

冬季沁河(河南段)水化学特征

申国喜¹, 宋孝玉¹, 张东²

(1. 西安理工大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710048;

2. 河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 研究冬季沁河(河南段)的水化学特征为沁河水环境保护以及水资源利用提供依据。采集沿沁河及黄河9个断面样品并对样品的主要阴、阳离子和重金属进行检测,在此基础上运用水化学分析和因子分析法分析了沁河的主要水化学特征。结果表明:沿水流方向沁河取样断面由上到下水化学类型由 $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 型转变为 $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型;钙离子占阳离子总量51%,碳酸氢根离子占阴离子总量51%。黄河的水化学离子组成与沁河有较大区别,主要体现在钠离子和氯化物。沁河各点处的硝酸盐含量基本一致,平均为15.34mg/L(以 NO_3^- 计);氨氮浓度沿沁河径流路径呈上升趋势,平均浓度为1.42 mg/L(以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 计)。冬季沁河(河南段)的水化学类型主要受控于自然因素,沁河水体中的硝酸盐主要来自地下水,氨氮主要来源于人类排放的污水。

关键词: 水化学特征; 因子分析; 冬季; 沁河(河南段)

中图分类号: P342

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)04-0043-04

Hydrochemistry characteristics of Qin River (Henan section) in winter

SHEN Guoxi¹, SONG Xiaoyu¹, ZHANG Dong²

(1. Northwest Key Laboratory of Water Resources and Environment Ecology, Ministry of Education,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Institute of Resources and

Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Research on the hydrochemistry characteristics of Qin River (Henan Province) in winter can provide a guidance for water environment protection and water resources utilization. So water samples were collected from 9 sampling points at Qin River and Yellow River and tested main ions and heavy metal. The paper analyzed the hydrochemistry characteristics by using the water chemistry and factor analysis methods. The results show that along the flow path, the style of hydrochemistry changes from $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ to $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ in Qin River. Ca^{2+} account for 51% of the total cations and HCO_3^- for 51% of the total anions. There is a great difference between Yellow River and Qin River and mainly reflect in Na^+ and Cl^- . The nitrate concentration of Qin River is not change very much, the average concentration of nitrate is 15.34mg/L (NO_3^-). And it showed a rising trend of ammonia concentration along flow path of Qin River, the average concentration of ammonia was 1.42 mg/L ($\text{NH}_3\text{-N}$). Therefore, the style of hydrochemistry is controlled by nature in Qin River (Henan) in winter. Nitrate of Qin River is main from groundwater and ammonia is main from industrial wastewater and domestic sewage.

Key words: hydrochemistry characteristics; factor analysis; winter season; Qin River (Henan section)

目前国内对河流水化学的研究比较多,不仅包括长江、黄河、珠江等大型流域^[1-4],对内陆河流也进行了比较多的研究^[5-7]。研究河流的水化学组成可以揭示水体离子的来源反映出河流所经区域的岩石特性、土壤特性,也可以反映人类活动对河流的影响。沁河是黄河的一级支流,但是目前还较少有人对沁河的水化学特征进行研究。因此本文运用水化

学分析和因子分析研究沁河在河南境内的水化学特征,为沁河水环境保护以及沁河水资源利用提供依据。

1 研究区概况

沁河发源于山西沁源县,从河南济源五龙口出太行山进入河南,流经济源、沁阳、博爱、温县和武

收稿日期:2012-03-13; 修回日期:2012-04-24

基金项目:国家自然科学基金项目(41171034);国家重点基础研究发展计划(973计划)(2011CB411903)

作者简介:申国喜(1987-),男,河南焦作人,在读硕士,主要从事农业水土资源与生态环境研究。

通讯作者:宋孝玉(1971-),女,陕西安康人,博士,教授,主要从事农业水文学及水资源利用研究。

涉,其支流丹河在博爱留村附近汇入(图1)。沁河(河南段)为全国重要的粮食产地,其境内有引沁灌区和广利灌区两大灌区,为该地区的农业发展提供了支持。20世纪90年代以来沁河(河南段)水质不断恶化,经过近几年的治理水质状况有所好转,但沁阳以下河段全年基本为劣V类水。沁河(河南段)水质变差将严重影响其水功能的发挥。

2 样品采集与分析

2.1 采样点布设

为揭示沁河(河南段)的水化学特征和硝酸盐的空间分布、来源,采用平均布点法并结合当地实际情况在沁河(河南段)及其支流丹河选取6个采样断面,分别为五龙口、沁阳、磨头、徐堡、大虹桥和南贾村(QHW1~6);在黄河设置2个采样断面,分别为温县黄河桥和武陟浮桥(HHW7~8),并在沁阳污水处理厂采集1个污水样品(QYW11),以便与沁河作对比。采样点具体位置见图1。



图1 采样点布设图

2.2 样品采集与分析

2009年12月在9个采样断面处分别采集样品,每点约取5L水样。在现场使用便携式仪器对水样的pH、电导率(EC)、溶解氧(DO)以及温度(T)进行测定,同时用GPS对采样点定位。水样带回实验室后立即进行预处理。首先将水样用0.45 μm的醋酸纤维滤膜过滤,用于测定阳离子和重金属的样品立即加入65%优级纯浓硝酸使其酸化,然后将处理过的水样分装、密封并在4℃的环境中保存以待检测。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)检测阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)以及SiO₂、Sr²⁺,用离子色谱仪(ICS-90)测定阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻),用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测重金属,HCO₃⁻采用稀盐酸-甲基橙滴定法测定,氨氮

采用纳氏试剂法测定,使用仪器为紫外可见分光光度计(MODEL 752)。测得结果见表1。

表1 沁河主要离子组成及其主要物化参数

项目	mg/L, ms/m, °C, μg/L			
	沁河	丹河	黄河	污水
SO ₄ ²⁻	126.77 ~ 241.96	184.02	179.43 ~ 181.23	190.87
Cl ⁻	56.24 ~ 117.42	62.46	110.31 ~ 128.07	93.03
NO ₃ ⁻	14.75 ~ 15.65	10.58	15.35 ~ 15.70	14.81
HCO ₃ ⁻	257.3 ~ 295.24	308.43	214.42 ~ 217.72	536.05
K ⁺	2.12 ~ 8.77	3.23	4.21 ~ 4.22	13.22
Na ⁺	25.68 ~ 47.74	35.61	66.36 ~ 69.98	91.72
Ca ²⁺	114.67 ~ 121.37	111.80	60.27 ~ 62.3	64.78
Mg ²⁺	25.79 ~ 27.81	26.60	25.68 ~ 25.22	32.60
NH ₃ -N	1.00 ~ 1.68	1.52	1.55 ~ 1.57	未测
SiO ₂	7.57 ~ 10.23	9.19	5.74 ~ 5.94	12.57
Sr ²⁺	0.35 ~ 1.38	0.354	0.91 ~ 1.71	0.70
pH	7.92 ~ 8.6	7.90	8.10 ~ 8.30	9.00
EC	93 ~ 113	94.70	92.40 ~ 95.40	145.60
T	1.60 ~ 2.70	4.50	5.60 ~ 6.00	11.80
DO	12.7 ~ 13.54	7.85	11.25 ~ 11.33	0.60
Fe	5 ~ 10	20	2 ~ 5	56.00
Mn	1 ~ 83	77	6 ~ 7	无值
Cr	3.58 ~ 43.60	35.20	3.14 ~ 32.30	4.86
Ba	87.60 ~ 137.00	72.60	66.50 ~ 131.00	53.40
V	2.86 ~ 15.70	13.00	3.82 ~ 12.60	3.99
Co	0.30 ~ 0.52	0.64	0.25 ~ 0.43	0.52
Ni	5.62 ~ 7.74	6.69	3.17 ~ 4.32	24.90
Cu	0.54 ~ 4.32	-0.21	1.43 ~ 1.97	1.07
Zn	-1.37 ~ 8.07	1.27	-1.41 ~ -0.91	43.60
As	0.45 ~ 1.66	1.41	0.60 ~ 1.19	1.24
Mo	2.67 ~ 5.47	1.92	4.05 ~ 9.66	6.44
Ag	0.00 ~ 0.06	0.08	-0.01 ~ 0.06	0.31
Cd	0.02 ~ 0.72	0.07	0.05 ~ 0.06	0.13
Cs	0.00 ~ 0.01	0.01	0.00 ~ 0.01	0.06
W	1.40 ~ 3.63	1.62	0.82 ~ 1.22	3.22
U	1.36 ~ 2.29	1.79	2.39 ~ 4.83	3.05

3 结果与讨论

3.1 电导率与pH

电导率(EC)反映水体可溶性离子浓度的大小,通过分析沁河(河南段)电导率的变化趋势可以得出沁河水体中总离子浓度的变化情况。由图2显示,沁河(河南段)电导率在徐堡至大虹桥段(QHW4~5)有明显的上升趋势。根据实地调查,发现在这个区段内存在人为污染的情况。在该段内有多家造纸企业,虽然企业修建了污水处理设施但个别企业污水排放口设置不规范,部分污水未经处理就直接

排放进入沁河。另外,沁河沿岸部分村镇的污水收集系统不完善,排放的生活污水未进入污水管网而是直接排放进入沁河,这也造成了该段电导率的上升。沁河 pH 值呈现下降趋势,但其值均在 7.8 以上,呈碱性。

3.2 水化学类型

通过水化学三角分析图来分析沁河(河南段)

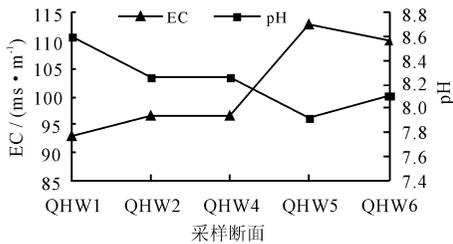
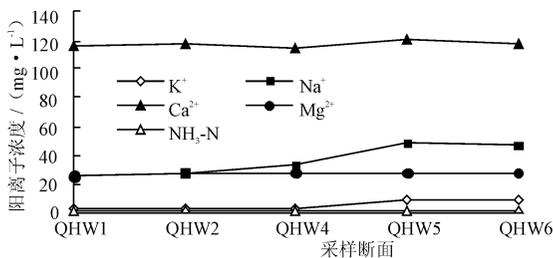


图 2 电导率与 pH 沿沁河径流路径变化

沁河 4 种主要阳离子占阳离子总量分别为:钙离子占 51%,钠离子占 27%,镁离子占 20%,钾离子仅占 2%;4 种主要阴离子占阴离子总量分别为:碳酸氢根占 51%,硫酸根占 24%,氯化物占 23%,硝酸根占 3%。从表 3 的相关性分析中可以看出电导率和钠离子、氯离子的相关性较好,其相关系数分别为 0.838 和 0.929。又通过分析图 4,可以看出在 QHW4~5 段钠离子和氯离子是变化的主要离子。沁河(河南段)水化学类型发生转变的地点正是在 QHW4~5 段,分析其原因是人类排放的污水引起沁河的钠离子和氯离子浓度发生变化,从而使沁河的水化学类型转变。

丹河的离子组成与沁河几乎没有差别。黄河的离子组成与沁河有较大不同,主要表现在阳离子中的钠离子、钙离子,阴离子中的氯离子和碳酸氢根离子。钠离子占阳离子总数的 52%,钙离子占 27%;阴离子中碳酸氢根离子占阴离子总数 39%,氯离子占 37%。



水化学类型研究沁河在不同河段阴、阳离子组成的变化(图 3)。显示:沁河(河南段)水化学类型由 $Ca^{2+} - SO_4^{2-} + HCO_3^-$ 型转变为 $Ca^{2+} - HCO_3^-$ 型,黄河的水化学类型由 $Na^+ + Ca^{2+} - SO_4^{2-} + Cl^- + HCO_3^-$ 型转变为 $Ca^{2+} + Na^+ - SO_4^{2-} + HCO_3^- + Cl^-$ 型,沁阳生活污水的水化学类型为 $Na^+ + Ca^{2+} - HCO_3^-$ 型。

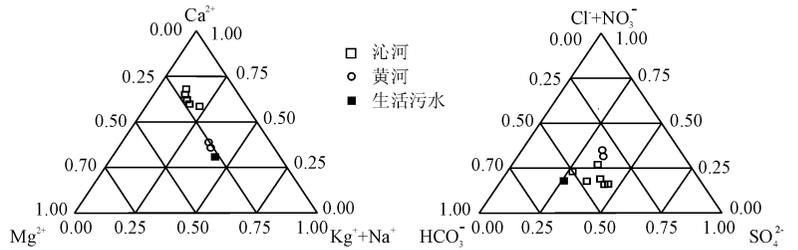


图 3 各点水化学三角分析图

3.3 重金属

分别对沁河和黄河水体中的锶(Sr)、铁(Fe)、锰(Mn)、铬(Cr)、钡(Ba)、钒(V)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、钼(Mo)、银(Ag)、镉(Cd)、铯(Cs)、钨(W)、铀(U)共 17 种重金属元素进行了检测,从表 1 即可看出其值均没有超过《地表水环境质量标准 GB3838-2002》中规定的限值,说明沁河和黄河未遭受重金属污染。沁河中浓度相对较高的是锶、钡、铬、锰和铁,其均值分别为 866.4、113.56、28.22、26.6 和 7.6 $\mu\text{g/L}$ 。

3.4 硝酸盐与氨氮

由表 2 可以看出,各点处的硝酸盐浓度都不高而且其浓度变化幅度不大。沁河硝酸盐浓度在徐堡至大虹桥(QHW4~5)段相对较高。在五龙口处(QHW1)氨氮的浓度较低,但是当沁河进入人类活动密集区后氨氮浓度有较为明显的上升,氨氮是沁河氮素存在的主要形态。

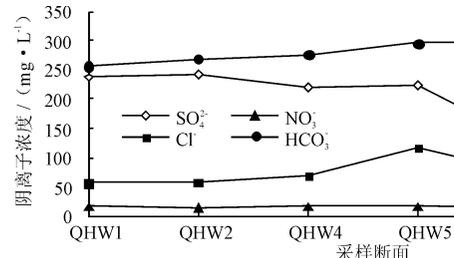


图 4 主要离子沿沁河径流路径的变化

表 2 各点硝酸盐与氨氮浓度

采样点	沁 河					丹河	黄河		污水
	QHW1	QHW2	QHW4	QHW5	QHW6	QHW3	HHW7	HHW8	QYW11
NO_3^-	15.37	15.34	15.65	15.61	14.75	10.58	15.35	15.7	14.81
NH_3-N	1.00	1.59	1.41	1.42	1.68	1.52	未测	未测	未测

3.5 相关性分析及因子分析

通过分析离子间的相关性(如表3),可以看出氯离子与钾离子、钠离子、钙离子,硝酸盐与钙离子,碳酸氢根离子与氨氮、钠离子的相关性较好。在此基础上进行因子分析,提取出3个公因子,其贡献率分别为54.75%、26.29%和10.83%,累积贡献率达到91.87%。第一公因子代表离子有氯离子、钾离子、钠离子和钙离子,第二公因子代表离子有硫酸根离子和硝酸盐,第三公因子代表离子有氨氮和镁离子。壤中

流是沁河地表水的主要来源,其次是地下水^[8]。因此第一公因子反映的是壤中流对沁河离子组成的影响,第二公因子反映的是地下水对沁河离子组成的影响,第三公因子则反映的是人类活动对沁河离子组成的影响。第一公因子和第二公因子都代表的是自然因素,所以自然因素是控制沁河离子组成的主要因素。第二和第三公因子的代表离子揭示了沁河水体中氮素的主要来源:硝酸盐主要来自地下水,氨氮则主要来源于人类排放的污废水。

表3 水化学参数相关矩阵

	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₃ -N	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	EC
SO ₄ ²⁻	1									
Cl ⁻	-0.024	1								
NO ₃ ⁻	0.363	0.260	1							
HCO ₃ ⁻	-0.649	0.431	-0.66	1						
NH ₃ -N	-0.538	0.281	-0.200	0.655	1					
K ⁺	-0.59	0.775	0.146	0.566	0.486	1				
Na ⁺	-0.64	0.78	-0.023	0.744	0.602	0.956	1			
Ca ²⁺	0.107	0.714	0.717	-0.138	0.128	0.663	0.481	1		
Mg ²⁺	-0.145	0.476	0.33	0.278	0.825	0.450	0.512	0.470	1	
EC	-0.451	0.838	0.29	0.482	0.536	0.974	0.929	0.765	0.606	1

4 结 语

沿沁河径流路径电导率(EC)呈上升趋势,在徐堡至大虹桥(QHW4~5)段上升幅度较大,人类排放的生活污废水是造成电导率快速上升的原因。pH沿径流路径呈现下降趋势,但其值均在7.5以上,偏碱性。

沁河(河南段)水化学类型由Ca²⁺-SO₄²⁻+HCO₃⁻型转变为Ca²⁺-HCO₃⁻型,黄河的水化学类型由Na⁺+Ca²⁺-SO₄²⁻+Cl⁻+HCO₃⁻型转变为Ca²⁺+Na⁺-SO₄²⁻+HCO₃⁻+Cl⁻型,沁阳生活污水的水化学类型为Na⁺+Ca²⁺-HCO₃⁻型。沁河的主要阴、阳离子分别为碳酸氢根离子和钙离子,钙离子占阳离子总数51%,碳酸氢根离子占阴离子总数51%。沁河支流丹河的水化学离子组成与沁河相似。黄河的水化学离子组成与沁河有较大区别,其主要阳离子为钠离子,占阳离子总数52%。碳酸氢根离子仍是黄河的主要阴离子,但氯化物的所占阴离子总数的比例与碳酸氢根离子很接近,分别为37%和39%。

沁河和黄河的重金属含量都较低,没有出现超标现象。沁河与黄河水体中的硝酸盐浓度均较低,沁河中的硝酸盐主要来源于地下水。沁河的氨氮浓度在五龙口(QHW1)处较低,进入人类活动密集区后氨氮浓度呈上升趋势,人类排放的污废水是

沁河氨氮的主要来源。

通过对沁河主要离子进行相关性分析和因子分析,共提取出3个公共因子,分别代表壤中流、地下水和人类排放的污废水。沁河离子组成主要受自然因素控制,人类排放的污废水不是其主要控制因素。

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(2~3):446-456.
- [2] 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):61-68.
- [3] 付素静,贾 冰,张 金. 马莲河地表水化学特征及污染状况分析[J]. 人民黄河,2011,33(4):54-55.
- [4] 李 群,穆伊舟,周艳丽,等. 黄河流域河流水化学特征分布规律及对比研究[J]. 人民黄河,2006,28(11):26-27+87.
- [5] 高业新,王贵玲,刘花台,等. 石羊河流域的水化学特征及其地表水与地下水的相互转化[J]. 干旱区资源与环境,2006,20(6):84-88.
- [6] 邵银梁,陈军锋,张成才,等. 黑河中游灌区水化学空间变异特征[J]. 干旱区地理,2011,34(4):575-583.
- [7] 蒲 焘,何元庆,朱国锋,等. 丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素[J]. 环境科学,2012,32(1):48-54.
- [8] 王 蕾,倪广恒,胡和平. 沁河流域地表水与地下水转换的模拟[J]. 清华大学学报(自然科学版),2006,46(12):1978-1981+1986.