

doi:10.16104/j.issn.1673-1891.2021.02.012

# 新汴河水化学特征及其成因分析

闫定国, 王明明\*, 刘希勇, 宗存斌, 胡守东

(宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州 234000)

**摘要:**以新汴河为研究对象,通过对新汴河中常规离子采用离子色谱法进行测定,利用 Piper 三线图和 Gibbs 图对新汴河水进行分析得到新汴河的水化学特征,结果表明:(1)新汴河  $K^+$  和  $HCO_3^-$  浓度变化较小,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  浓度在引河汇入处发生阶跃变化,其中  $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  浓度在引河汇入后明显减小,而  $Ca^{2+}$  在引河汇入后明显增大。(2)新汴河 TDS 变化与  $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  浓度变化具有很强的相关性。(3)新汴河以引河为界,上游段和下游段离子组分存在较大差异,上游段水化学类型为  $Na^+ - HCO_3^- - SO_4^{2-} - Cl^-$  型,下游段水化学类型为  $Na^+ - Ca^{2+} - HCO_3^-$  型,而引河水化学类型为  $Ca^{2+} - Na^+ - HCO_3^-$  型,新汴河上、下游段水化学类型发生变化的原因是由引河水的汇入引起的。

**关键词:**新汴河; Piper 三线图; Gibbs 图; 水化学类型变化; 引河汇入

**中图分类号:** P342      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-1891(2021)02-0068-05

## Hydrochemical Characteristics and Formation Analysis of the Xinbian River

YAN Dingguo, WANG Mingming\*, LIU Xiyong, ZONG Cunbin, HU Shoudong

(School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China)

**Abstract:** Taking Xinbian River as the research object, the conventional ions in Xinbian River were determined by ion chromatography, and the hydrochemical characteristics of Xinbian River were analyzed by the Piper trigram and Gibbs diagram. The results show that: (1) The concentration of  $K^+$  and  $HCO_3^-$  changed little in the Xinbian River, but the concentration of  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  see a step change at the confluence of Yin River, among which the concentration of  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  decreased obviously after the confluence of Yin River, while the concentration of  $Ca^{2+}$  increased obviously after the confluence of Yin River. (2) The change of TDS in the Xinbian River has a close correlation with the change of  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  concentrations. (3) The ionic composition of the upstream and downstream of Xinbian River divided by Yin River is quite different from each other. The upstream hydrochemical type is  $Na^+ - HCO_3^- - SO_4^{2-} - Cl^-$  and the downstream hydrochemical type is  $Na^+ - Ca^{2+} - HCO_3^-$ , while the hydrochemical type of Yin River is  $Ca^{2+} - Na^+ - HCO_3^-$ . The change of hydrochemical types in the upstream and downstream of the Xinbian River is caused by the inflow of the Yin River.

**Keywords:** Xinbian River; Piper trigram; Gibbs diagram; change of hydrochemical types; inflow of the Yin River

## 0 引言

河流的水化学特征与区域地质和水文条件有关,河水的化学成分受周围环境发生的各种地球化学作用影响<sup>[1-3]</sup>。河流的天然水化学成分在一定程度上可以反映河流所经区域的地质环境和气候特征<sup>[4]</sup>。天然河水中存在的离子主要有  $Na^+$ 、 $K^+$ 、

$Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  这 8 种离子,称为主离子,占天然河水离子总含量的 95% 以上<sup>[5]</sup>。河水中的主离子被视为天然的“示踪剂”,对河水中主离子组成的研究分析可以了解该水体化学成分组成与流域内地质环境的作用关系,如流域内的岩石风化、水体的蒸发-结晶以及大气降水物质输入等对水中离子成分的影响,进一步识别控制该水体水

收稿日期:2021-02-14

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(202010379013);宿州学院大学生科研项目(KYLXYBXM21-126);宿州学院博士科研启动基金项目(2019jyb19)。

作者简介:闫定国(1996—),男,甘肃酒泉人,本科生,研究方向:环境地球化学。\*通信作者:王明明(1987—),男,山东潍坊人,讲师,博士,研究方向:综合地球物理。

化学特征的基本过程,可以在一定程度上了解区域的水化学演化特征,对水资源评价、合理利用水资源及生态环境保护有重要意义,并为进一步开发和保护水资源提供条件<sup>[6-8]</sup>。

新汴河位于安徽省宿州市北,是一条以排洪、泄涝为主的人工河流。该河自宿州西北的戚岭子开始上承沱河,向东过宿州闸后进入江苏省泗洪县,在洪泽湖西缘注入溧河洼,河道全长 128 km<sup>[9]</sup>。本文选取新汴河戚岭子至宿州闸段(图 1)对新汴河水中的主离子成分进行分析研究。在利用离子色谱法对新汴河水体中常规离子进行测定的基础上,采用 Piper 三线图和 Gibbs 图对新汴河水的离子特征进行分析,得到新汴河水的水化学特征,进而分析其成因。

## 1 材料与方法

水样采集参照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)和《水质采样技术指导》(HJ/T 494—2009),使用 500 mL 聚乙烯瓶,先用超纯水清洗 3 次,装样前再用待采集水样清洗 2 次。自戚岭子开始沿新汴河到宿州闸依次采取水样,采样间隔为 1 000 m,共采集 15 个样品,采样点 B1~B15 如图 1 所示。样品采集后放入 4 ℃ 冷藏箱内存放,样品送到实验室后立即进行测试。测试之前首先用 0.45 μm 滤膜对水样中杂质进行过滤,然后采用离子色谱法对水样中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 进行测定,使用的仪器为 ICS-900 离子色谱仪,标准曲线线性回归系数大于 0.999,检出限 0.1 μg/L,水样中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的测定采用滴定法,对同一水样滴定 3 次取平均值,溶解性总固体采用各离子含量总和减去 1/2 的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量计算得到。

## 2 结果与分析

### 2.1 水化学特征及类型

从新汴河和引河离子组成统计(表 1)可以看

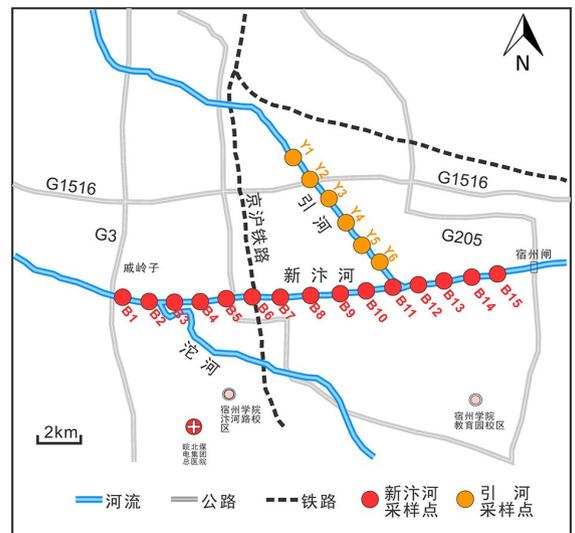


图 1 新汴河地理位置及采样点分布

出,采样点 B1~B11 的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均离子质量浓度分别为 44.3、31.7、228.9、8.8、356.6、161.3、241.8 mg/L。采样点 B12~B15 的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均离子质量浓度分别为 57.1、20.8、67.9、8.3、348.6、61.3、92.9 mg/L。图 2 为新汴河中各离子质量浓度及 TDS 随位置的变化曲线。可以看出,K<sup>+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 随采样点位置的变化较小,但 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子质量浓度均在采样点 B11 之后发生阶跃变化,其中 Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度在采样点 B11 之后明显减小,而 Ca<sup>2+</sup> 在采样点 B11 之后明显增大,表明新汴河水在采样点 B11 位置后河水中的离子成分发生了明显改变。从图 2h 溶解性总固体 TDS 随位置变化的曲线图中也可以看出,TDS 变化与 Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度变化具有很强的相关性,在采样点 B11 之后明显减小,进一步表明新汴河水在采样点 B11 后离子成分发生了明显的变化,而采样点 B11 位于引河与新汴河交汇处(图 1),在此处引河水汇入新汴河,从而推断新汴河水离子成分发生改变与引河水的汇入有关。

表 1 新汴河和引河离子组成统计

位置	项目	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L
新汴河	最大值	48.8	32.4	238.3	9.0	378.8	169.1	255.6	
	上游段	最小值	40.5	30.5	218.6	8.4	318.4	153.5	219.1
(B1~B11)	平均值±标准差	44.3±2.5	31.7±0.6	228.9±6.6	8.8±0.2	356.6±16.5	161.3±4.9	241.8±13.4	
新汴河	最大值	60.8	22.1	80.8	8.5	314.2	70.0	106.6	
	下游段	最小值	53.7	19.9	56.9	7.9	380.0	56.2	83.6
(B12~B15)	平均值±标准差	57.1±3.0	20.8±1.0	67.9±9.9	8.3±0.3	348.6±29.4	61.3±5.7	92.9±9.7	
引河	最大值	60.0	20.0	48.9	9.0	351.2	50.1	75.2	
	最小值	57.5	18.1	44.9	7.8	345.5	47.3	73.3	
(Y1~Y6)	平均值±标准差	58.8±1.1	19.3±0.9	47.3±1.7	8.2±0.5	347.6±2.5	48.5±1.3	73.8±0.7	

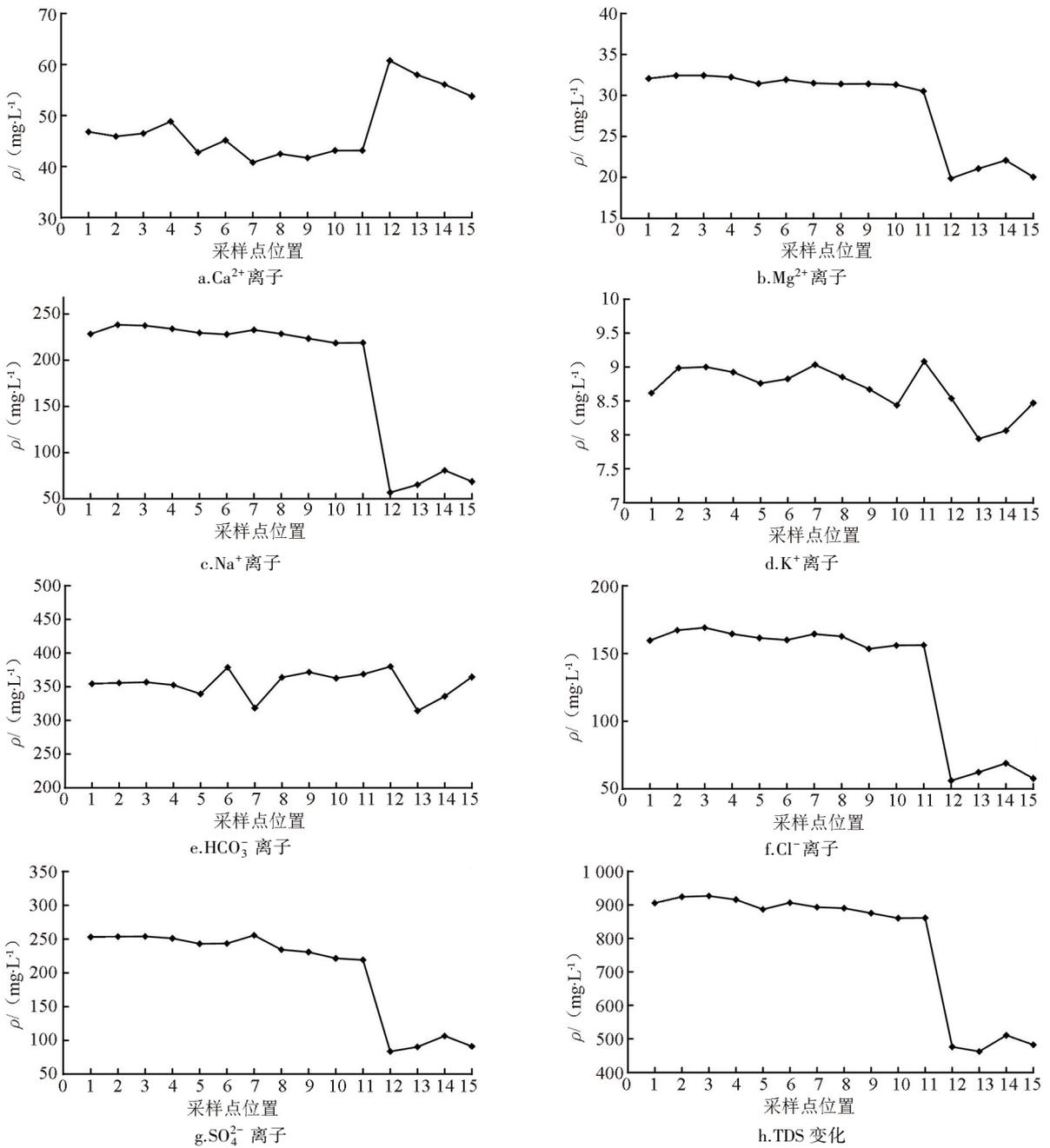


图 2 新沱河各离子质量浓度及 TDS 随位置的变化曲线

为了验证新沱河在采样点 B11 后离子质量浓度发生变化与引河水的汇入有关,沿引河间隔 1 000 m 采集水样,共采集 Y1~Y6 共 6 个水样(图 1),采用与新沱河水同样的方法进行离子成分的测定,然后对新沱河水和引河水采用国际通用方法进行水化学类型分类。首先计算主要阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和阴离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的毫克当量百分数,采用其中大于 25% 的离子进行水化学类型的分类<sup>[10]</sup>。由于 Piper 三线图可以表示河水主要离子的相对丰度和分布特征,因此,本文绘制主离子 Piper 三线图,利用 Piper 三线图分析新沱河和引河

的水化学类型和特征。

图 3 为新沱河和引河主离子 Piper 三线图。从图 3 可以看出,新沱河上游段(采样点 B1~B11)阳离子落在( $\text{Na}^+$ + $\text{K}^+$ )端,阴离子落在中间偏向( $\text{CO}_3^{2-}$ + $\text{HCO}_3^-$ )端,表明新沱河上游主要受蒸发岩盐影响,同时在一定程度上受碳酸盐岩风化影响。新沱河上游段  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  平均质量分数分别占阳离子总量的 14.73%、17.39%、66.38% 和 1.50%,阴离子  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  平均质量分数分别占阴离子总量的 37.89%、29.50% 和 32.61%,水化学类型为  $\text{Na}^+$ - $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Cl}^-$  型。新沱河下游段(采样点 B12~

B15) 阳离子组分主要落在 ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) 和  $\text{Ca}^{2+}$  端, 阴离子组分主要落在 ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ ) 端, 表明新汴河下游受蒸发岩盐和碳酸盐岩风化影响。新汴河下游段  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  平均质量分数分别占阳离子总量的 37.01%、22.12%、38.13% 和 2.74%, 阴离子  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  平均质量分数分别占阴离子总量的 60.89%、18.47% 和 20.64%, 水化学类型为  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$  型。引河(采样点 Y1~Y6) 中阳离子组分主要落在  $\text{Ca}^{2+}$  一端, 阴离子组分点主要落在  $\text{HCO}_3^-$  一端, 表明引河主要受碳酸盐岩风化影响。引河  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  平均质量分数分别占阳离子总量的 43.22%、23.39%、30.31% 和 3.08%, 阴离子  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  平均质量分数分别占阴离子总量的 66.22%、15.91% 和 17.87%, 水化学类型为  $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$  型。可以看出, 总体上新汴河水中阳离子主要为  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ , 阴离子主要为  $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ 。但新汴河上游段和下游段离子成分有较大差异, 新汴河上游段阳离子以  $\text{Na}^+$  为主, 下游段  $\text{Ca}^{2+}$  质量分数明显增加, 转变为以  $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$  为主, 而引河中阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  为主, 因此, 新汴河下游段中  $\text{Ca}^{2+}$  的增加显然与引河水的汇入有关。从阴离子方面来看, 新汴河上游段阴离子质量分数虽然以  $\text{HCO}_3^-$  为主, 但  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  均具有较高质量浓度, 到下游段  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  质量分数相对上游段显著降低, 转为以  $\text{HCO}_3^-$  占据绝对优势, 而引河中阴离子主要是  $\text{HCO}_3^-$ , 这进一步表明新汴河下游段离子组分的变化受引河水汇入影响, 使得新汴河的水化学类型发生改变。

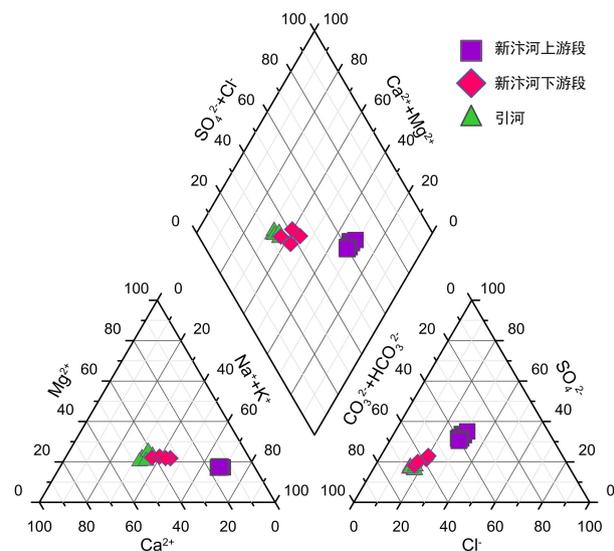


图 3 新汴河和引河主离子 Piper 三线图

## 2.2 水化学特征成因分析

Gibbs 图是判断河流流域内大气降水、岩石风化、蒸发-结晶作用等对水化学成分影响的一种重要手段<sup>[11]</sup>。通常如果河水的溶解性总固体质量分数较低, 而  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  或  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  很高, 表明河流中的离子主要受海洋大气降水补给的影响, 此种河水分布在 Gibbs 图的右下角, 其离子组成质量分数取决于海洋气溶胶成分。河水的溶解性总固体质量分数中等, 而  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}) < 0.5$ , 表明河水中的离子主要来源于岩石的风化释放, 此时河水分布在 Gibbs 图的中部偏左。如果河水中溶解性总固体质量分数很高, 而且  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  或  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  也很高, 则表明河流分布在蒸发作用很强的干旱区域, 此种河水的点分布在 Gibbs 图的右上角<sup>[12-13]</sup>。

为了了解新汴河水的离子特征及成因, 这里采用 Gibbs 图对新汴河水化学组成的控制因素进行分析。图 4 为新汴河和引河的 Gibbs 图, 从图 4 可以看出新汴河上游数据点位于  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  图的蒸发-结晶控制线右侧, 同时数据点在  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  图的蒸发-结晶和岩石风化区之间, 表明上游主要受蒸发-结晶作用和岩石风化作用的影响, 而且河水中  $\text{Na}^+$  相对普通河流要高, 这可能与新汴河上游所承水系流经干旱和半干旱地区, 并且存在土壤盐渍化有关。盐渍化土壤中的可溶性钠盐质量分数较高, 经流水冲刷会使得河水中  $\text{Na}^+$  质量浓度明显增大<sup>[14-15]</sup>。新汴河下游数据点位于  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  图和  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  图的蒸发-结晶和岩石风化的过渡区域, 表明下游受蒸发-结晶和岩石风化作用的共同影响。引河数据点位于  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  图和  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  图的岩石风化和蒸发-结晶的过渡区域, 偏向于岩石风化, 表明引河水受岩石风化作用为主, 蒸发-结晶作用为辅。

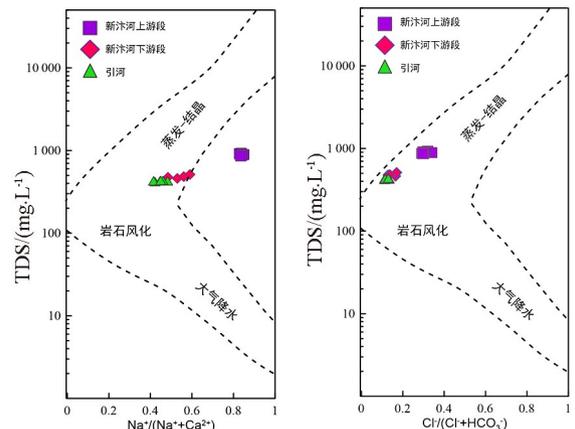


图 4 新汴河和引河 Gibbs 图

### 3 结论

1) 新汴河  $K^+$  和  $HCO_3^-$  离子质量浓度变化较小,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  质量浓度在引河汇入处发生阶跃变化, 其中  $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  质量浓度在引河汇入后明显减小, 而  $Ca^{2+}$  在引河汇入后明显增大。新汴河 TDS 变化与  $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  质量浓度变化具有很强的相关性。

2) 新汴河上游段水化学类型为  $Na^+ - HCO_3^- - SO_4^{2-} - Cl^-$  型, 下游段水化学类型为  $Na^+ - Ca^{2+} - HCO_3^-$  型, 引河水化学类型为  $Ca^{2+} - Na^+ - HCO_3^-$  型。新汴河下游段受引河水汇入影响, 阳离子由  $Na^+$  为主转变

为以  $Na^+$  和  $Ca^{2+}$  为主, 而阴离子由上游的  $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$  为主, 转变为以  $HCO_3^-$  离子为主。

3) 新汴河上游受蒸发-结晶作用和岩石风化作用的影响,  $Na^+$  相对普通河流要高, 可能与新汴河上游所承水系流经干旱和半干旱地区, 并且存在土壤盐渍化有关。下游段受蒸发-结晶作用和岩石风化作用共同影响, 引河受岩石风化作用影响为主, 蒸发-结晶作用为辅。新汴河上、下游河水成分的差异是由引河的汇入引起的。

**致谢:**感谢林曼利老师和程琛老师在水样测试过程中给予的大力帮助。

#### 参考文献:

- [1] 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): 446-456.
- [2] 杨玲. 石羊河流域多水体可溶离子水化学特征及控制因素[D]. 兰州: 西北师范大学, 2017.
- [3] 吴用, 史小红, 赵胜男, 等. 内蒙古高原 3 大典型湖泊水化学特征及其控制因素分析[J]. 生态环境学报, 2015(7): 1202-1208.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 张利田, 陈静生. 我国河水主要离子组成与区域自然条件的关系[J]. 地理科学, 2000, 20(3): 236-240.
- [7] 孙瑞, 张雪芹, 吴艳红. 藏南羊卓雍错流域水化学主离子特征及其控制因素[J]. 湖泊科学, 2012, 24(4): 600-608.
- [8] 叶宏萌, 袁旭音, 葛敏霞, 等. 太湖北部流域水化学特征及其控制因素[J]. 生态环境学报, 2010, 19(1): 23-27.
- [9] 余铭明, 李致春, 李前伟, 等. 煤炭型城市城区河流水体水质现状评价与分析——以宿州新汴河为例[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2020, 34(2): 55-61.
- [10] CHEN K, SUN L, TANG J. Hydrochemical differences between river water and groundwater in Suzhou, Northern Anhui Province, China[J]. Open Geosciences, 2020, 12(1): 1421-1429.
- [11] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970: 1088-1090.
- [12] SINGH A K, HASNAIN S I. Major ion chemistry and weathering control in a high altitude basin: Alaknanda River, Garhwal Himalaya, India[J]. Hydrological Sciences Journal, 1998, 43(6): 825-843.
- [13] XU J S, XU M X, SNAPE C, et al. Temporal and spatial variation in major ion chemistry and source identification of secondary inorganic aerosols in Northern Zhejiang Province, China[J]. Chemosphere, 2017, 179: 316-330.
- [14] 程琛. 矿区城市地下水水质特征与元素来源分析——以宿州市为例[J]. 宿州学院学报, 2015, 30(10): 109-112.
- [15] 解晨骥, 高全洲, 陶贞. 流域化学风化与河流水化学研究综述与展望[J]. 热带地理, 2012, 32(4): 331-337.