

赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源

李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 王丽新

(首都师范大学资源环境与旅游学院 资源环境与 GIS 北京市重点实验室, 北京 100037)

摘要: 对赣江上游 38 处水体采样点的水化学特征和溶解无机碳稳定同位素的分析, 发现其总溶解质浓度较低, 其中, 阳离子以 Na^+ 、 Ca^{2+} 为主, 阴离子以 Cl^- 和 HCO_3^- 为主, Si 的浓度较高, 表征了典型硅酸盐地区河流的水化学组成特征。通过海盐校正分析得出, 研究区大气降水对河水溶解质的贡献率为 11.5%, 扣除降水的贡献部分, 利用主成分分析的方法, 计算得出赣南流域受硅酸盐岩风化作用强烈, 同时由于受附近盐矿的影响, 蒸发盐岩的风化作用显著。另外, 根据 $\delta^{13}\text{C}$ 溶解无机碳 DIC 的测量值约为 -8.35‰~-13.74‰, 平均为 -11.65‰, 利用质量平衡计算得出, 研究区 DIC 的主要来源, 约 68.5% 来自于土壤 CO_2 , 31.5% 来自于碳酸盐矿物的溶解, 进而得出流域岩石化学风化过程消耗的土壤 CO_2 为 $2.11 \times 10^5 \text{ mol/yr} \cdot \text{km}^2$, 来自碳酸盐本身的 HCO_3^- 含量为 $9.6 \times 10^4 \text{ mol/yr} \cdot \text{km}^2$ 。由于地理位置和流域环境以及人为因素的差异, 各支流 DIC 来源的比例亦有所差异。

关键词: 赣江上游; 水化学; 溶解无机碳; $\delta^{13}\text{C}$

通过河流水化学和地球化学特征的研究, 可以获得对应流域盆地的化学风化、气候、土地壳的平均化学和同位素组成以及化学元素在大陆—河流—海洋系统中的外生循环过程^[1]。自 20 世纪 60 年代初期乐嘉祥和王德春对我国 500 条河流的水化学研究以来, 有关河流水化学特征和原因的研究得到迅速发展^[2], 如张立成^[3, 4]、陈静生^[5-7]、高全洲^[8, 9]等对我国的长江、黄河、湘江、珠江以及东部河流的水化学特征、水质状况和流域特征进行了较为详尽地分析。但对赣江上游系统水化学定量化的分析稍显不足。

河流中溶解无机碳 (dissolved inorganic carbon; DIC) 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化反映了碳的地球化学行为和生物地球化学循环特征^[10], 其来源主要有四种: 土壤有机质的分解、植物呼吸、碳酸盐矿物的溶解以及 CO_2 通过水—气界面的交换 (即大气 CO_2)^[10-14]。对于河水, 可以利用同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 来鉴别碳的来源^[10, 13]。例如通过 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素的研究已经确定了亚马逊河、多瑙河以及莱茵河下游的 C 起源^[10]。然而, 尽管碳酸盐矿物和土壤 CO_2 的同位素信息各有不同, 但是受河水运移过程中多种因素的影响, 目前详细解释河水中 DIC 同位素的变化仍十分困难, 例如河流的呼吸作用以及同大气 CO_2 的平衡等都会对 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素变化起到作用^[13]。与较大流域已有较广泛的研究不同, 较小流域的碳同位素研究尤显不足, 但是小流域基底单一、植被种群较少和溶质通量可测^[15]的特点, 利于细致地研究 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素平衡。

本研究通过对赣江上游的各支流水化学特征和主成分进行分析, 从大气降水、岩石矿物溶解、人为活动等方面研究控制流域水化学的因素并进行定量计算。同时利用碳同位素组成特征, 具体分析无机碳的主要来源及其分布、变化规律, 为当地以及更大范围的碳循环研究提供相关的科学依据。

收稿日期: 2007-02-01; 修订日期: 2007-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40473051) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.40473051]

作者简介: 李甜甜 (1982-), 女, 山东泰安人, 硕士生, 研究方向: 环境生物地球化学。E-mail: tiantian7330891@sohu.com

通讯作者: 季宏兵 (1966-), 男, 教授, 博士生导师。E-mail: hbji@mail.cnu.edu.cn

1 研究区概况

研究区主要为赣江上游(赣州市八境台以上),集水面积约 3.5 万 km²。包括桃江、章水、上犹江、湘水、绵水、濂江、贡水、梅江、琴江和平江及赣江中游南段主河道。

赣南地区介于东经 113°54′~116°38′、北纬 24°29′~27°09′ 之间,处于中亚热带南缘,年均气温 18.5~19 °C,年均降水量 1439.8~1515.6 mm,多集中在 3 至 6 月,属典型的亚热带季风湿润气候。年均相对湿度 76%~79%,全年日照 1863.1~1909.9 小时。

赣南地区属滨太平洋构造域中生代构造带的南东部,其次级构造单元为“南岭纬向构造带”东段与武夷山北东—北北东构造带南段的复合部位,它经历的每一地史发展阶段都有花岗岩形成。其处于赣、湘、粤、桂的加里东变质岩带,为地温动力变质区,地热流值低,该带花岗岩较多,环绕侵入体发育角岩带,偶见边缘混合岩,在瑞金云石山、兴国的梅窑到青潭、信丰的铁石口到阿叉口和龙南县周边地区发育部分碳酸岩。地貌以山地为主(占总面积的 78%,丘陵占 7%,低丘岗地占 15%),为典型的南方花岗岩低山丘陵区(图 1),兼有盆地。四周山地多黄壤和黄棕壤,其余丘陵岗地均为第四纪红壤为主,兼有少量紫色土,红黄壤土层深厚,一般达 1 m 以上,不少地方的土层厚度达 10 m 以上,耕作土壤以熟化的红壤性水稻土和冲积土居多,河谷地带以近代冲积土为主。区内水力和森林资源丰富,经济以水稻种植为主,森林砍伐次之。

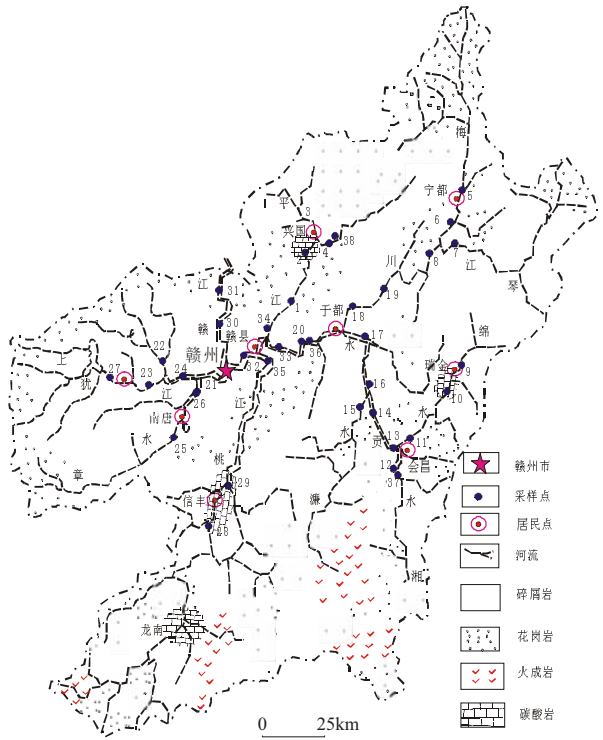


图 1 赣江上游地质略图及采样点分布

Fig. 1 The delineation of geologic structure and sampling locations in the upriver tributaries of the Ganjiang Basin

2 采样和分析

2.1 采样与保存

此次研究于 2005 年 7 月采取水样,沿河共设 38 个采样点(后 3 个为地下水样品,仅作参考)(图 1,表 1),主要分布在赣江上游各支流上。利用 GPS (Global Position System, 全球定位系统) 测定采样点的经纬度,采取水样。用便携式仪器 (Radiometer analytical) 现场测定水温 (T)、pH、溶解氧 (DO) 和电导 (EC),用 HCl 滴定法分析河水中 HCO₃⁻ 含量。采集到的河水样品分别用 0.20 μm 和 0.45 μm Millipore 滤膜在现场进行低压抽滤,过滤后的样品分别装入已用酸浸泡,并用去离子水清洗干净的聚乙烯瓶中,并用清洗干净的纯净水瓶装取原水样品。在用于测定阳离子 (K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺) 的过滤水样中加入超纯 HCl 酸化至 pH < 2,测定阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻) 不作处理,另用针头式过滤器过滤 100 ml 滤液于聚乙烯瓶中,加入 HgCl₂ 以避免微生物活动的影响,不留气泡,用封口胶密封盖紧,用来测定 δ¹³C。以上样品皆密封保存于暗箱中带回实验室进行分析测定。

2.2 实验室分析

(1) 阳离子测定 将酸化处理的过滤样品使用美国瓦里安 (Varian) 公司生产的 ICP-OES (型号 VISTA-MPX) 进行测定。

(2) 阴离子测定 将过滤样品使用美国戴安 (DIONEX) 公司的 ICP-90 进行测定。

(3) $\delta^{13}\text{C}$ 具体测定 将处理过的水样注入提前抽好真空并放有浓磷酸和小磁棒的玻璃瓶中, 水浴 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热, 在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 利用高真空线萃取, 通过冷阱分离, 收集纯的 CO_2 气体, 然后用 MAT-252 质谱仪测定 $\delta^{13}\text{C}$ 值。测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值用千分比单位 (‰), 以 δ 符号来表示, 并与国际标准 PDB 相对应:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(R_{\text{样品}} - R_{\text{PDB}}) / R_{\text{PDB}}] \times 1000$$

其中 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析误差小于 0.1‰ 。

3 流域水化学特征

3.1 物理化学参数

赣江上游河水现场测定温度介于 $22\sim 34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 均值为 $29.66\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH 值介于 $6.82\sim 7.34$, 平均值为 7.10 , 总体呈中性环境。电导率 (EC) 反映了水体中的离子强度, 其变化范围为 $39\sim 232\text{ }\mu\text{s/cm}$, 平均值为 $81.86\text{ }\mu\text{s/cm}$, 与水中主离子总量成正比关系 ($R^2 = 0.87$)。溶解氧 (DO) 含量反映水体的自净能力, 其变化范围介于 $1.63\sim 4.13\text{ mg/l}$, 平均值为 3.40 mg/l 。

3.2 溶解离子总浓度

研究区河水样品主离子组成为 (表 1): 阳离子以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主, 占总阳离子的 70% 以上, Mg^{2+} 、 K^+ 含量较低; 阴离子以 HCO_3^- 和 Cl^- 为主, SO_4^{2-} 次之, NO_3^- 含量最低, 溶解性 Si 的浓度变化范围不大, 平均值为 5.52 mg/l 。

位于会昌、洛口和赣县站的样品 12、13、14、16 和 32 号, 其 Na^+ 和 Cl^- 浓度明显较高, 其余样点各类主离子的浓度相差不大。在相似的地质背景下, 这五个样品较临近样品出现较大异常与附近河流体的周田盐矿^[16]有很大关系, 其中以 12 和 32 号样品尤其严重, 因为在 12 号样点附近就有稀土矿厂, 而 32 号样点位于县城附近, 周边建有塑料厂、糖厂、赣州铝厂和化工厂。去除这些样品, 剩余 30 个河水样品总矿化度 (TDS 值为主要阳离子、主要阴离子和 SiO_2 含量之和) 低, 变化范围为 $44.55\sim 86.18\text{ mg/l}$, 平均值为 62.89 mg/l ; 阳离子总当量浓度 ($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}$) 变化范围为 $0.46\sim 0.97\text{ meq/l}$, 平均值 0.728 meq/l , 接近于世界河流的平均值 ($\text{TZ}^+ = 0.725\text{ meq/l}$), 但远远低于长江水体均值 2.8 meq/l ^[17]。阴离子的总当量浓度 ($\text{TZ}^- = \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-$) 变化范围为 $0.42\sim 1.03\text{ meq/l}$, 平均值为 0.679 meq/l 。电价平衡之差 (NICB) 约为 0.04 , 说明测试工作较准确。

另外, 由于兴国、瑞金、信丰有碳酸岩分布, 使得三个地方采样点的 Ca^{2+} 离子浓度较高, 尤其以 10、28、29 样品较为明显。15、28、29 和 35 号 4 个样品的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度较高。一般认为河水中 NO_3^- 的浓度与农业施用氮肥以及工业污染有关, 因为外界的污染和缺氧条件有利于氨的生成^[18]; 而 SO_4^{2-} 的浓度与当地燃煤量和工业污染密切相关^[17]。从这四个样品来看, 两种离子的浓度呈正相关关系, 说明它们具有共同的来源, 很大程度上来自于附近工厂企业废水废物的排放和工厂燃煤。

表 1 赣江上游河水中主要的化学组成

Tab. 1 The major chemical compositions in the river water

编号	站位	水系	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	δ ¹³ C ‰PDB
1	兴南 1	平江	1.50	3.96	6.51	1.05	5.28	2.56	4.31	2.54	16.71	-10.92
2	兴国 1	平江	1.89	4.42	7.42	1.17	5.16	4.95	4.44	2.93	20.89	-12.06
3	兴国 2	平江	1.78	7.50	5.42	0.91	5.60	10.91	2.03	2.96	22.98	-12.88
4	兴国 3	平江	1.73	5.48	4.79	0.78	5.47	6.24	3.32	2.75	15.04	-11.55
5	宁都 1	梅江	1.24	7.11	6.76	0.61	5.51	7.22	1.87	2.82	15.88	-11.72
6	宁都 2	梅江	1.80	4.70	4.57	0.88	5.33	2.32	1.88	3.13	20.89	-13.00
7	宁都 3	琴江	1.70	5.16	4.92	0.93	5.43	2.43	2.18	1.78	18.80	-12.84
8	宁都 4	梅江	1.91	5.25	4.85	0.89	5.44	2.67	2.01	1.44	24.65	-13.22
9	瑞金 1	绵水	1.33	3.22	5.85	0.91	5.18	1.77	1.93	2.39	22.98	-12.83
10	瑞金 2	绵水	1.68	5.64	10.82	1.49	5.45	3.21	3.70	3.53	37.61	-11.55
11	会昌 1	绵水	1.56	5.13	9.83	1.55	4.62	3.08	3.26	2.50	35.52	-11.43
12	会昌 2	湘水	1.94	32.30	4.85	0.79	7.87	47.53	2.93	3.05	20.89	-12.13
13	会昌 3	贡水	1.82	14.20	7.03	1.13	6.63	22.31	3.19	2.82	28.41	-11.77
14	洛口 1	贡水	2.03	11.21	6.88	1.39	5.93	23.71	3.62	3.83	27.16	-12.28
15	洛口 2	濂水	1.59	4.61	6.99	1.96	5.32	5.60	10.03	6.11	15.88	-11.55
16	洛口 3	贡水	1.92	17.18	7.25	1.39	6.74	28.62	4.18	3.05	25.07	-11.52
17	于都 1	贡水	1.72	9.27	8.25	1.35	5.72	15.97	5.50	3.82	21.94	-10.39
18	于都 2	梅水	1.47	6.08	6.06	1.04	6.30	6.03	3.61	2.12	23.82	-11.31
19	于都 3	梅水	1.6	5.68	6.25	1.04	5.46	5.31	3.25	1.93	23.82	-12.49
20	于都 4	贡水	1.70	7.30	7.22	1.22	5.59	8.13	4.28	2.08	26.32	-10.86
21	南唐 1	章水	1.55	4.78	7.90	1.29	5.35	4.17	4.65	3.75	19.85	-12.05
22	南唐 2	上犹	2.52	4.68	7.76	1.89	5.33	5.71	3.81	3.01	25.07	-11.83
23	南唐 3	上犹	1.20	1.98	5.05	1.13	4.68	1.70	2.97	2.46	18.80	-13.45
24	南唐 4	上犹	1.18	2.41	5.33	1.00	4.99	1.57	3.10	2.56	16.71	-12.43
25	南唐 5	章水	1.89	4.45	7.43	1.65	5.27	3.42	7.46	5.65	20.06	-11.66
26	南唐 6	章水	1.34	4.09	6.26	1.23	5.02	5.66	3.78	3.56	20.89	-11.66
27	上犹 1	上犹	1.33	4.22	6.10	1.06	5.12	5.18	3.21	3.08	17.55	-13.74
28	信丰 1	桃江	2.63	4.47	10.22	1.86	5.30	5.22	12.09	13.43	22.98	-10.37
29	信丰 2	桃江	2.09	3.77	10.88	1.97	5.81	6.17	12.36	16.43	20.06	-8.35
30	赣县 1	赣江	1.99	6.00	8.57	1.37	5.33	8.83	7.16	7.95	23.82	-9.69
31	赣县 2	赣江	1.91	6.88	7.92	1.44	5.26	9.85	7.19	6.67	22.15	-11.57
32	赣县 3	贡水	2.03	19.81	14.60	1.29	5.93	21.42	29.55	4.66	41.79	-18.60
33	赣县 4	贡水	2.19	5.44	7.48	1.03	5.27	4.73	4.88	2.46	20.89	-11.80
34	赣县 5	平江	1.98	4.57	6.86	1.09	5.20	4.89	4.03	2.80	18.80	-10.49
35	赣县 6	桃江	2.14	5.17	10.09	1.97	5.47	7.50	10.97	11.54	15.88	-8.55
36	于地下水	贡水	1.45	5.43	17.49	0.74	5.67	7.91	2.35	3.14	54.32	-16.81
37	会地下水	湘水	2.87	9.46	4.77	2.45	6.58	12.30	7.82	15.93	13.37	-17.42
38	兴地下水	平江	0.86	5.72	58.12	3.00	7.17	4.12	4.21	1.39	200.57	-13.44

注: 编号后加地下水均表示地下水样品, EC 单位为 $\mu\text{s}/\text{cm}$, DO 及主离子单位为 mg/l

4 流域水化学影响因素

4.1 大气降水的影响

为了准确地判定流域盆地基本水文地质特征的控制因素, 需确定大气降水对河水溶解质的输入影响。

4.1.1 河水主要控制类型 Gibbs 图可以较直观的反映出河水主要组分趋于“降水控制类型”、“岩石风化类型”或“蒸发—浓缩类型”, 是定性地判断区域岩石、大气降水及

蒸发—浓缩作用等对河流水化学影响的一种重要手段。图是一种半对数坐标图解，纵坐标为对数坐标，代表河水中溶解性固体总量；横坐标为普通坐标，代表河水中阳离子的比值 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或阴离子的比值 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 。按此关系，全球所有地表水的离子组分几乎全部落在图中的虚框内(图2)^[19]。在Gibbs图中，一些低矿化度(离子总量为10 mg/l左右)的河水具有较高的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值(接近于1)，代表此种河水的点分布在图的右下角；溶解性固体含量中等(70~300 mg/l)而 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值较低(小于0.5)，代表此种河水的点分布在图的中部左侧；溶解性固体含量更高，同时具有高的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值(接近于1)，代表此种河水的点分布在图的右上角。一般认为，上述第一种情形反映了该流域受区域大气降水的明显影响；第二种情形反映了岩石组分对河流的影响；第三种情形反映了干旱地区蒸发作用对河水的的影响^[20]。

从图2看出，赣江上游水样点的分布表现出既受大气降水成分影响，又受岩石溶解作用影响的过渡性质，因此有必要估算其大气降水对河水化学的贡献率。

4.1.2 大气降水的贡献率 大气降水通常是地表径流的主要来源，我国河历年径流量的60%~80%是由大气降水补给的，冰雪融水和地下水补给居于次要地位^[21]。大气降水对河水化学影响的研究，通常选择 Cl^- 作为参照元素，它是雨水中的主要成分且来源相对简单，在地表水循环中 Cl^- 的行为也相对保持稳定。一般认为其主要来自海盐粒子，而人类活动的贡献相对较少^[22]。 Cl^- 在岩石中主要以岩盐形式存在，绝大部分岩石中 Cl^- 的含量甚微，如 Cl^- 在花岗岩中的平均含量仅为185 ppm^[23]。显然对于硅酸盐流域而言，河水中的 Cl^- 完全来自于大气降水。实际上，世界河水中平均约72%的 Cl^- 来自于大气降水^[2]。

为准确估算大气降水对河流溶解质的贡献，在此引入 $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ ，即氯离子参考值^[24]，它代表了大气降水对河水中 Cl^- 的最大输送浓度，计算方法为：

$$(\text{Cl}^-)_{\text{ref}} = F \times (\text{Cl}^-)_{\text{atm}}$$

式中： $(\text{Cl}^-)_{\text{atm}}$ 为大气降水中 Cl^- 的摩尔浓度， F 为流域水分蒸发蒸腾损失量， $F = P / (P - E)$ ，其中， P 是指流域的年均降水量(mm)， E 为流域年均陆面蒸发量(mm)。

因子 F 依据降水量与蒸发量之间的关系将大气降水中的离子浓度转化为其在河水中的存在浓度，当然公式成立的前提是无地下水的存在，径流量完全受控于流域的降水量和蒸发量，且对于蒸发量大于降水量的流域(如黄河)并不适用。

赣南流域年均降水量1514.7 mm，年均蒸发量1008.2 mm，故 F 值大约为2.99。区域大气降水中 Cl^- 的浓度约为13.16 $\mu\text{mol/l}$ ^[25]，估算得到赣南流域 $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ 的值为39.35 $\mu\text{mol/l}$ ，小于赣南

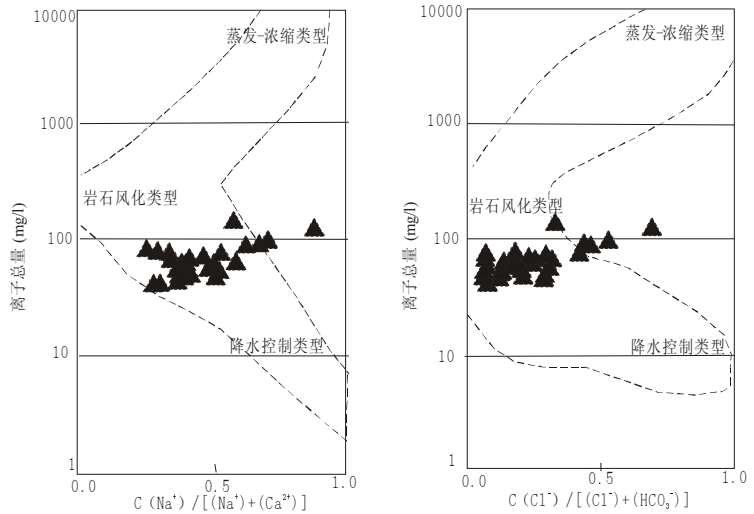


图2 赣江上游河水的Gibbs图^[20]

Fig. 2 The Gibbs graphs of the upriver of Ganjiang River

表2 海水中主要离子与 Cl^- 的摩尔浓度比值^[24]

Tab. 2 The molar concentration of the major ions in the seawater

离子比值	Na^+/Cl^-	K^+/Cl^-	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$
海水	0.86	0.02	0.04	0.21	0.11

流域河水 Cl^- 的平均浓度 $153.1 \mu\text{mol/l}$ (扣除受盐矿影响的 5 个样品)。

离子比值校正通常采用海盐校正的方法, 即利用海水中各离子与 Cl^- 浓度的比值 (表 2)。赣南流域河水样品 (去除 5 个受污染点) 中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的平均摩尔浓度分别为 222.33 、 46.27 、 178.61 、 52.42 和 $50.44 \mu\text{mol/l}$, 根据河水中 $39.35 \mu\text{mol/l}$ Cl^- 来源于大气降水以及海水中各离子与 Cl^- 摩尔浓度之间的比值, 利用海盐校正的方法, 计算得到赣南流域大气降水对河水中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的贡献率分别占其离子总浓度的 15.22% 、 1.70% 、 0.88% 、 15.76% 和 8.58% , 因此, 计算出赣南流域大气降水对河水溶解质的贡献率为 11.31% , 高于世界平均值 3% [26]。可见, 赣南流域受大气降水影响显著。另外, 因为采样区附近存在盐矿, 增强了蒸发盐岩对河水溶解质的贡献率, 故较高的 Cl^- 浓度可能是蒸发盐的溶解或人为原因。

4.2 岩性的影响

4.2.1 主要控制因素

图 3 三角图表示赣南河水的主要阴阳离子的组成变化。通常, 在阳离子三角图中 [20], 蒸发盐矿物风化产物应落在 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一端, 石灰岩风化产物应落在 $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ 线上, 白云岩风化产物应落在石灰岩 $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ 线中间 ($\text{Ca}:\text{Mg} = 1:1$), 硅酸盐矿物风化产物应落在 $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ 线向 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一端; 阴离子三角图中, 纯碳酸盐的风化物质以 HCO_3^- 为主, 几乎不含 Si , 因此数据点均落在 HCO_3^- 比例相对较高的一端, 蒸发盐矿物的风化产物落在 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 比例相对较高一端, 硅酸盐矿物的风化使得河水中同时存在 HCO_3^- 和 Si , 因此数据点通常情况下落在三角图中间。由图 3 来看, 阳离子组成明显富集 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量低, 阴离子中, 大部分点落在 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 相对较高的一端, 且 Si 的含量明显较高。另外, 两处地下水的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量较高, 右下角几个样品 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 含量较高, 表现出蒸发盐岩的风化作用对河水化学组成控制的特征, 碳酸岩区的三个样品 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量较高。在主元素化学组成上, 与明显富集 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 Si 的地质区河流 (Guayana)、冲积平原河流 (Amazon flood plain) 有相似的化学组成, 而与 Siberian 克拉通的沉积地台碳酸盐岩和蒸发盐岩风化为主要的河流明显不同 [27]。从河水化学组成上看, 赣南小流域河水的化学组成反映了硅酸盐岩化学风化作用对河水化学组成的控制特征。

将大气降水对河流水化学造成的影响予以扣除, 其余的水化学组成则来自于流域岩石的化学风化, 因而河流水化学成为追溯流域风化过程的重要手段。从赣南河水样品中 Ca/Na 与 Mg/Na 、 Ca/Na 与 HCO_3^-/Na 的关系和三大盐岩的 Ca/Na 与 Mg/Na 、 Ca/Na 与 HCO_3^-/Na 的关系可以看出 (图 4), 赣南流域离子来源于比值较低的 Ca/Na 与 Mg/Na 、 Ca/Na 与 HCO_3^-/Na 的硅酸盐岩风化, 其中受盐矿影响的五个样品受蒸发岩的影响较大。

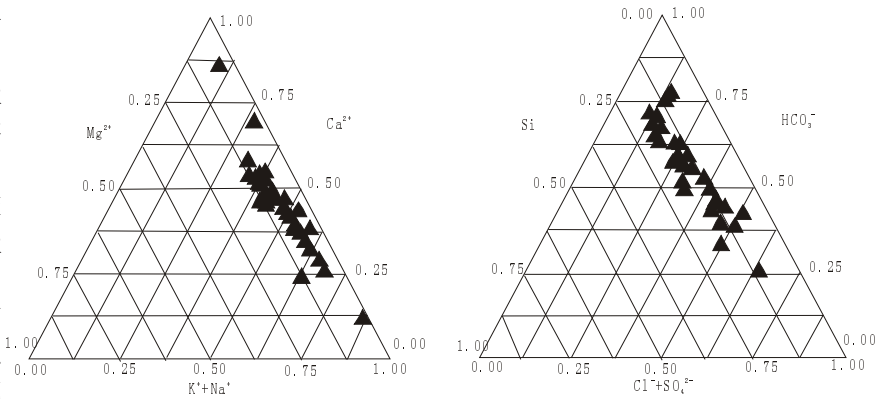


图 3 水化学三角分析图 (mg/L)

Fig. 3 Ternary diagrams showing cation and Si and anion compositions for the river water

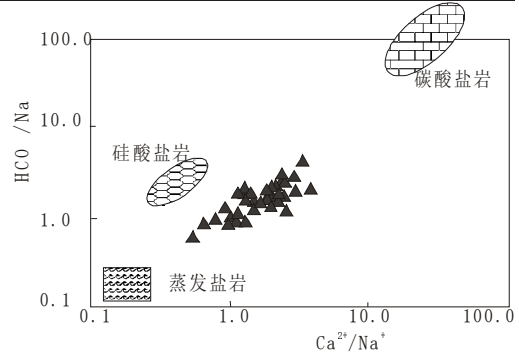
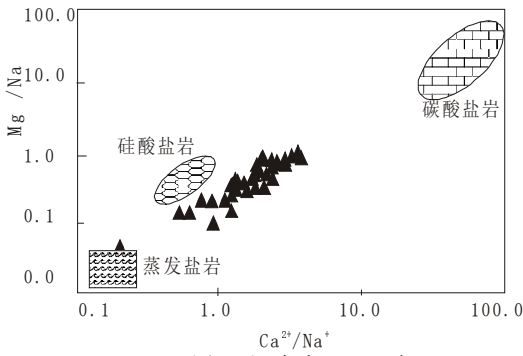


图4 河水中 Ca/Na 与 Mg/Na、Ca/Na 与 HCO₃/Na 关系 (meq/meq)^[26]

Fig. 4 Plots of Ca/Na versus Mg/Na, Ca/Na versus HCO₃/Na ratios for the river waters

Gaillardet 等^[26]以世界上 60 条大河为基础, 估算出硅酸盐岩化学组成 HCO₃/Na = 2 ± 1, 赣南流域 HCO₃/Na = 1.59, 与世界硅酸盐岩大河的化学组成相符, 进一步表明了硅酸盐岩的风化对赣南小流域河水化学组成的控制作用。同时, 分析结果与未扣除大气降水时的主离子组成三角图解相一致, 这就说明, 尽管大气降水对河流水化学的影响显著, 但岩石风化仍是控制河流水化学的主要因素。

4.2.2 岩石溶解的贡献率 为了进一步探讨岩石类型对主要离子化学组成的影响, 我们对数据 (扣除大气降水) 进行了主成分分析 (PCA)。因子分析所得因子载荷结果见表 3。结果表明, 得到三个主要公共因子, 累积贡献率为 87.769%, 其中, 第一因子占 37.157%, 第二因子占 32.715%, 第三因子占 17.896%。第一因子与 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 的相关性较大, 代表 CaSO₄、MgSO₄、KNO₃ 等蒸发盐类矿物的溶解, 这与附近盐矿的影响有很大关系。第二因子与 Na⁺、Si、Cl⁻ 的相关性较大, 代表硅酸盐类如钠长石的溶解。第三因子与 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 的相关性较大, 代表方解石为主的碳酸盐类矿物的溶解。因子 1、2、3 对方差的相对贡献率依次递减, 反映了三类岩石对河水溶解质的贡献率依次为蒸发盐岩、硅酸盐岩、碳酸盐岩。

根据表 3 的数据, 通过因子分析可以对河水中主要离子的来源进行粗略的估算, 将因子 1、因子 2 和因子 3 粗略地认定为蒸发盐、硅酸盐和碳酸盐类的风化溶解过程, 从而计算三大岩石风化对河水主离子的贡献。蒸发盐对 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 的贡献率分别为 75.5%、0.5%、42.5%、87.1%、99.2%、99.2% 和 0.35%, 对 Si 和 Cl⁻ 基本没有贡献; 硅酸盐对 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Si、Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 的贡献率分别为 14.8%、93.6%、0.2%、4.1%、100%、100% 和 2.5%, 对 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 基本没有贡献; 碳酸盐对 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 的贡献率分别为 9.6%、5.8%、57.2%、8.9%、0.8%、0.8% 和 97.1%, 对 Si 和 Cl⁻ 基本没有贡献。因此我们可以得出, Ca²⁺、Mg²⁺

表 3 河流水化学主成分分析的因子载荷 (最大正交旋转法)

Tab. 3 Component loadings of water chemistry calculated in terms of the principal component analysis

变量	因子载荷			公共性方差
	因子 1	因子 2	因子 3	
K ⁺	0.645	0.286	0.230	0.551
Na ⁺	-0.070	0.923	0.230	0.910
Ca ²⁺	0.612	-0.039	0.710	0.881
Mg ²⁺	0.820	-0.178	0.262	0.772
Si	0.020	0.988	-0.011	0.976
Cl ⁻	0.020	0.988	-0.011	0.976
NO ₃ ⁻	0.968	-0.029	-0.086	0.945
SO ₄ ²⁻	0.968	-0.029	-0.086	0.945
HCO ₃ ⁻	-0.049	0.155	0.957	0.943
方差贡献率 (%)	37.157	32.751	17.896	-
累计贡献率 (%)	37.157	69.872	87.769	-

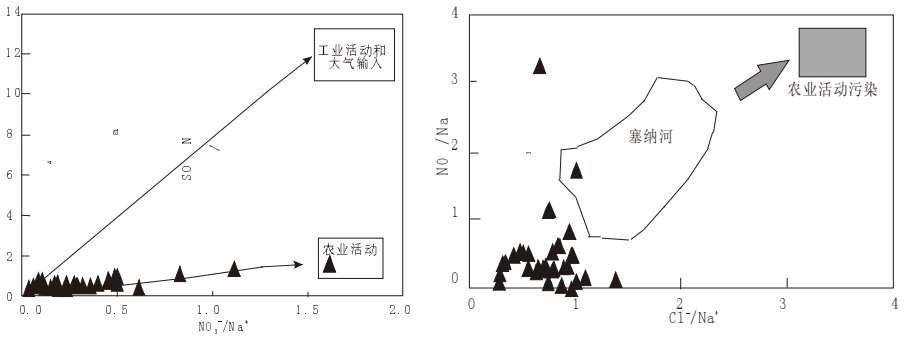


图 5 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 、 Cl^-/Na^+ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系 (meq/meq)^[17]

Fig. 5 Plots of $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ versus $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$, Cl^-/Na^+ versus $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ ratios

主要来自于蒸发盐和碳酸盐的风化溶解； K^+ 和 Na^+ 则主要来自于蒸发盐和硅酸盐岩矿物的风化溶解； SO_4^{2-} 主要来自蒸发盐的溶解； Si 和 Cl^- 全部受硅酸盐岩溶解的控制。此因子分析的结果与前面图解分析的结论基本一致。

4.3 人为活动的影响

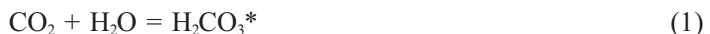
人为活动产物可以通过两种途径输入水体：废物直接排放和通过大气输入。其中，以农业活动和工业活动的影响最为显著。河水中的 NO_3^- 主要源于农业活动施用的氮肥，而 SO_4^{2-} 主要源于工业活动和大气沉降等，因此河水中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度的变化主要反映了农业活动和工业活动的影响。由图 5 所示，河水 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 的比值分别小于 1 和 0.5，其中位于桃江的三个点处于农田旁边其 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 稍高，由此可以看出河水受农业和工业污染状况较轻。由 Cl^-/Na^+ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系可清楚看出，赣南河水受到一定程度的农业活动的污染，但其受污染程度与治理后的法国塞纳河^[17]相比，其污染程度较轻。这就说明赣南地区河流水体整体上受人为活动的影响较小。

另外，溶解氧 (DO) 是评价水质和水体自净能力的重要指标，其值越高水体自净能力越强；耗氧量 (COD) 也在一定程度上反映了水体有机污染的状况，其值越高水体中有机污染物越多，水质越差。根据赣州市从 1982 年到 1994 年水质分析统计结果中摘录的 DO、COD 各 3960 个数据^[16]，分析表明河水的有机污染状况自 90 年代以来呈明显增加趋势，这与工农业的快速发展有直接的关系。

5 赣江上游河水 DIC 的主要来源

5.1 溶解无机碳 (DIC) 的主要来源

DIC 是由水成 CO_2 、碳酸 (H_2CO_3^*)、重碳酸盐 (HCO_3^-) 和碳酸离子 (CO_3^{2-}) 组成。这些水成混合物与气态 CO_2 以及碳酸盐矿物例如方解石 (CaCO_3) 有着相互联系^[10]。陆地水中 DIC 的组成由这五种离子之间的化学平衡控制，对于大气、土壤和陆地水呼吸两个来源中包括的 CO_2 与水的平衡，可以通过三个方程式来概括^[28, 29]：



式中： H_2CO_3^* 为水成 CO_2 和真正碳酸 (H_2CO_3) 的和。

通常假定水成 CO_2 的浓度密切接近 H_2CO_3^* 。溶液中每种离子的浓度依赖于 pH、 pCO_2 和温度。在河流水中，DIC 主要由 HCO_3^- 组成，土壤中一般有较高的 pCO_2 和低 pH，DIC 主要由 H_2CO_3^* 组成。

河水中碳的主要来源：(1) CO_2 在土壤水中的富集 (2) 碳酸盐的融解 (3) 降雨的直接输入；(4) 与大气 CO_2 的交换 (5) 河流内的光合作用和呼吸作用。其中，对于小流域来说，(4) 和 (5) 两种来源十分微弱^[4]，Telmer and Veizer (1999) 曾对渥太华河流域雨水中 DIC 进行计算，得出雨水中碳酸种类的活性为 $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-4.75}$ ， $\text{HCO}_3^- = 10^{-6.21}$ ， $\text{CO}_3^{2-} = 10^{-11.7}$ ，降雨量的平均 DIC 为 $10^{-4.73}$ 或者 $1.84 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ，其中雨水中的 DIC 降落在研究区的为 10^{-5} 到 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (选取指标： pCO_2 为 350 ppm，pH 值为 5，温度为 3.5°C)，由此我们可以说降水中的 DIC 相对于河水中较高的 DIC 含量是微不足道的，可以忽略不计。因此，就只剩下两种情况，碳来自土壤中有机的呼吸作用和碳酸盐的风化。主要从岩石风化方面加以考虑^[11, 13]：

硅酸盐类矿物通过碳酸风化，例如钠长石水解，DIC 单独来自于土壤 CO_2 。



碳酸盐类矿物的风化是极其普遍而快速的，其通过碳酸溶解过程 DIC 一半来自于矿物本身，一半来自土壤 CO_2 。



碳酸盐类矿物除了碳酸以外的其他酸来溶解，DIC 只来自于碳酸盐矿物本身。



岩石风化的前两个过程被认为是主要的，并且全球尺度上，通过世界河流传输的 HCO_3^- 离子的 2/3 源自土壤 CO_2 ^[13]。

5.2 各来源的 $\delta^{13}\text{C}$ 特征及流域 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

现代大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-6\text{‰} \sim -8\text{‰}$ ，平均为 -7‰ ^[30]。土壤 CO_2 主要来自于土壤有机质的分解和根部的呼吸作用。土壤有机质 (SOM) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 直接涉及到覆盖植被的类型，估算的平均值为 C_3 植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -26‰ ($-22\text{‰} \sim -30\text{‰}$) 和 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -12‰ ^[13]。物质的呼吸作用和分解产生 CO_2 时，本身并没有分馏发生^[11]，而当气体通过土壤气孔时 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 扩散系数的不同引起土壤气体 $^{13}\text{CO}_2$ 富集^[13, 23, 31, 32]。富集范围为 $1\text{‰} \sim 4\text{‰}$ ^[13]，最大是由 Cerling 等^[30]提出的为 4.4‰ 。因此，计算土壤气体含有 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -30 到 -19‰ 的 $\delta^{13}\text{C}$ ，平均数为 -23‰ ^[11]，土壤中这些气体与部分进入土壤的大气 CO_2 相混合，给出平均土壤中 $\delta^{13}\text{C}$ 的值为 -23 到 -13‰ 平均为 -17‰ ^[13]。

碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-5.3\text{‰} \sim +1.9\text{‰}$ ，平均为 0‰ ^[11-13, 33]。

对所采水样进行分析测定，得出流域 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (表 1)，其中，由于 32 号的特殊位置其值为 -18.60‰ ，剩余 34 个河水样品范围为 $-8.35\text{‰} \sim -13.74\text{‰}$ ，平均为 -11.65‰ 。

5.3 流域 DIC 的主要来源

根据 ^{13}C 质量平衡，利用碳酸盐和土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 特征值，对各支流的碳同位素进行计算，分析其主要 DIC 源。各支流来自土壤 CO_2 的 DIC 范围为 $49.15\% \sim 80.83\%$ ，

表 4 赣江上游 DIC 的组成状况

Tab. 4 The DIC composition in the upriver tributaries of the Ganjiang River

河名	站点	集水面积 (km^2)	年径流量 (亿 m^3)	HCO_3^- (mol/m^3)	土壤 CO_2 ($\text{mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$)	碳酸盐 ($\text{mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$)
赣江上游		34793	297.0	0.36	2.11×10^5	9.6×10^4
贡水	峡山	15975	139.8	0.41	2.52×10^5	1.06×10^5
章水	坝上	7657	64.2	0.33	2.01×10^5	7.6×10^4
桃水	居龙滩	7751	63.2	0.32	1.40×10^5	1.20×10^5
平江	翰林桥	2689	23.52	0.31	1.85×10^5	8.6×10^4

平均为 68.5%，来自碳酸盐矿物本身的 DIC 约为 31.5%。

赣江上游集水面积约 3.5 万 km²，其水沙主要来源于贡水、章水、桃江、平江四条支流，它们分别由峡山、坝上、居龙滩、翰林桥水文站控制，这 4 站控制的集水面积 34072 km²，占赣江上游集水面积的 97.9%，区间面积仅占 2.1%。根据 HCO₃⁻ 的含量以及流域集水面积和径流量^[34]，计算得出赣江上游 DIC 的主要来源（表 4）。

6 结论

通过对赣江上游河水的水文地球化学特征、主要影响因素、DIC 的稳定同位素特征及其主要来源等方面的详细研究，获得如下主要结论：

(1) 赣南上游河流的 pH 平均约为 7.10，呈中性环境。溶解质浓度较低，主离子以 Na⁺ 和 Ca²⁺、HCO₃⁻ 和 Cl⁻ 为主，Si 的含量明显较高。

(2) 大气降水对溶解主离子的贡献率为 11.05%，扣除大气降水后分析得出，研究区水化学特征一次受蒸发岩、硅酸盐、碳酸盐风化的控制。

(3) 流域河水样品中 DIC 的 δ¹³C 值平均为 -11.65‰。以土壤 CO₂ 和碳酸盐岩的 δ¹³C 值作为河流 DIC δ¹³C 值的两个主要端元，计算得出赣江各支流的主要 DIC 来源约 68.5% 来自于土壤 CO₂，31.5% 来自于碳酸盐矿物的溶解。各支流来源有所差异，这与其各自所处的地理位置和流域环境以及人为因素有很大关系。

(4) 根据研究区面积和径流量计算得出，赣江上游流域岩石化学风化过程消耗的土壤 CO₂ 为 2.11×10⁵ mol/yr·km²，来自碳酸盐本身的 HCO₃⁻ 含量为 9.6×10⁴ mol/yr·km²。

致谢：感谢中国科学院地球化学研究所的王世杰研究员为论文的设计提供良好的建议，感谢中国科学院地理科学与资源研究所的杨林生研究员和中国科学院地球化学研究所测试室的安宁老师为论文实验工作提供了大力的支持，感谢赣州地质大队的周亮老师在采样过程中给予的热情帮助。

参考文献 (References)

- [1] Han Guilin, Liu Congqiang. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou province, China: Constraints on crustal weathering in karst terrain. *Advances in Earth Science*, 2005, 20(4): 394-406. [韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究: 碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征. *地理科学进展*, 2005, 20(4): 394-406.]
- [2] Le Jiayang, Wang Dechun. Chemical characteristics of river water in China. *Acta Geographica Sinica*, 1963, 29(1): 2-12. [乐嘉祥, 王德春. 中国河流水化学特征. *地理学报*, 1963, 29(1): 2-12.]
- [3] Zhang Licheng, Zhao Guijiu, Dong Wenjiang et al. Geochemical characteristics of the Xiangjiang river system. *Acta Geographica Sinica*, 1987, 42(3): 243-251. [张立成, 赵桂久, 董文江等. 湘江水系河水的地球化学特征. *地理学报*, 1987, 42(3): 243-251.]
- [4] Zhang Licheng, Dong Wenjiang, Wang Liping. The geochemical characteristics of the water in the Changjiang river system. *Acta Geographica Sinica*, 1992, 47(3): 220-232. [张立成, 董文江, 王李平. 长江水系河水的地球化学特征. *地理学报*, 1992, 47(3): 220-232.]
- [5] Chen Jingsheng, Li Yuanhui. Effect of physical chemistry corrosion to rivers in China. *Chinese Science Bulletin*, 1984, (15): 932-936. [陈静生, 李远辉. 我国河流的物理与化学侵蚀作用. *科学通报*, 1984, (15): 932-936.]
- [6] Chen Jingsheng, He Dawei. Chemical characteristics and genesis of major ions in the Pearl River basin. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 1999, 35: 786-793. [陈静生, 何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因. *北京大学学报*, 1999, 35: 786-793.]
- [7] Chen Jingsheng, Hong Song, Wang Lixin et al. Geo-chemical parameters of river particulate in eastern China. *Acta Geographica Sinica*, 2000, 55(4): 417-427. [陈静生, 洪松, 王立新等. 中国东部河流颗粒物的地球化学性质. *地理学报*, 2000, 55(4): 417-427.]
- [8] Gao Quanzhou, Shen Chengde, Sun Yanmin et al. A preliminary study on the organic carbon weathering fluxes in Beijing river drainage. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2001, 22: 12-18. [高全洲, 沈承德, 孙彦敏等. 北江

流域有机碳侵蚀通量的初步研究. 环境科学, 2001, 22: 12-18.]

- [9] Gao Quanzhou, Shen Chengde. The organic carbon weathering fluxes in Xijiang river basinage. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18: 539-645. [高全洲, 沈承德. 西江流域的有机碳侵蚀通量. 沉积学报, 2000, 18: 539-645.]
- [10] Li Siliang, Liu Congqiang, Tao Faxiang et al. Chemical and stable carbon isotopic compositions of the ground waters of Guiyang City, China: Implications for biogeochemical cycle of carbon and contamination. *Geochimica*, 2004, 33(2): 165-170. [李思亮, 刘丛强, 陶发祥等. 碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用. 地球化学, 2004, 33(2): 165-170.]
- [11] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. *Chemical Geology*, 1999, 159: 61-86.
- [12] Anne A, Simon M F et al. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhone river system. *Chemical Geology*, 1999, 159: 87-105.
- [13] Amiotte Suchet P, Aubert D et al. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: The Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chemical Geology*, 1999, 159: 129-145.
- [14] Yang C, Telmer K, Veizer J. Chemical dynamics of the 'St. Lawrence' riverine system: $\delta\text{D}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{OH}_2\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta\text{d}34\text{S}$ sulfate, and dissolved $87\text{Sr}/86\text{Sr}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 851-866.
- [15] Paces T. Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 1855-1863.
- [16] Han Shaolin, Yang Xiaoming. DO and COD feature analysis in main river stage of Ganzhou city. *Jiangxi Hydraulic Science & Technology*, 1996, 27: 112-114. [韩绍琳, 杨晓明. 赣州市主要河段溶解氧、耗氧量特性分析. 江西水利科技, 1996, 27: 112-114.]
- [17] Han Guilin. Characterization of natural and anthropogenic processes responsible for karst environmental quality changes. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2002. [韩贵琳. 喀斯特环境质量变化的自然与人文过程特征. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2002.]
- [18] Chen Jingsheng, Xia Xinghui, Cai Xuyi. Evolution trend and analysis of major ion contents in the mainstream and some tributaries of Yangtse River in Sichuan and Guizhou provinces. *China Environmental Science*, 1998, 18: 131-135. [陈静生, 夏兴辉, 蔡绪贻. 川贵地区长江干支流水主要离子含量变化趋势及分析. 中国环境科学, 1998, 18: 131-135.]
- [19] Xu Zhifang. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Xijiang River, China. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, 2002. [徐志方. 西江流域环境河水地球化学研究. 中国科学院地质与地球物理研究所博士学位论文, 2002.]
- [20] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon-2: The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88(C14): 9671-9688.
- [21] Lu Yurong. *The Water Environment of Earth*. Nanjing: Nanjing University Press, 2001. 62-670. [陆渝蓉. 地球水环境学. 南京: 南京大学出版社, 2001. 62-670.]
- [22] Yao Xiaohong, Huang Meiyuan, Gao Huiwang et al. The mechanism of reaction between sea salt with atmospheric pollutants to acidify rainwater in coastal area. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1998, 17(4): 320-325. [姚小红, 黄美元, 高会旺等. 沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用. 环境科学, 1998, 17(4): 320-325.]
- [23] Meybeck M. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. *Dissolved Loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationships*. Proceedings of the Humburg Symposium: IAHS Publ, 1983, 173-191.
- [24] Grosbois C, Negrel P, Grimaud D et al. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire River Basin: Natural and anthropogenic inputs. *Aquatic Geochemistry*, 2001, 7: 81-105.
- [25] Li Jingying, Zhang Jing. Weathering of watershed basins and global climatic change. *Advance in Earth Sciences*, 2002, 17: 411-419. [李晶莹, 张经. 流域盆地的风化作用与全球气候变化. 地球科学进展, 2002, 17: 411-419.]
- [26] Gaillardet J, Dupre B, Louvat P et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.*, 1999, 159: 3-30.
- [27] Sun Yuanyuan. A study on the hydro-geochemical characteristics, the major weathering processes and the atmospheric CO_2 consumption budget for the small watersheds in the subtropical zone. The Capital Normal University, 2006. [孙媛媛. 亚热带小流域水文地球化学特征及风化过程中 CO_2 的消耗. 首都师范大学硕士论文, 2006.]
- [28] Drever J I. *The Geochemistry of Natural Waters*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988. 48-75.
- [29] Stumm W, Morgan J J. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Toronto: Wiley, 1996. 148-251.
- [30] Cerling T E. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 3403-3405.
- [31] Dorr H, Munnich K O. Carbon-14 and carbon-13 in soil CO_2 . *Radiocarbon*, 1980, 22: 909-918.
- [32] Craig H. Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. *J. Geol.*,

1954, 62: 115-149.

- [33] Brand U, Terasmae J. Source rock geochemistry of Pleistocene tills of Southern Ontario. *Ont. Geol. Survey Misc. Pap.*, 1984, 121: 65-71.
- [34] Xu Weicheng, Bai Xue. Analysis of sand content variance trend of rivers on the upstream of the Ganjiang River. *Jiangxi Hydraulic Science & Technology*, 2001, 27: 242-249. [徐伟成, 白雪. 赣江上游河流含沙量变化趋势分析. *江西水利科技*, 2001, 27: 242-249.]

Hydro-geochemistry and the Sources of DIC in the Upriver Tributaries of the Ganjiang River

LI Tiantian, JI Hongbing, JIANG Yongbin, WANG Lixin

(The Key Lab of Resource Environment and GIS, College of Environmental Resource and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: Testing and analyzing the samples collected from the upriver tributaries of Ganjiang, we found that the river and its tributaries have low total dissolved solids concentrations and the chemical composition of river water is dominated by Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- and Si, representing that of the river water from the typical silicate rock areas. Seawater correction approach (Cl^- normalized seawater ratios) was used to estimate the contribution proportions of local precipitation to the solutes, we found that most watersheds of southern Jiangxi province were evidently influenced by precipitation. After the contributions of precipitation deducted from the total dissolved solids, on the basis of the principal composition analysis and factor analysis, the watersheds of Ganjiang were influenced strongly by silicate weathering. At the same time, the watersheds are evidently influenced by evaporates under the influence of the mineral resources. In this paper, the upriver tributaries of Ganjiang were selected for analyzing the dissolved inorganic carbon isotope composition of it. It has $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of -8.35 to -13.74‰, with an average of -11.65‰. The key source of DIC is soil CO_2 and carbonate weathering. According to carbon isotopic composition of soil CO_2 and carbonate rock, 68.5% of the DIC is calculated to originate from soil CO_2 , respectively, and 31.5% of the DIC is calculated to originate from carbonate rock. The soil CO_2 consumption of chemical weathering processes is $2.11 \times 10^5 \text{ mol/yr} \cdot \text{km}^2$, and about $9.6 \times 10^4 \text{ mol/yr} \cdot \text{km}^2$ is from carbonate. At the same time, the tributaries have different $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values each because of different environments and the human interference.

Key words: Ganjiang River; water chemistry; DIC; $\delta^{13}\text{C}$