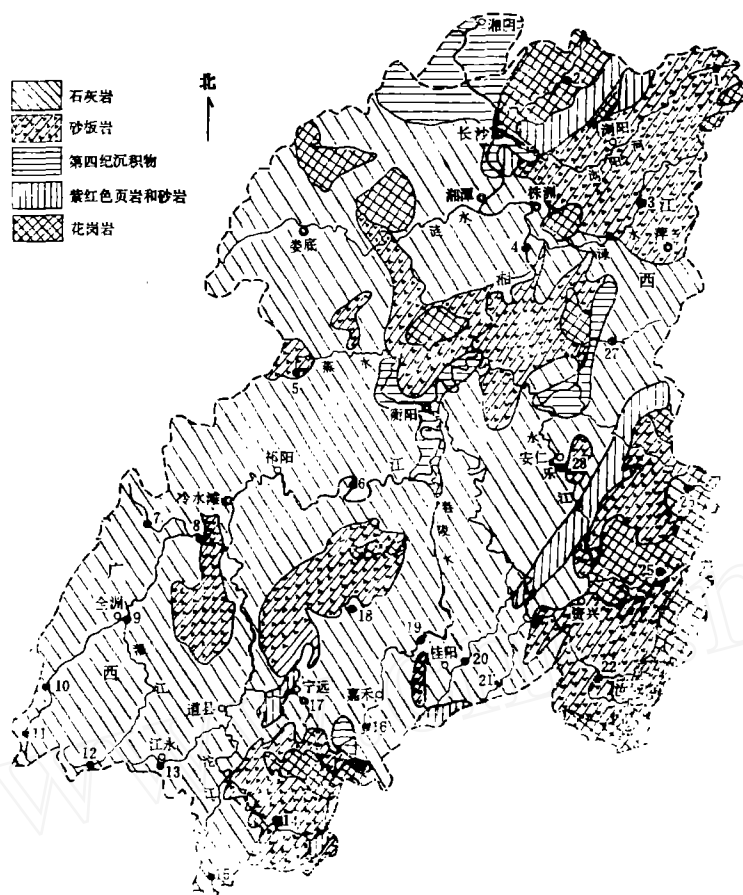


图 1 湘江流域母岩分布图

Fig. 1 The Distribution of Rock in the Xiangjiang river Basin

广泛分布着砂岩或砂质板页岩,并广泛出露加里东至燕山各期花岗岩(图1)。由于流域内岩石条件的不同,降水量的差异,化学溶蚀速率差别较大,表现为河水化学性质上的某些变化,形成不同的水化学特征。

二、河水的一般化学指标及其环境化学效应

河水的一般化学指标主要指河水的 pH、Eh、溶解氧、主要离子、硬度和矿化度等,这些指标可以反映出河水的基本理化性状及其环境化学效应。

pH: 由于湘江水系河水是重碳酸盐型,所以其 pH 值都在 7.0 以上。重碳酸钙型水,无论其矿化度高低, pH 值都在 8.0 以上,甚至高达 8.9,这种河水分布范围最广,主要分布在该流域的中部和南部广大地区;重碳酸钠型河水,其 pH 值都在 8.0 以下,大多在 7.1—7.5 之间,这种 pH 的河水主要分布在流经和源于花岗岩区的河流河段,分布范围较

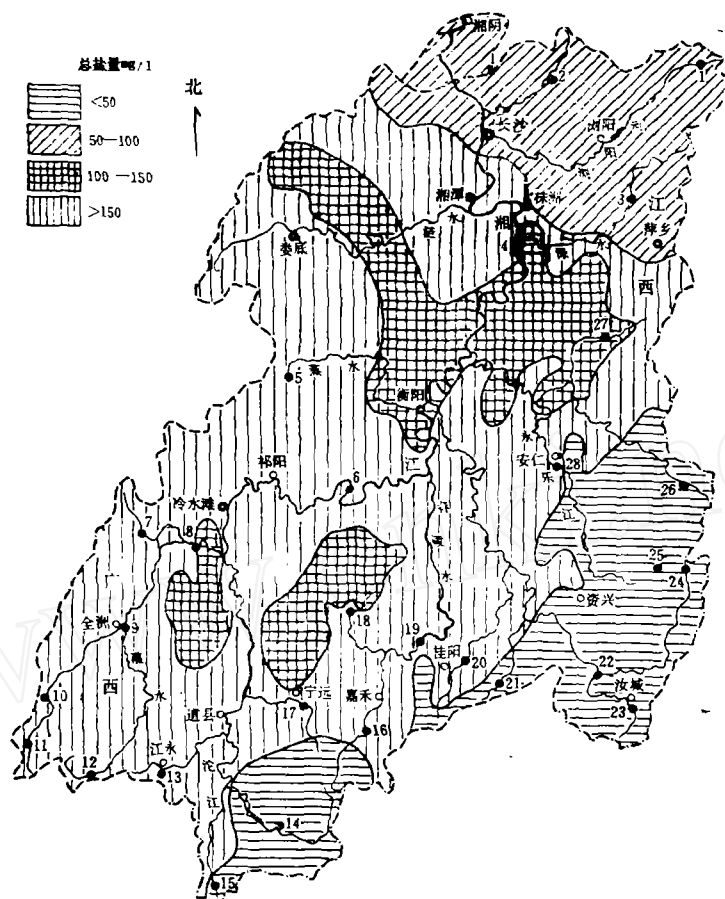


图 2 湘江水系河水矿化度分布图

Fig. 2 The Distribution of Total Salt in the Xiangjiang River System

小,成斑块状分布。在湘江水系,pH 是影响其水系河水元素在固-液相中的浓度、分配、迁移和沉淀性能的重要因素。然而,重金属元素在石灰岩区的河水中比在花岗岩区的河水中会发生更多的沉淀,且更多的是以悬浮态迁移,其迁移能力也较弱。

Eh: 湘江水系河水的 Eh 值多在 150—200mv 之间,氧化还原电位势较高,属氧化环境。河水的溶解氧平均在 8.5mg/l 以上,其饱和度在 70—115%,都表明湘江水系河水具有较强的氧化能力。这种河水,特别是在石灰岩分布地区,水质偏碱性,大部分元素转变为高价态存在,多形成金属碳酸盐、氢氧化物等沉淀,如 Fe 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Ca 主要以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 , Pb 主要以 PbOH^+ 和 PbCO_3 存在。同时,可促进粘土矿物的吸附强度,降低水相溶解态金属的浓度。

硬度: 湘江水系河水的硬度变幅很大,从 0.29 至 8.29 度(德)。据统计,重碳酸钠型河水的总硬度多低于 1 度,属极软水。重碳酸钙型水的硬度,随矿化度的变化而异,矿化度低于 200mg/l 的河水,其硬度多在 5.0 度以下。根据水质硬度分级^[4],总硬度为 0—4

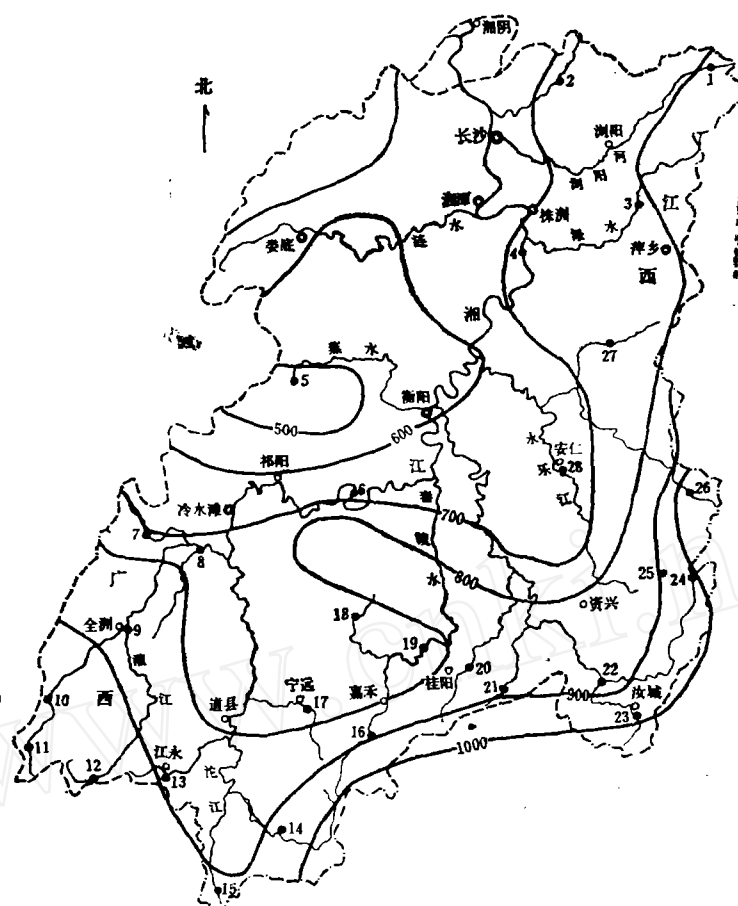


图 3 湘江流域径流深图

Fig. 3 The Runoff Depth in the Xiangjiang River Basin

度时为很软水;4—8度时为软水;8—16时为中等硬度水。湘江水系河水中,很软水、软水和中等硬度水分别占45%、47%和8%。硬水比软水更能使水相中金属被吸附的作用加强,使金属离子趋向固相沉淀。

总盐量: 湘江水系河水的总盐量,按 O. A. Алёкин 的划分标准^[3],大部分应为低矿化度水(总盐量在 200mg/l 以下),少部分为中等矿化水(总盐量在 200—500mg/l)。根据湘江水系河水的实际状况,可知分为极低矿化度水质(总盐量低于 50 mg/l)主要分布在湘江流域的东南隅(图 2);较低矿化度水(50—100mg/l)主要分布在流域的东北部;中低矿化度水(100—150mg/l)主要分布在中北和中南部;低矿化度水(>150mg/l)主要分布在中部和南部的广阔地区。其中还有少数河水总盐量略大于 200mg/l。

湘江水系河水的矿化度与岩石种类、降水量大小以及径流深浅的分布有着密切的关系(见图 3)。降水量大、径流深度高的东南隅花岗岩出露地区,河水的矿化度最低。

主要离子组成

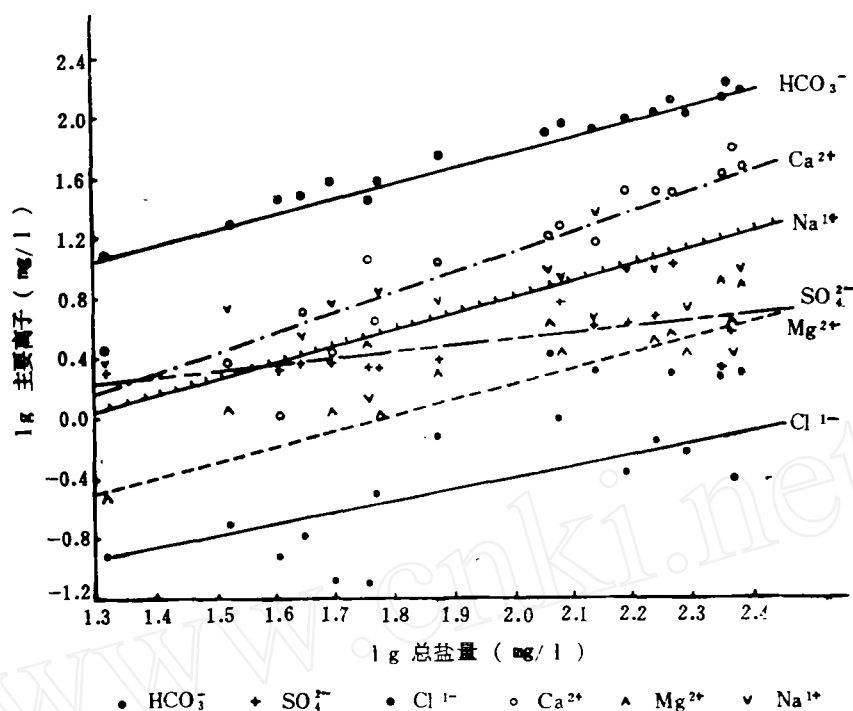


图 4 湘江水系主要离子浓度分布与总盐量相关图

Fig. 4 The correlation of ions concentration with total salt content in the Xiangjiang River System

HCO_3^- : 是湘江水系河水的主要离子, 占阴离子总量的 90% 以上, 但其绝对浓度变化范围较大, 从 12.8mg/l 至 170.2mg/l, 均值为 87.4mg/l ($\delta_x = 47.8$), 其浓度变化随总盐量增加而增加, 并呈直线正相关 (见图 4), $n = 29$, $r = 0.99$, $p < 0.001$, $y = 4.66 + 1.42x$ (y 为总盐量 mg/l, x 为 HCO_3^- mg/l)。

Ca^{2+} : 为主要阳离子, 但在低矿化水中, Na^+ 的浓度常高于 Ca^{2+} 。 Ca^{2+} 浓度变化在 1.1—46.9mg/l 之间, 均值为 22.7mg/l, 也有随矿化度的增加而增加的趋势, 但其相关性不明显。 Mg^{2+} 的浓度明显低于 Ca^{2+} , 仅为 Ca^{2+} 浓度的 1/2—1/5。

Cl^- : 浓度为主要离子中浓度最低的, 在 0.1—26mg/l 之间, 均值仅为 0.7mg/l, 接近极地水中 Cl^- 的浓度。

SO_4^{2-} 浓度也较低, 变化在 2—10mg/l, 但多在 2mg/l 左右, 如同大气降水的平均浓度。

三、湘江水系河水的化学稳定性

(一) 基本依据

在河水中存在着碳酸钙的溶解平衡, 当游离的 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 大于计算所得的平衡 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 值时, 则溶液实有的 pH 值将相应低于计算的 pH_L 值, 而溶液实有的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 含量必小于

饱和平衡时应有的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 浓度, 此溶液处于对 CaCO_3 的未饱和状态, 这种水如果同固相的 CaCO_3 相遇, 就会发生溶蚀作用: 即



直到建立起碳酸钙的溶解平衡为止。相反, 如果溶液中 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 量小于平衡碳酸 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 值, 则溶液 pH 值高于 pH_s 值, 而 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的量则大于饱和时的 $[\text{CO}_3^{2-}]$, 亦即溶液处于对 CaCO_3 过饱和状态, 此溶液将发生 CaCO_3 固相沉淀: 即



因此, 根据 pH 和 pH_s 值的差异可以判断水的稳定性, pH 与 pH_s 的差值称为水的稳定性指数, 以 S 示之。当 $S < 0$ 时, 河水具有溶蚀性; $S > 0$ 时, 河水具有沉积性。

表 1 湘江水系河水的稳定性指数(S)

Tab. 1 Water Stable property index (S) in the Xiangjiang River System

河流河段	总盐量 (mg/l)	I 值	ρ 值	pH_s 值	pH 值	S 值	水化学类型
浏阳河	56.5	0.0013	0.10	9.5	8.0	-1.5	CH_4
捞刀河	116.9	0.0029	0.10	8.5	7.5	-1.0	CH_4
渌水	239.7	0.006	0.14	7.7	8.0	0.3	CH_4
湘江干流(三门镇)	184.5	0.005	0.13	7.7	8.1	0.4	CH_4
蒸水	136.9	0.003	0.11	8.2	8.0	-0.2	CH_4
湘江干流(归阳)	174.6	0.004	0.10	7.9	8.2	0.3	CH_4
紫溪河	156.5	0.004	0.12	8.0	8.8	0.8	CH_4
石期河	150.2	0.004	0.12	8.0	8.5	0.5	CH_4
湘江干流(全州)	152.0	0.004	0.12	7.9	8.5	0.6	CH_4
湘江干流(兴安)	198.6	0.005	0.13	7.8	8.0	0.2	CH_4
海洋河	232.7	0.006	0.14	7.4	8.1	0.7	CH_4
湘江	56.5	0.001	0.10	8.9	8.1	-0.8	CH_4
涓水永明河	57.5	0.001	0.10	9.0	8.8	-0.2	CH_4
沱江	45.1	0.001	0.10	9.0	7.9	-1.1	CH_4
西河	41.5	0.001	0.10	9.8	7.4	-2.4	CH_4
春陵水钟河	137.7	0.003	0.11	7.9	8.9	1.0	CH_4
冷水河	179.1	0.005	0.13	7.9	8.3	0.4	CH_4
春陵水	159.8	0.004	0.12	8.0	8.2	0.2	CH_4
欧阳海水库	187.8	0.005	0.13	7.9	8.2	0.3	CH_4
来水西河	223.8	0.006	0.14	7.8	8.4	0.6	CH_4
郴江	58.4	0.002	0.10	9.0	8.0	-1.0	CH_4
文明江	55.4	0.001	0.10	9.1	8.6	-0.5	CH_4
嘶水	238.5	0.006	0.14	7.4	8.0	0.6	CH_4
涠水	56	0.001	0.10	9.1	7.8	-1.3	CH_4
斜滩水	21.1	0.001	0.04	9.9	7.3	-2.6	CH_4
沅水	33.8	0.001	0.10	9.8	7.1	-2.1	CH_4
攸水	200.0	0.005	0.13	7.6	8.2	0.6	CH_4

(二) 计算

根据数学推导 $\text{pH}_s = \text{pk}_2 - \text{pk}_s - \lg[\text{Ca}^{2+}] - \lg[\text{碱度}]$ 其中: pk_2 为一定温度条件下的平衡常数; pk_s 为溶度积常数; CaCO_3 的值为 8.32。在实际计算中, pk_2 用实测温度的平衡常数, 由于盐分含量的影响, 用 ρ 值对溶液的离子强度进行校正:

$$\rho = \frac{2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad I = 2.5 \times 10^{-3}c \quad (c \text{ 为水的含盐量 } \text{mg/l})$$

通过以上公式对湘江水系河水稳定性指数进行计算,其结果列于表 1。

(三) 结果与讨论

由表 1 和图 5 可以看出: (1) 湘江水系的 S 值多在低值和负值范围, 表明湘江水系河水多处于侵蚀或侵蚀平衡状态, 这与湘江水系大部分河水的低矿化度是一致的; (2) 湘江水系河水的化学侵蚀平衡状态, 既与河水的矿化度有关, 又与河水的化学类型有关, 重碳酸钠型河水的 S 值都为负值, 都处于侵蚀状态, 河水的矿化度越低侵蚀性越强, 但这种类型的河水, 总盐量超过 140—150mg/l 时, 河水可转变为沉淀性。因此, 总盐量 140—150mg/l 可称重碳酸钠型水的沉积线。重碳酸钙型水多处于平衡状态或沉积状态, 其沉积性随盐分浓度增加变化不大。但这种河水的矿化度低于 50—60mg/l 时, 河水也具侵蚀性。因此, 总盐量 50—60mg/l 是重碳酸钙型水的侵蚀线。

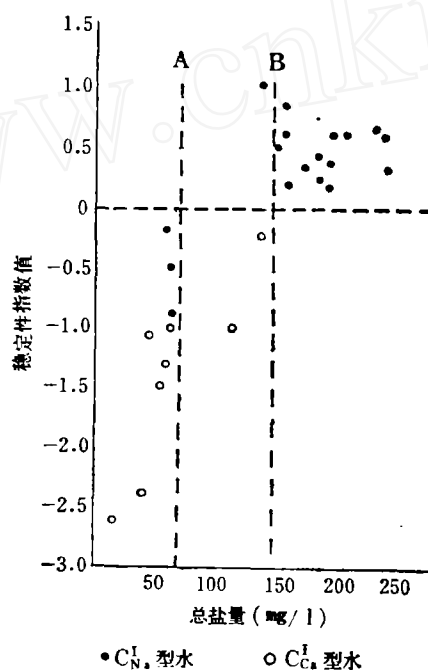


图 5 湘江水系河水的稳定与侵蚀线

Fig. 5 The Line of Stability and Erosion in the Xiangjiang River System

A 线为 C_{Ca}^I 型水的侵蚀线; B 线为 C_{Na}^I 型水的沉积线。

四、化学侵蚀速率

利用化学侵蚀系数: $I_i = C_i \cdot Q_i / S_i$ (其中: I_i 为化学侵蚀系数 $\text{t/a} \cdot \text{km}^2$; C_i 为河水的含盐量 t/m^3 ; Q_i 为河流河段河水总径流量亿 m^3 ; S_i 为相应断面的集水面积

表 2 湘江水系河水化学侵蚀系数

Tab. 2 The erosion coefficient in the Xiangjiang Rives System

编 号	河流河段	集水面积*(km ²)	侵蚀系数(t/a · km ²)	流经地区岩石种类
1	浏阳河	2067(双江口)	47.0	砂质板岩、砂岩
2	捞刀河	327(螺岭桥)	74.6	砂岩、花岗岩
3	渌水	517(渔塘)	166.6	砂岩、板页岩
5	蒸水	1020(石门坎)	70.5	风化的板岩
6	湘江干流	27983(归阳)	147.6	石灰岩、板岩、页岩
8	石期河	672(马仔渡)	154.2	石灰岩、板岩
11	海洋河	568(仙人掌)	217.2	石灰岩
12	瀘江	945(瀘阳)	65.7	石灰岩、花岗岩
13	清水永明河	517(江永)	60.7	石灰岩、花岗岩
14	沱江	2158(江华)	47.4	页岩、花岗岩
16	钟河	1473(加禾)	128.0	石灰岩
17	冷水河	598(宁远)	124.9	石灰岩
18	舂陵水	364(新田)	104.5	石灰岩
20	耒水西河	354(郴县)	199.1	石灰岩
21	耒水郴江	4835(耒水)	49.2	花岗岩、石灰岩
22	文明河	194(文明)	41.3	花岗岩、砂岩
24	沅水	363(桂东)	53.9	花岗岩
26	沅水	814(五里牌)	35.2	花岗岩
28	永乐江	1950(安仁)	56.7	花岗岩

* 集水面积指采样断面以上的流域面积。

km²), 可以很好地反映地表水的化学侵蚀程度, 表 2 给出了湘江水系若干支流河水的侵蚀系数, 从表 2 可以看出:

1. 湘江水系河水的侵蚀性能变化较大, 侵蚀系数从小于 50t/a · km² 到大于 200t/a · km²。

2. 对照流域地质岩石分布状况图可以看出, 湘江水系河水的化学侵蚀速率, 主要受岩石条件的制约。流经花岗岩区的河水的侵蚀系数最小, 一般在 100t/a · km² 以下; 流经石灰岩地区的河水, 其侵蚀系数在 200t/a · km²; 而流经砂质岩石(包括白色砂岩、砂质板页岩)区的河水, 化学侵蚀系数多在 100—200t/a · km²。显然, 湘江水系河水的化学侵蚀速率和这些岩石的抗风化溶蚀性能差别有关。

3. 河水的含盐量是河水化学侵蚀性能的重要标志, 它们之间呈明显的相关性: 即

$$Y_I = 0.993 + 0.797X_c \quad (c \text{ 为含盐量}, I \text{ 为侵蚀系数})$$

$$n = 19 \quad r = 0.93 \quad p < 0.001$$

不难看出, 侵蚀系数值 (t/a · km²) 约相当于该河流河水含盐量值 (t/m³) 的 80%。

结 束 语

我国广阔的湿润地区, 分布着大面积的重碳酸盐型的河水, 碳酸盐的溶解平衡是制约河水化学过程的主导因素, 控制着水体中元素的天然浓度和形态转化, 因此, 要认识这些

河水的地球化学作用,弄清碳酸盐的化学平衡是十分有益的。从对湘江水系河水碳酸平衡及其地球化学作用的分析讨论中,可以看出,尽管在湿润的中亚热带气候环境中,由于石灰岩的广泛分布,仍发育着具有干旱地带特征的中性碳酸盐过程的河水^[2],与同一气候环境条件下花岗岩区发育的河水的化学性能存在明显差异(如矿化度、pH 值、稳定性方面),这是我们认识这些河水中元素存在形态和浓度的基础,是弄清河水元素背景值的前提。

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄,用水废水化学基础,中国建筑工业出版社,1979 年。
[2] 彼列尔曼, A. H., 后生地球化学,科学出版社,1975 年。

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE XIANGJIANG RIVER SYSTEM

Zhang Licheng Zhao Guijiu Dong Wenjiang

(Institute of Geography, Academia Sinica and State Planning Commission of the People's Republic of China)

Li Jian Zeng Beiwei

(Institute of Environment Protection Science, Hunan Province)

Key words Xiangjiang river system; Bicarbonate; Environment effect; Index of stability; Coefficient of erosion

Abstract

The quality of water in the Xiangjiang river system may be classified into the bicarbonate type. The equilibrium course of carbonates is the basic adjustment factor controlling the geochemical process of water quality.

The river water is mainly bicarbonate—Ca type with a pH higher than 8, and with a general total salt of more than 150 mg/l.

Besides this, there is the bicarbonate—Na type with a pH generally between 7.1 to 7.5, its total salt is usually less than 100 mg/l.

The deposition in bicarbonate—Na type occurs when the total salt is more than 140—150 mg/l.

When the total salt is 50—60 mg/l, erosion takes place in the bicarbonate—Ca type. The erosion intensity varies greatly in the Xiangjiang river system, from 50 t/a·km² to up 200 t/a·km². It is in positive correlation with total salt.