



白洋淀流域典型河流水化学季节性变化控制机理

杨 翊, 蒋小伟, 耿晓虹, 马荣涛, 姬韬韬, 张志远

Mechanisms controlling seasonal variations of hydrochemistry in a typical river of the Baiyangdian Basin

YANG Xi, JIANG Xiaowei, GENG Xiaohong, MA Rongtao, JI Taotao, and ZHANG Zhiyuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202406047>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

白洋淀湖岸带地表水与地下水垂向交换研究

A study of vertical exchange between surface water and groundwater around the banks of Baiyangdian Lake

李刚, 马佰衡, 周仰效, 赵凯, 尤冰, 李木子, 董会军, 李海涛 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 48–54

湘西峒河流域水化学特征及无机碳通量计算

Hydrochemical characteristics and estimation of the dissolved inorganic carbon flux in the Donghe River Basin of western Hunan

霍俊伊, 于, 张清华, 李亮 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 64–72

长江干流水化学成因与风化过程CO₂消耗通量解析

Hydrochemical origins and weathering-controlled CO₂ consumption rates in the mainstream of the Yangtze River

张鸿, 周权平, 姜月华, 金阳, 杨国强, 顾轩, 梅世嘉, 王晓龙 水文地质工程地质. 2022, 49(1): 30–40

贵州深切峡谷区典型岩溶地下河水水化学特征

Hydrological and hydrochemical regime of a typical subterranean river in a deep canyon karst area: A case study in the Santang underground river, Guizhou

陈旺光, 曾成, 龚效宇, 郁治钦, 邓俊祖, 杨明星 水文地质工程地质. 2022, 49(4): 19–29

贵州洪家渡盆地泉水水化学和碳同位素特征及成因

Characteristics and controls of the hydrochemistry and carbon isotope of the spring water in the Hongjiadu Basin of Guizhou

任坤, 潘晓东, 焦友军, 黄宇, 曾洁, 彭聪, 梁嘉鹏 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 9–9

京津冀水源涵养区水化学环境分析——以承德市兴隆县为例

Hydrochemical environment in a typical conservation area in the Beijing–Tianjin–Hebei region: A case study in Xinglong County of Chengde

鲁重生, 刘文波, 李志明, 武雄, 康伟, 任玉祥 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 132–141



关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: [10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202406047](https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202406047)

杨曦, 蒋小伟, 耿晓虹, 等. 白洋淀流域典型河流水化学季节性变化控制机理 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(6): 25-35.
YANG Xi, JIANG Xiaowei, GENG Xiaohong, et al. Mechanisms controlling seasonal variations of hydrochemistry in a typical river of the Baiyangdian Basin[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(6): 25-35.

白洋淀流域典型河流水化学季节性变化控制机理

杨 曦, 蒋小伟, 耿晓虹, 马荣涛, 姬韬韬, 张志远
(中国地质大学(北京)水利部地下水保护重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为查明白洋淀入淀河流水化学组分的季节性变化特征及控制机理, 选择白洋淀流域的安格庄水库—中易水河—南拒马河—白沟引河为研究对象, 对比 2023 年雨季前、雨季和雨季后的河流水化学组成, 利用描述性统计、Piper 三线图、Gibbs 图、端元图以及 PHREEQC 模拟等方法进行分析。结果表明: 上游安格庄水库水化学组分在 2023 年具有明显的季节性变化特征, 在很大程度上控制了下游河流水化学组成; 易水河与南拒马河交汇后水化学组分与易水河更接近, 指示易水河流量占优并控制了两者混合后的南拒马河水化学组分; 易水河—南拒马河在雨季前、雨季后因流量小、风化作用弱表现出主要离子随径流距离无明显变化, 而在雨季水库大流量放水期间, 河道内碳酸盐岩矿物的强烈风化导致主要离子浓度随径流距离急剧增大。端元分析和 PHREEQC 模拟结果表明雨季河水主要发生的水文地球化学过程为方解石、石膏、石盐和白云石的溶解/风化。作为直接汇入白洋淀的河流, 白沟引河在雨季前的水化学组分受蒸发浓缩作用控制, 而在雨季和雨季后的水化学组分受南拒马河与白沟河混合作用控制。该研究加深了对河流水化学组分控制机理的认识, 有助于分析白洋淀的水化学季节性变化特征。

关键词: 白洋淀流域; 地表水; 水化学; 季节变化; 化学风化

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)06-0025-11

Mechanisms controlling seasonal variations of hydrochemistry in a typical river of the Baiyangdian Basin

YANG Xi, JIANG Xiaowei, GENG Xiaohong, MA Rongtao, JI Taotao, ZHANG Zhiyuan
(Key Laboratory of Groundwater Conservation of Ministry of Water Resources, China University of
Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: To investigate the seasonal variation characteristics and controlling mechanism of the hydrochemistry of rivers that flow into the Baiyangdian Basin, the Angezhuang Reservoir—Zhongyishui River—Nanjuma River—Baigou Canal was selected to compare the hydrochemical composition of the rivers pre and post-rainy season in 2023. Various methods, including mathematical statistics, Piper diagrams, Gibbs diagrams, end-member analysis, and PHREEQC simulation, were employed. The results indicate that the hydrochemical characteristic of the Angezhuang Reservoir exhibited seasonal variation in the year 2023, which significantly influenced the hydrochemistry of the downstream river. At the confluence of the Yishui River and the Nanjuma River, the hydrochemical components were predominantly similar to those of the Yishui River, indicating that the Yishui

收稿日期: 2024-06-15; 修订日期: 2024-07-19 投稿网址: www.swdzgcdz.com

基金项目: 科技部科技创新专项(2022XACX0900)

第一作者: 杨曦(2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事河流水化学方面的研究。E-mail: 2005220017@email.cugb.edu.cn

通讯作者: 蒋小伟(1982—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事水循环领域的教学与科研工作。E-mail: jxw@cugb.edu.cn

River's flow primarily governs the mixed hydrochemistry composition of the Nanjuma River. Before and after the rainy season, due to low flow rates and weak weathering, the primary ions in the Yishui-Nanjuma River showed minimal changes with the runoff distance. During the rainy season, however, the large discharge flow from the reservoir and intense rock weathering resulted in a sharp increase in the concentration of major ions with the runoff distance. End-member analysis and PHREEQC simulation results indicated that the main hydrogeochemical processes occurring in river water during the rainy season were the dissolution/weathering of calcite, gypsum, halite, and dolomite. As a river that directly flows into Baiyangdian Basin, the hydrochemical composition of the Baigou Canal was influenced by evaporation and concentration before the rainy season, while during and after the rainy season, it was controlled by the mixing of the Nanjuma River and Baigou River. This study enhances the understanding of the mechanisms controlling river hydrochemical composition and aids in analyzing the origins of Baiyangdian Lake's water quality.

Keywords: Baiyangdian Basin; surface water; hydrochemistry; seasonal variation; chemical weathering

河流作为全球水循环的重要组成部分,是连接陆地和海洋物质和能量交换的主要介质,在元素地球化学循环中发挥着至关重要的作用^[1-2]。分析河流中离子的空间分布及水化学演化过程,可以揭示其溶质来源以及人类活动对其影响^[3-4],进而深入理解流域内岩石化学风化过程^[5-6]。随着研究的深入,学者们发现部分流域水体的水化学组成呈现出明显的季节性动态变化^[7-9]。分析河流水化学组分的季节性变化的控制机理有助于深入理解化学风化对极端气象事件(如暴雨、洪涝等)中的响应机制。

关于河流水化学组成的季节性变化规律,大量学者^[10-12]基于单一位置的长期监测数据开展了研究。结果表明,硅酸盐岩、蒸发盐岩和碳酸盐岩的风化速率均随季节变化而改变,尤其是在雨季,蒸发盐岩和碳酸盐岩的风化溶解对河流水化学组成的贡献比例显著增加^[13-14]。部分学者^[15-19]认为径流量是控制硅酸盐岩和碳酸盐岩风化差异的关键因素,在高径流期碳酸盐岩风化加强,而硅酸盐岩风化则受到限制。针对长江、黄河等大型流域及我国南方岩溶地区的化学风化问题,部分学者开展了基于多位置、多季节采样的水化学演化研究^[20-25]。然而,我国华北地区小型流域河流的季节性变化特征及其控制因素的研究较少。此外,不同流量条件下河流水化学组分沿径流距离变化的研究仍较为匮乏。

白洋淀是华北平原最大的淡水浅湖型湿地,拥有“华北之肾”的美誉,具有重要的生态及经济价值。然而,关于白洋淀入淀河流水化学组成的季节性差异缺少认识。在安格庄水库的补水作用下,白沟引河是入淀河流中常年有水的少数河流之一,也是白洋淀北部唯一的入淀河流。“23·7”极端降雨事件以及降雨事件后安格庄水库的调蓄作用为研究河流水化学组分

在不同流量条件下沿径流距离的变化提供了理想条件。本研究基于 2023 年 7 月、9 月及 12 月对白洋淀流域安格庄水库—中易水河—南拒马河—白沟引河从上游到下游进行的高密度、多点位河水样品采集,分析了雨季前后河水主要离子组成的时空变化,研究了河流水化学的季节性变化及在其流量控制下的空间差异,揭示了雨季前后河水水化学变化的控制机理,以期为白洋淀流域水资源管理和生态环境保护提供科学依据。

1 研究区概况

白洋淀流域属暖温带季风大陆性半湿润半干旱气候,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥,年平均气温为 12.4 °C。研究区年平均蒸发量为 1 051 mm,年平均降水量为 564 mm,大部分降水集中在雨季 6—9 月,占全年降水量的 80%^[26]。

白洋淀流域属海河流域大清河水系,地势西北高东南低,流域内水流自西北山区向东南平原区流动,最终汇入白洋淀湖泊,流域总面积约为 $3.12 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[27]。上游水库流域内地表出露地层主要为中元古界蓟县系高于庄组、雾迷山组、洪水庄组及铁岭组,岩性以白云岩为主^[28-30]。下游为第四系松散堆积地层,自西向东地层由薄变厚,沉积物包括沙土、黏土或沙土和黏土的互层^[31-32]。白洋淀流域内河渠纵横,水系发育,湖泊广布,主要的河流包括南拒马河、唐河、萍河、漕河、瀑河等。南拒马河是白洋淀流域的主要河道之一,也是白洋淀重要的天然入淀水源^[33]。南拒马河发源于太行山腹地涞源县盆地,中游有易水河汇入,下游有白沟河汇入。在新盖房枢纽处,分别通过白沟引河和新盖房分洪道最终汇入白洋淀(图 1)。

雄安新区新盖房水利枢纽位于大清河北支南拒

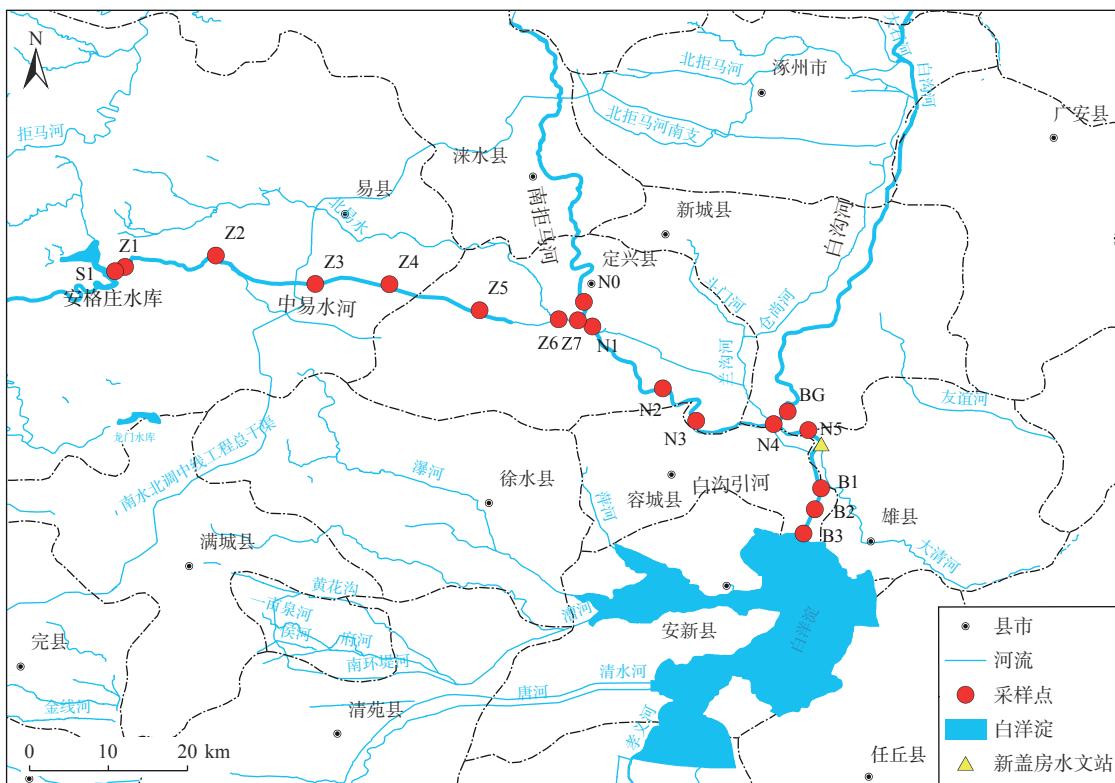


图 1 采样点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling sites

马河与白沟河汇流点以下的雄县新盖房村,是大清河水系洪水下泄的关键性工程。2023年7月29日至8月1日,雄安新区遭遇了“23·7”极端降雨事件,降雨区平均降雨量达到了289 mm。为了应对这场强降雨可能引发的洪涝灾害,新盖房水利枢纽及时启动运行分洪闸和新盖房分洪道,同时关闭了位于白沟引河上游的引河闸,防止上游洪水进入白沟引河,为雄安新区的安全度汛提供了重要的保障。8月30日,引河闸重新开启,同时上游水库泄水,白沟引河流量激增,流量最高值达到了 $197 \text{ m}^3/\text{s}$ (图2)。“23·7”极端降雨事件前后,新盖房水文站的河水水位始终高于周边监测孔的潜水位,表明河水对地下含水层进行补给^[33]。

2 样品采集与分析

为研究白洋淀入淀河流的水化学组成,本文以易水河—南拒马河—白沟引河为主要研究对象,并在区域内进行采样分析。采样点分布于安格庄水库、中易水河、南拒马河及白沟引河,形成了一条覆盖从上游到下游的采样线,具体采样点位置如图1所示。2023年7月上旬、9月下旬和12月上旬分别对上述河段进行了采样,依次代表雨季前、雨季和雨季后。7月3—5日,白洋淀从上游到下游共采集了6个样品,9月

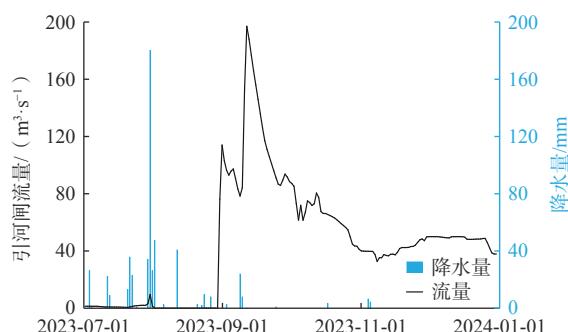


图 2 新盖房站流量及降水量图

Fig. 2 Rainfall and flow chart of the Xingaifang hub

22—24日以及12月1—3日进行了加密采样,以期捕捉河流在较短径流路径上的水化学变化,取样点均为16个。此外,为研究汇流对河流水化学的影响,分别在7月和9月采集上游南拒马河的1个样品,12月采集了上游白沟河的1个样品,共计采集样品41个。

为了保证数据准确性,所有河水样品在采集后,均在现场利用多功能参数测试仪测定了水温、pH值和电导率等参数,并通过酸碱滴定法测定了 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的质量浓度。在实验室中,水样首先通过孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。过滤后的水样分为两部分:用于阴离子测试的样品直接装入低密度聚乙烯瓶并密封保存;用

于阳离子测试的样品加入6 mol/L的二次蒸馏硝酸,将其酸化至pH<2后密封保存。离子的测试均在中国地质大学(北京)进行。阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺)的测试利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, iCAP 6300, Thermo)进行,阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、

SO₄²⁻)通过离子色谱仪(ICS-900, Dionex)测定。在实验室测试阴阳离子的过程中,均等间距插入了标准样品,以验证测试结果的准确性。所有样品的测试结果均通过了阴阳离子平衡误差检验,绝对误差均在10%以内。样品水化学测试结果见表1。

表1 白洋淀流域主要河流的水化学特征

Table 1 Hydrochemical data of the main rivers in the Baiyangdian Basin

编号	采样点	月份	距水库 距离/km	pH	质量浓度(ρ)/(mg·L ⁻¹)							电荷平衡 误差/%	
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		
S1	安格庄水库	7	0.0	9.70	20.8	24.3	11.6	1.8	62.0	53.5	15.7	3.5	7
N2	南拒马河	7	59.6	9.41	22.1	25.6	14.4	3.8	80.8	56.8	24.1	2.9	2
N5	南拒马河	7	75.9	10.14	20.7	26.1	17.5	3.3	71.4	64.5	28.1	3.1	3
B1	白沟引河	7	83.5	9.20	28.8	27.4	25.4	4.9	116.8	72.4	28.1	3.8	3
B2	白沟引河	7	86.2	9.06	30.2	26.8	28.1	4.9	114.7	73.5	30.6	4.6	4
B3	白沟引河	7	89.9	8.93	32.3	26.8	32.6	5.1	129.8	76.1	34.0	3.8	2
N0	南拒马河	9	—	8.17	25.8	4.0	5.4	5.0	88.0	16.3	13.4	5.7	-6
S1	安格庄水库	9	0.0	7.85	44.1	16.8	8.4	3.4	148.6	41.6	13.0	13.3	2
Z1	中易水河	9	1.2	7.82	43.1	15.9	7.3	3.4	158.0	34.4	12.1	11.6	1
Z2	中易水河	9	10.2	7.91	51.0	19.2	8.4	3.3	184.6	38.1	13.5	14.5	2
Z2	中易水河	9	20.6	8.06	67.1	25.5	11.2	3.7	245.2	54.6	27.4	23.0	-2
Z4	中易水河	9	27.9	8.19	71.2	30.8	13.4	4.0	223.6	63.6	31.6	28.7	-1
Z5	中易水河	9	37.4	8.07	74.9	32.2	14.1	3.8	238.7	66.3	33.0	30.5	1
Z6	中易水河	9	45.3	8.09	52.8	27.5	13.1	3.6	190.4	61.5	23.2	19.7	0
Z7	中易水河	9	47.6	8.21	70.6	29.9	17.0	4.0	227.2	73.3	34.3	27.2	-1
N1	南拒马河	9	48.6	8.23	70.4	29.0	16.7	4.3	240.2	71.5	34.0	26.7	-2
N2	南拒马河	9	59.6	8.16	63.7	29.5	18.5	3.6	213.5	68.5	34.8	23.7	0
N3	南拒马河	9	65.0	8.19	64.8	29.9	18.3	3.8	207.0	68.6	34.5	24.1	1
N4	南拒马河	9	72.3	8.06	66.0	28.7	17.8	4.4	214.2	66.0	34.0	21.7	1
N5	南拒马河	9	75.9	7.89	77.7	26.5	23.4	3.9	230.1	86.2	36.6	16.7	2
B1	白沟引河	9	83.5	8.57	73.4	24.6	21.9	3.8	200.5	83.5	36.4	11.6	2
B2	白沟引河	9	86.2	8.05	74.5	24.9	21.8	3.7	199.8	84.9	35.6	10.8	3
B3	白沟引河	9	89.9	8.12	73.9	24.9	21.9	4.1	209.9	84.8	35.7	11.7	3
N0	南拒马河	9	—	8.42	58.6	19.9	10.5	4.5	196.2	34.9	18.4	1.7	2
S1	安格庄水库	12	0.0	8.14	52.0	18.0	9.6	4.4	175.3	53.7	11.5	14.3	0
Z1	中易水河	12	1.2	8.02	52.8	18.5	9.8	4.3	177.4	52.9	11.4	14.1	1
Z2	中易水河	12	10.2	8.24	53.0	18.6	9.9	4.5	176.0	55.2	11.8	14.5	-2
Z2	中易水河	12	20.6	8.17	53.3	18.8	9.9	4.6	181.0	55.7	12.4	15.7	-1
Z4	中易水河	12	27.9	8.28	53.1	19.0	10.1	4.6	172.4	55.1	12.7	15.4	-1
Z5	中易水河	12	37.4	8.07	54.4	19.3	10.0	4.5	186.1	56.2	12.6	15.5	0
Z6	中易水河	12	45.3	8.15	53.7	19.2	10.0	4.2	189.7	55.2	12.7	15.5	-2
Z7	中易水河	12	47.6	8.31	56.9	20.6	12.1	4.5	194.0	60.9	16.2	18.5	-1
N1	南拒马河	12	48.6	8.29	59.1	21.1	12.8	3.3	202.7	60.7	20.0	19.6	-2
N2	南拒马河	12	59.6	8.21	61.6	22.3	15.1	3.7	207.7	62.8	22.7	20.4	-1
N3	南拒马河	12	65.0	8.01	61.8	22.4	15.8	4.0	199.8	64.0	24.2	21.0	-2
N4	南拒马河	12	72.3	8.38	63.3	23.7	17.0	3.9	211.3	63.0	26.4	22.9	0
N5	南拒马河	12	75.9	8.27	75.2	25.5	32.3	4.7	220.4	94.0	40.3	22.3	0
B1	白沟引河	12	83.5	8.17	72.0	25.1	32.2	5.7	225.0	85.7	42.7	24.0	0
B2	白沟引河	12	86.2	8.38	74.2	25.7	32.8	4.4	218.5	89.5	43.8	24.3	1
B3	白沟引河	12	89.9	8.14	74.0	25.8	33.2	5.4	211.3	87.3	43.9	24.6	-1
BG	白沟河	12	—	8.36	86.2	26.4	49.5	6.5	238.7	118.7	62.8	24.8	1

白洋淀流域 2020 年土地利用现状数据来源于中国科学院资源环境科学数据中心(<http://www.resdc.cn>)。根据中国多时期土地利用遥感监测数据集,该区域的土地类型被划分为耕地、林地、草地、水域、建设用地和未利用地 6 类。

3 结果

3.1 安格庄水库水化学组分的季节性变化

雨季前,安格庄水库中 HCO_3^- 的质量浓度仅为 62.0 mg/L,而在雨季和雨季后, HCO_3^- 的质量浓度分别增至 148.6, 175.3 mg/L。相较之下, SO_4^{2-} 的质量浓度在雨季前后变化不大。雨季前,安格庄水库中 Ca^{2+} 的质量浓度为 20.8 mg/L;在雨季和雨季后, Ca^{2+} 的质量浓度分别增至 44.1, 52.0 mg/L。雨季和雨季后 Mg^{2+} 的质量浓度略低于雨季前的水平。因此,安格庄水库从雨季前的水化学类型 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3^- \text{-- Mg} \cdot \text{Ca}$ 型转变为雨季的水化学类型 $\text{HCO}_3^- \text{-- Ca} \cdot \text{Mg}$ 型,雨季后水化学类型又转变为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \text{-- Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。此外,雨季及雨季后,安格庄水库中 NO_3^- 的质量浓度显著增加,从雨季前的 3.5 mg/L 增加到雨季及雨季后的 13.3, 14.3 mg/L。这表明,在“23·7”极端降雨事件后,安格庄水库的水化学组分发生了显著的变化,地表径流对上游水库的水化学组分具有重要影响。

3.2 河流水化学组分与流程关系的季节性变化

雨季前,易水河—南拒马河的水化学组分沿着流

程未出现明显变化,而当水流进入白沟引河后,河水中 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的质量浓度和 TDS 随径流距离显著增大(图 3)。在雨季和雨季后,各离子组分明显表现出更强的空间和时间变异性。受白沟河与南拒马河水化学组分差异的影响,南拒马河接受白沟河汇入后,雨季及雨季后的 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 的质量浓度和 TDS 均显著增加,而 Mg^{2+} 的质量浓度在雨季和在雨季后则分别表现为略微下降和上升。中易水河与南拒马河交汇后,也在一定程度上改变了河水的水化学组成。河水中各离子的质量浓度在 3 个季节表现出明显差异。以 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为例,雨季前,上游河水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的质量浓度保持在较低水平,而在雨季及雨季后, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的质量浓度显著上升,这一现象指示了雨季发生了碳酸盐岩的风化。

由于白沟河汇入南拒马河后,南拒马河的水化学特征发生了显著变化,因此,为了更清晰地分析汇流前南拒马河及其上游易水河的水化学特征,绘制了该河段河水的 Piper 图(图 4)。从雨季前到雨季,上游河水的水化学类型表现出明显的季节性变化(图 3)。具体而言,从雨季前到雨季, HCO_3^- 占总阴离子的比重从 40% 增加到 64%,优势阳离子从 Mg^{2+} (占比 48%)转变为 Ca^{2+} (占比 51%),水化学类型从 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \text{-- Mg} \cdot \text{Ca}$ 型变为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \text{-- Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。雨季后的水化学类型及 TDS 与雨季相比变化不大。因此,可以判断雨季及雨季后发生了强烈的碳酸盐岩风化。

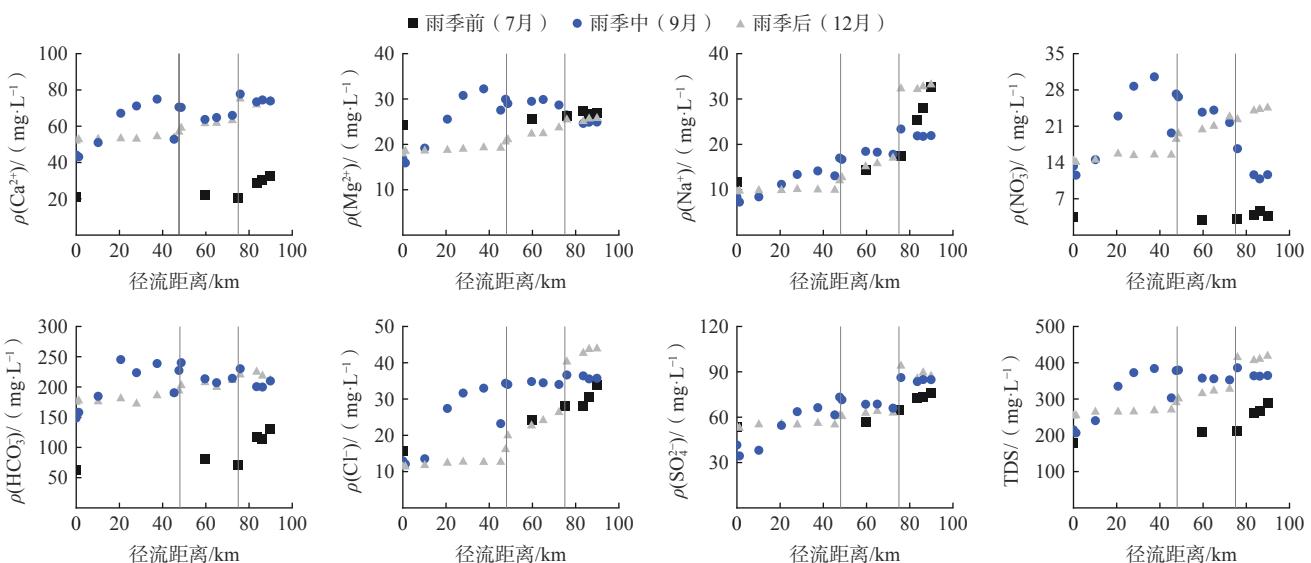


图 3 研究区内河水化学组分随径流距离的演化规律

Fig. 3 Evolution patterns of river water hydrochemical composition along the flow distance in the study area

注:第一条竖线表示易水河与南拒马河交汇处,第二条竖线表示南拒马河与白沟河交汇处。

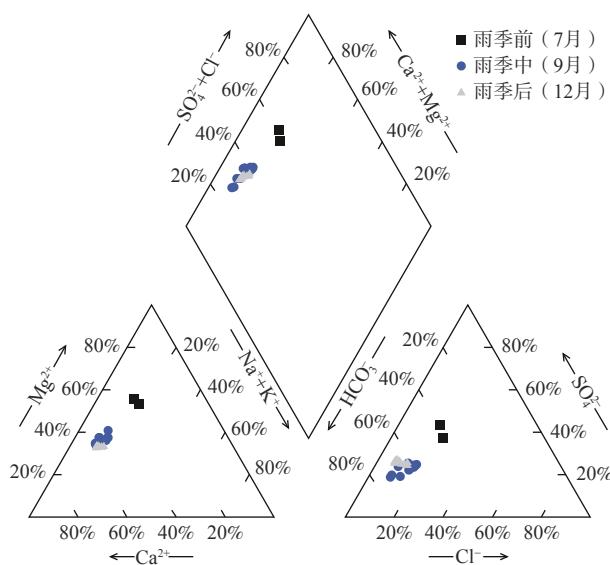


图 4 易水河—南拒马河的 piper 图

Fig. 4 Piper diagram of the Yishui River—Nanjuma River

4 分析与讨论

4.1 上游水库水化学的控制因素分析

前人研究表明,雨季高强度的物理剥蚀可以显著提高岩石化学风化速率^[19, 34]。“23·7”极端降雨事件发生后,河流流量急剧增加,水库中 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 等离子的质量浓度显著升高,表明雨水的强烈冲刷使得流域地表的风化作用增强。

根据不同矿物风化特征差异,利用 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 关系图可以阐明各种风化作用对水体化学组分的相对贡献^[15]。以雨季前水库的水化学组成作为初始条件,碳酸盐岩和蒸发盐岩作为两个端元,可以认为雨季及雨季后的水库比雨季前经历了更强的碳酸盐岩风化和蒸发盐岩溶解(图 5)。雨季后水库的水化学类型转变为 HCO_3^- — $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型,同样表现出受碳酸盐岩

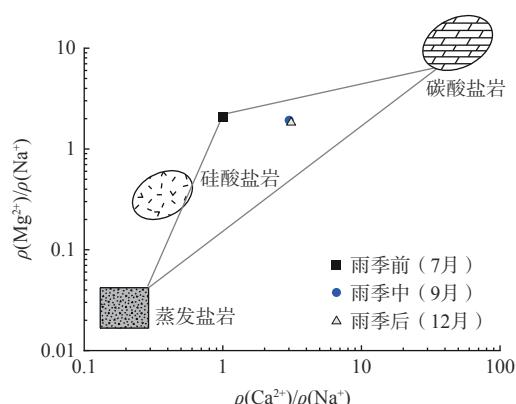


图 5 安格庄水库的 Gaillardet 图

Fig. 5 Gaillardet diagram of the Angezhuang reservoir

风化控制的特征。此外,由于雨季地表径流的增大,农业活动产生的污染物(特别是氮肥)通过地表径流进入水库,导致水库中 NO_3^- 的质量浓度在雨季和雨季后显著上升,表明雨季期间径流引起的面源污染对 NO_3^- 质量浓度的增加有显著影响。

4.2 混合作用对河水水化学的控制作用

按照“河源唯远”原则,南拒马河源头为涞源县太行山东麓,易水河在定兴县汇入南拒马河。由于缺少流量观测数据,尚无法确定易水河对南拒马河流量的贡献程度。然而,根据两河在混合前后的 Piper 图(图 6),易水河与混合后的南拒马河水化学组分更加接近,表明南拒马河的流量主要受易水河控制。以 9 月河水中的 Cl^- 和 Na^+ 为例,假定不发生蒸发浓缩作用,端元混合计算显示易水河对流量贡献比例分别为 98% 和 96%。

南拒马河在新盖房水文站上游 5 km 处接受白沟河的汇入。两河在混合前后的 Piper 图(图 6)显示,白沟河显著控制了汇入后南拒马河的水化学组成,进而改变了白沟引河的水化学组成。因此,本文选择易水河—南拒马河段作为研究河水水化学演化规律的对象具有合理性。

4.3 河道内部水化学季节性差异的控制机理

4.3.1 农业污染

人类活动产生的污染源可以通过直接排放或大气输送进入河流,例如农业化肥的使用、工业废水的排放以及煤炭燃烧等因素。华北平原是我国重要的粮食生产基地,分布有大范围的农田。根据白洋淀流域 2020 年的土地利用现状图可知(图 7),水库库区主要为林地,而下游河流周边则分布着大面积的耕地,因此需要重点关注农业污染对河流水化学组成的影响。研究表明^[35],河流中 NO_3^- 、 Cl^- 和 Na^+ 主要来源于农业生产活动中使用的化肥。因此,结合河水中 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{Na}^+)$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Na}^+)$ 的比值关系,可以识别出农业活动对河流水化学的影响^[36–37]。由图 8 可知,雨季前,河流水化学组成主要受岩石风化的控制,而在雨季及雨季后,河流则受到了农业化肥的显著影响。

雨季前安格庄水库 NO_3^- 的质量浓度仅为 3.5 mg/L,且随径流距离无明显变化,表明此时污染程度较低。雨季后安格庄水库中 NO_3^- 的质量浓度增加至 13.3 mg/L,指示人类活动引起的面源污染在强降雨作用下被带入水库^[38]。雨季期间,河流中的 NO_3^- 质量浓度随径流距离显著上升,从安格庄水库的 13.3 mg/L 增加到距水库约 40 km 处的 30.5 mg/L,表明在水位较高、流量

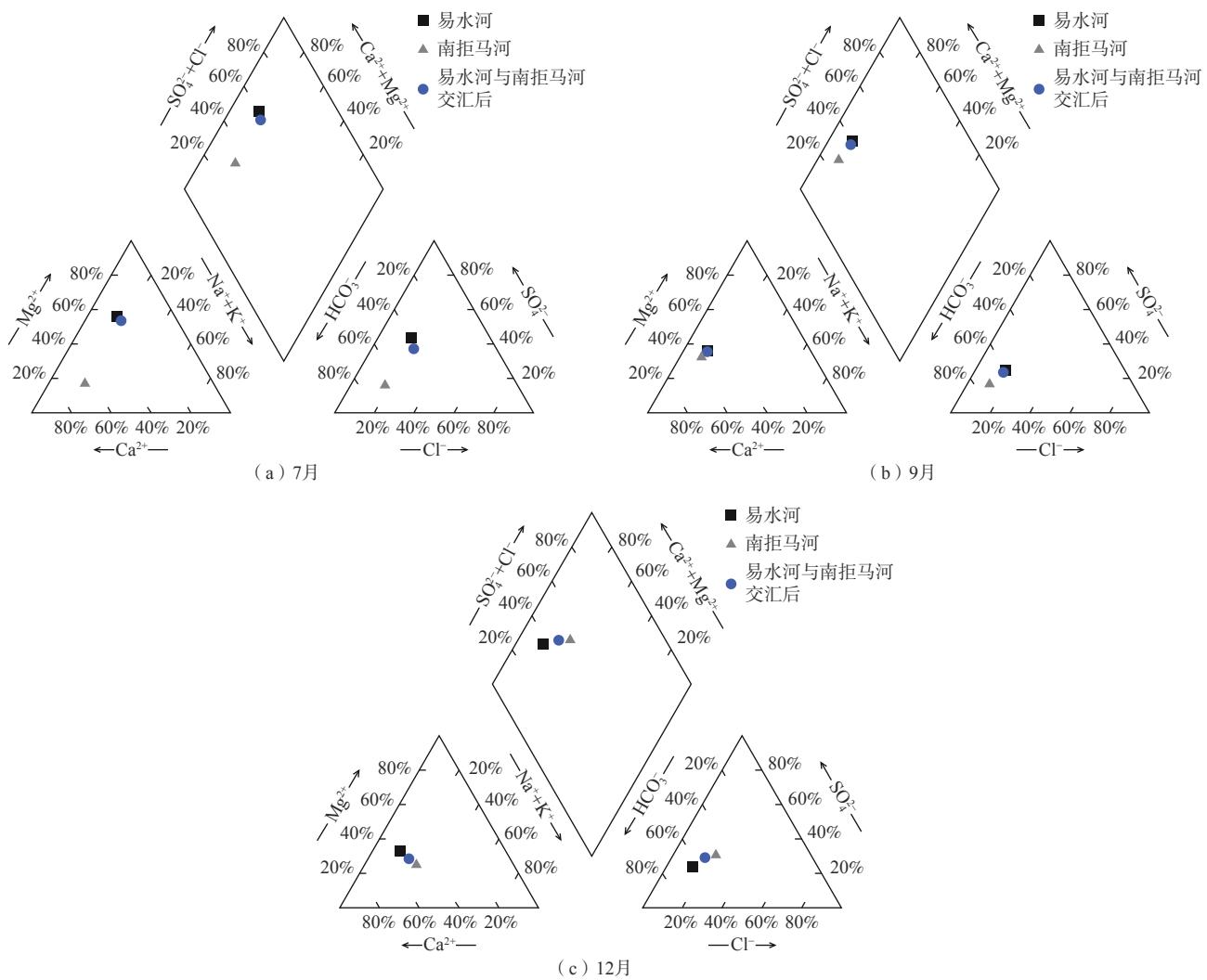


图 6 7、9、12 月不同河流交汇前后的 Piper 图

Fig. 6 Piper diagram of rivers before and after confluence in July, September, and December

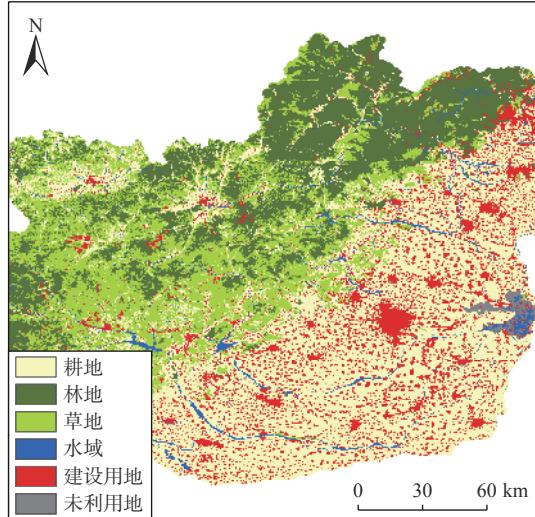


图 7 白洋淀流域 2020 年土地利用现状图

Fig. 7 Land use status of Baiyangdian Basin in 2020

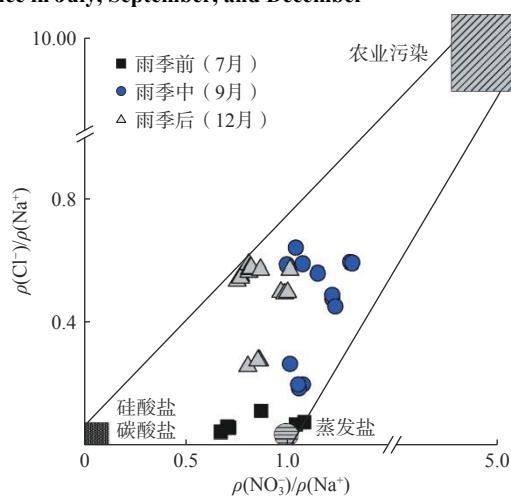


图 8 研究区河水中 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{Na}^+)$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Na}^+)$ 比值关系

Fig. 8 Relationship between ratios $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{Na}^+)$ and $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Na}^+)$ in the study area

注: 蒸发盐、碳酸盐和硅酸盐端元引自文献 [36];

农业污染端元引自文献 [35]。

较大的情况下,河道内部的冲刷作用增强,土壤氮迁移加剧,大量硝酸盐被带入河流。

4.3.2 河流流量

河流的化学风化作用受多种水文因素的共同影响,其中地表径流是影响流域化学风化的重要因素之一。前人研究表明,地表径流越大,物理风化作用越强,可以促使更多的新鲜岩石暴露并增加活性矿物的表面积,从而加速化学风化过程^[39~41]。

雨季后(12月),河流流量较低时(平均流量为47.9 m³/s),中易水河段主要离子如Ca²⁺、Mg²⁺与HCO₃⁻的浓度随径流距离均保持相对稳定;而在雨季(9月),河流流量较大时(平均流量为114.0 m³/s),中易水河段各主要离子的浓度均表现为随径流距离急剧增大。这一现象表明,流量的大小显著影响了河流的水化学组分。当地表径流量较小时,河流的化学风化作用受到了显著的限制,这与前人的研究结论一致^[42~44]。

4.3.3 化学风化

为了更深入地分析雨季河流水化学组分随径流距离显著变化的控制机理,利用PHREEQC软件对雨季(9月)河水的演化过程进行模拟。根据前人关于研究区内地层岩性及矿物类型的研究结果^[28, 30],上游水库库区出露的主要的岩石类型为中元古界蓟县系的白云岩,下游为第四系松散沉积物。因此,选择方解石、白云石、石膏、钠长石、钾长石、石盐、高岭石和石英作为可能矿物相,CO₂作为参与反应的气体相,其中硅酸盐矿物设置为强制溶解,黏土矿物设置为强制沉淀,同时考虑了离子吸附作用(NaX、CaX₂、MgX₂)的影响。由于Z1至Z2区间径流路径中NO₃⁻浓度的增加量较小,因此可以认为Z1至Z2段河流在径流过程中受到的人为活动影响较小,故选择Z1至Z2作为模拟路径,选择phreeqc.dat作为热力学数据库,不确定限设为0.05,进行反向模拟。

反向模拟的结果通常具有多解性。因此,本文通过比较各个结果的异同,结合水化学演化分析、热力学原理及模拟结果的数量级等因素,从中选择最符合实际情况的解。结果表明(表2),从Z1至Z2,雨季河水主要发生的水文地球化学过程为:方解石、石膏、石盐和白云石发生溶解/风化,其溶解量分别为4.640×10⁻⁵、4.796×10⁻⁵、4.121×10⁻⁵、1.014×10⁻⁴ mol/L,向地表水中贡献了Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻和HCO₃⁻等离子。同时,钠长石发生了微量溶解,生成高岭石等黏土矿物,其溶解量仅为8.408×10⁻⁶ mol/L。由于K⁺浓度在径流程中的变化较小,本次模拟中未体现出钾长石的贡献。

表2 水流路径上矿物的溶解-沉淀量

Table 2 Dissolution and precipitation of minerals along the flow path / (mol·L⁻¹)

矿物	溶解量(Z1→Z2)
方解石	4.640×10 ⁻⁵
石膏	4.796×10 ⁻⁵
石盐	4.121×10 ⁻⁵
白云石	1.014×10 ⁻⁴
CO ₂ (g)	2.634×10 ⁻⁴
NaX	—
CaX ₂	—
MgX ₂	—
钾长石	—
钠长石	8.408×10 ⁻⁶
高岭石	-4.204×10 ⁻⁶
石英	-1.682×10 ⁻⁵

注:正值表示矿物的溶解;负值表示矿物的沉淀;“—”表示未发生该反应。

4.3.4 蒸发浓缩

地表水中主要的化学组分通常受岩石风化、大气降水、蒸发浓缩等因素的影响,Gibbs图可以直观反映出地表水的主控因素^[45]。由图9可知,研究区内雨季前易水河—南拒马河的TDS介于178.6~208.6 mg/L之间,ρ(Na⁺)/[ρ(Na⁺+ρ(Ca²⁺)]介于0.36~0.39之间。而白沟引河的TDS介于212.6~218.4 mg/L之间,ρ(Na⁺)/[ρ(Na⁺)+ρ(Ca²⁺)]介于0.46~0.50之间,普遍大于上游,推测白沟引河受到了蒸发浓缩作用的影响。这一推测与新盖房水文站气象数据显示6月蒸发量最大的现象一致。雨季及雨季后,河流的TDS介于206.7~419.0 mg/L之间,ρ(Na⁺)/[ρ(Na⁺)+ρ(Ca²⁺)]介于0.14~0.31之间,表明岩石风化作用是雨季及雨季后河流水化学组分的主要控制因素。

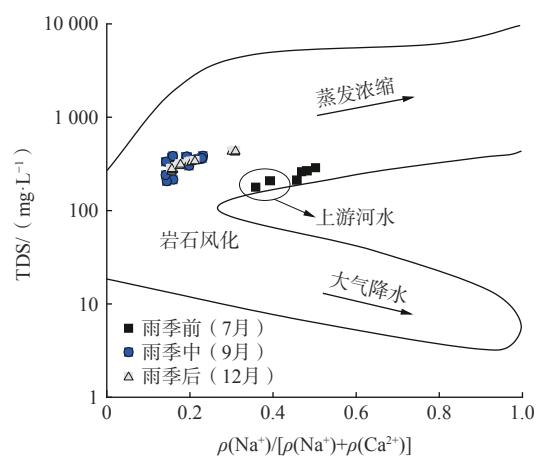


图9 研究区河水的 Gibbs 图

Fig. 9 Gibbs diagram for river water in the study area

5 结论

(1) 2023年雨季前, 安格庄水库中 HCO_3^- 的质量浓度为62.0 mg/L, 而在雨季和雨季后, HCO_3^- 的质量浓度分别增加到148.6, 175.3 mg/L。这一现象表明, 在“23•7”暴雨事件期间, 安格庄水库流域的岩土体可能经历了强烈的化学风化作用。上游水库的水化学组分显著控制了下游河流在雨季及雨季后的水化学组分。该现象为深入认识强降雨事件对河流水化学组分的控制机理提供了科学依据, 也为分析白洋淀水化学特征的季节性变化奠定了基础。

(2) 易水河—南拒马河流量较小时, 主要离子浓度随径流距离变化不大, 表明流域的水化学组成在低流量条件下较为稳定。在安格庄水库放水期间, 河流流量增大(取样期间新盖房水文站流量为96 m³/s), 主要离子浓度均表现为随径流距离急剧增加, 指示河道内碳酸盐矿物发生了强烈的风化。该现象表明, 河流流量的季节性变化对河流水化学组成的空间分布特征具有显著影响。

参考文献 (References) :

- [1] HU Minghui, STALLARD R F, EDMOND J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. *Nature*, 1982, 298(5874): 550 – 553.
- [2] STETS E G, KELLY V J, CRAWFORD C G. Long-term trends in alkalinity in large rivers of the conterminous US in relation to acidification, agriculture, and hydrologic modification[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 488/489: 280 – 289.
- [3] HINDSHAW R S, TIPPER E T, REYNOLDS B C, et al. Hydrological control of stream water chemistry in a glacial catchment (Damma Glacier, Switzerland)[J]. *Chemical Geology*, 2011, 285(1-4): 215 – 230.
- [4] JIANG Ligang, YAO Zhijun, LIU Zhaofei, et al. Hydrochemistry and its controlling factors of rivers in the source region of the Yangtze River on the Tibetan Plateau[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 155: 76 – 83.
- [5] 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. [JIE Chenji, GAO Quanzhou, TAO Zhen, et al. Review and perspectives of the study on chemical weathering and hydrochemistry in river basin[J]. *Tropical Geography*, 2012, 32(4): 331 – 337. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 霍俊伊, 于寅, 张清华, 等. 湘西峒河流域水化学特征及无机碳通量计算 [J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(4): 64 – 72. [HUO Junyi, YU Shi, ZHANG Qinghua, et al. Hydrochemical characteristics and estimation of the dissolved inorganic carbon flux in the Donghe River Basin of western Hunan[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(4): 64 – 72. (in Chinese with English abstract)]
- [7] OUYANG Ying, NKEDI-KIZZA P WU Qitang, et al. Assessment of seasonal variations in surface water quality[J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3800 – 3810.
- [8] 罗进, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 赤水河中下游冬季河水化学空间分布特征分析 [J]. *地球与环境*, 2014, 42(3): 297 – 305. [LUO Jin, AN Yanling, WU Qixin, et al. Spatial distribution of surface water chemical components in the middle and lower reaches of the Chishui River Basin[J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(3): 297 – 305. (in Chinese with English abstract)]
- [9] 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 等. 马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 [J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4132 – 4141. [WANG Yushan, HAN Shuangbao, DENG Qijun, et al. Seasonal variations in river water chemical weathering and its influence factors in the Malian River Basin[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 4132 – 4141. (in Chinese with English abstract)]
- [10] OLLIVIER P, HAMELIN B, RADAKOVITCH O. Seasonal variations of physical and chemical erosion: A three-year survey of the Rhone River (France)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(3): 907 – 927.
- [11] 肖琼, 沈立成, 杨雷, 等. 西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(4): 1122 – 1128. [XIAO Qiong, SHEN Licheng, YANG Lei, et al. Weathering seasonal variations in Karst valley in Southwest China[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4): 1122 – 1128. (in Chinese with English abstract)]
- [12] WEI Gangjian, MA Jinlong, LIU Ying, et al. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering[J]. *Chemical Geology*, 2013, 343: 67 – 75.
- [13] ZHANG Qianqian, JIN Zhangdong, ZHANG Fei, et al. Seasonal variation in river water chemistry of the middle reaches of the Yellow River and its controlling factors[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 156: 101 – 113.
- [14] 孟俊伦, 郭建阳, 吴婕, 等. 青藏高原尼洋河流域化学风化的季节变化特征和影响因素 [J]. *地球环境学报*, 2020, 11(2): 190 – 203. [MENG Junlun, GUO Jianyang, WU Jie, et al. Seasonal variations of chemical

- weathering and its controlling factors of Nyang River in the Tibetan Plateau[J]. Journal of Earth Environment, 2020, 11(2): 190 – 203. (in Chinese with English abstract)]
- [15] GAILLARDET J, DUPRÉ B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, 159(1/2/3/4): 3 – 30.
- [16] WU Lingling, HUH Y, QIN Jianhua, et al. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5279 – 5294.
- [17] WEST A J, GALY A, BICKLE M. Tectonic and climatic controls on silicate weathering[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 235(1/2): 211 – 228.
- [18] 王雅宁, 饶文波, 郑芳文, 等. 赣江河水主离子化学特征和径流效应以及控制机制 [J]. 人民长江, 2020, 51(4): 26 – 34. [WANG Yaning, RAO Wenbo, ZHENG Fangwen, et al. Major ion chemical characteristics, runoff effect and controlling mechanism of Ganjiang River[J]. Yangtze River, 2020, 51(4): 26 – 34. (in Chinese with English abstract)]
- [19] 刘文景, 孙会国, 李源川, 等. 怒江水化学与碳同位素组成对青藏高原岩石风化碳汇效应的指示 [J]. 中国科学: 地球科学, 2023, 53(12): 2992 – 3009. [LIU Wenjing, SUN Huiguo, LI Yuanchuan. Hydrochemistry and carbon isotope characteristics of Nujiang River water: Implications for CO₂ budgets of rock weathering in the Tibetan Plateau[J]. Science China Earth Sciences, 2023, 53(12): 2992 – 3009. (in Chinese with English abstract)]
- [20] JHA P K, TIWARI J, SINGH U K, et al. Chemical weathering and associated CO₂ consumption in the Godavari river basin, India[J]. Chemical Geology, 2009, 264(1/2/3/4): 364 – 374.
- [21] SUN Huiguo, HAN Jingtao, LI Dong, et al. Chemical weathering inferred from riverine water chemistry in the lower Xijiang basin, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(20): 4749 – 4760.
- [22] 蒲焘, 何元庆, 朱国锋, 等. 玉龙雪山周边典型河流雨季水化学特征分析 [J]. 地理科学, 2011, 31(6): 734 – 740. [PU Tao, HE Yuanqing, ZHU Guofeng, et al. Hydrochemical characteristics of three rivers around Yulong Mountain in rainy season[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2011, 31(6): 734 – 740. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 王君波, 鞠建廷, 朱立平. 季风期前后西藏纳木错湖水及入湖河流水化学特征变化 [J]. 地理科学, 2013, 33(1): 90 – 96. [WANG Junbo, JU Jianting, ZHU Liping. Water chemistry variations of lake and inflowing rivers between pre- and post-monsoon season in Nam Co, Tibet[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2013, 33(1): 90 – 96. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 黄露, 刘丛强, CHETELAT Benjamin, 等. 中国西南三江流域风化的季节性变化特征 [J]. 地球与环境, 2015, 43(5): 512 – 521. [HUANG Lu, LIU Congqiang, CHETELAT Benjamin, et al. Seasonal variation characteristics of weathering in the three rivers basin, southwestern China[J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(5): 512 – 521. (in Chinese with English abstract)]
- [25] LI Xiaoqiang, HAN Guilin, LIU Man, et al. Potassium and its isotope behaviour during chemical weathering in a tropical catchment affected by evaporite dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 316: 105 – 121.
- [26] 陈文婷, 郑明霞, 夏青, 等. 基于产业细化和多要素约束的白洋淀流域水环境承载力系统动力学模拟与调控 [J]. 长江流域资源与环境, 2022, 31(2): 345 – 357. [CHEN Wenting, ZHENG Mingxia, XIA Qing, et al. System dynamics simulation and control strategy of water environment carrying capacity in Baiyangdian Basin based on industry refinement and multifactor constraint[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2022, 31(2): 345 – 357. (in Chinese with English abstract)]
- [27] 余杰, 李祎飞, 王衫允, 等. 白洋淀流域岸边带土壤全程氨氧化菌的分布特征及其生态网络研究 [J]. 环境科学学报, 2023, 43(4): 359 – 367. [YU Jie, LI Yifei, WANG Shanyun, et al. Distribution characteristics and ecological network analysis of complete ammonia oxidizers and other nitrifiers in the riparian zone of Baiyangdian Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(4): 359 – 367. (in Chinese with English abstract)]
- [28] 陈毅. 白洋淀流域平原区地下水—孔隙水的水化学特征和水文地球化学过程 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018. [CHEN Yi. Pore-water and groundwater hydrochemical characteristics and hydrogeochemical processes in Baiyangdian Lake Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018. (in Chinese with English abstract)]
- [29] 刘志远, 李晓, 张云鹏, 等. 河北省顺平县太行山山前平原区浅层地下水及界河冲积扇电性特征研究 [J]. 工程地球物理学报, 2021, 18(6): 930 – 937. [LIU Zhiyuan, LI Xiao, ZHANG Yunpeng et al. Research on characteristics of shallow groundwater and Jiehe alluvial fan in piedmont plain of Taihang Mountain in Shunping County, Hebei Province[J]. *Chinese Journal of Engineering Geophysics*, 2021, 18(6): 930 – 937 (in Chinese with English abstract)]

- [30] 何登发,单帅强,张煜颖,等.雄安新区的三维地质结构:来自反射地震资料的约束[J].中国科学:地球科学,2018,48(9): 1207 – 1222. [HE Dengfa, SHAN Shuaiqiang, ZHANG Yuying, et al. 3-D geologic architecture of Xiong'an New Area: Constraints from seismic reflection data[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 2018, 48(9): 1207 – 1222. (in Chinese)]
- [31] 孔晓乐,王仕琴,丁飞,等.基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源[J].环境科学,2018,39(6): 2624 – 2631. [KONG Xiaole, WANG Shiqin, DING Fei, et al. Source of nitrate in surface water and shallow groundwater around Baiyangdian Lake area based on hydrochemical and stable isotopes[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2624 – 2631. (in Chinese with English abstract)]
- [32] 李刚,马佰衡,周仰效,等.白洋淀湖岸带地表水与地下水垂向交换研究[J].水文地质工程地质,2021,48(4): 48 – 54. [LI Gang, MA Baiheng, ZHOU Yangxiao, et al. A study of vertical exchange between surface water and groundwater around the banks of Baiyangdian Lake[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2021, 48(4): 48 – 54. (in Chinese with English abstract)]
- [33] 欧阳恺皋,蒋小伟,杜亚楠,等.华北“23•7”强降雨事件对不同埋深地下水的补给机理:以雄安新区为例[J/OL].地学前缘,(2024-06-14)[2024-06-15]. [OUYANG Kaigao, JIANG Xiaowei, DU Yanan, et al. The responses of groundwater with different water table depths in the North China Plain to the “23•7” extreme rainfall event: An example in the Xiongan New Area[J/OL]. *Earth Science Frontiers*, (2024-06-14) [2024-06-15]. [Https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=sKJ9SXrFdEpElGpXECx2s34eVSZIIUJzReMdjiEitz8tzT7-XsOW9ZZy745Zfr3LW4ZEb1psgA7ogt03l2NpiUc_RGZjfnnH1SU9bY3xhVJohGR8ZrGmOEP-K0gbO-G9bMimKggO4MDzVISW76UetTmP8e1Zq7YDMJ-eqN34kgNiQ97rWeuvaDxyCtwgmrp&uniplatform=NZKP&language=CHS.](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=sKJ9SXrFdEpElGpXECx2s34eVSZIIUJzReMdjiEitz8tzT7-XsOW9ZZy745Zfr3LW4ZEb1psgA7ogt03l2NpiUc_RGZjfnnH1SU9bY3xhVJohGR8ZrGmOEP-K0gbO-G9bMimKggO4MDzVISW76UetTmP8e1Zq7YDMJ-eqN34kgNiQ97rWeuvaDxyCtwgmrp&uniplatform=NZKP&language=CHS.) (in Chinese with English abstract)]
- [34] WHITE A F, BLUM A E, SCHULZ M S, et al. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. long-term versus short-term weathering fluxes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(2): 209 – 226.
- [35] ROY S, GAILLARDET J, ALLÈGRE C J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine River, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(9): 1277 – 1292.
- [36] HUA Kun, XIAO Jun, LI Shujian, et al. Analysis of hydrochemical characteristics and their controlling factors in the Fen River of China[J]. *Sustainable Cities and Society*, 2020, 52: 101827.
- [37] 李永柳,周忠发,孔杰,等.喀斯特地区河流水化学季节变化特征及成因分析——以平寨水库上游流域为例[J].环境化学,2023,42(2): 478 – 486. [LI Yongliu, ZHOU Zhongfa, KONG Jie, et al. Seasonal variation characteristics and causes of river water chemistry in Karst: Taking the area of Pingzhai Reservoir as an example[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(2): 478 – 486. (in Chinese with English abstract)]
- [38] 李思悦,谭香,徐志方,等.湖北丹江口水库主要离子化学季节变化及离子来源分析[J].环境科学,2008(12): 3353 – 3359. [LI Siyue, TAN Xiang, XU Zhifang, et al. Seasonal variation in the major ion chemistry and their sources in the Hubei Danjiangkou Reservoir China[J]. *Environmental Science*, 2008(12): 3353 – 3359. (in Chinese with English abstract)]
- [39] TIPPER E T, BICKLE M J, GALY A, et al. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(11): 2737 – 2754.
- [40] MILLOT R, GAILLARDET J, DUPRÉ B, et al. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: New insights from rivers of the Canadian Shield[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 196(1/2): 83 – 98.
- [41] CLOW D W, MAST M A. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering[J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(1/2): 40 – 51.
- [42] SUMMERFIELD M A, HULTON N J. Natural controls of fluvial denudation rates in major world drainage basins[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1994, 99(B7): 13871 – 13883.
- [43] 李晶莹,张经.流域盆地的风化作用与全球气候变化[J].地球科学进展,2002,17(3): 411 – 419. [LI Jingying, ZHANG Jing. Weathering of watershed basins and global climatic change[J]. *Advances in Earth Science*, 2002, 17(3): 411 – 419. (in Chinese with English abstract)]
- [44] YU Zhengliang, WU Guangjian, KEYS L, et al. Seasonal variation of chemical weathering and its controlling factors in two alpine catchments, Nam Co basin, central Tibetan Plateau[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 576: 381 – 395.
- [45] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088 – 1090.