

叶宏萌, 甘娟, 李国平, 等. 武夷山国家公园水化学时空分布特征及控制因素 [J]. 福建农业学报, 2022, 37 (10): 1362–1370.

YE H M, GAN J, LI G P, et al. Temporal and Spatial Distributions and Controlling Factors of Hydrochemistry at Wuyishan National Park Water Body [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2022, 37 (10): 1362–1370.

武夷山国家公园水化学时空分布特征及控制因素

叶宏萌¹, 甘娟¹, 李国平^{1*}, 胡家朋¹, 苏丽鹄¹, 伍进平², 王胜艳³

(1. 武夷学院生态与资源工程学院/福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建 武夷山 354300; 2. 武夷学院图书馆, 福建 武夷山 354300; 3. 江苏省水文水资源勘测局泰州分局, 江苏 泰州 225300)

摘要:【目的】分析武夷山国家公园九曲溪水体主要阴、阳离子的含量变化, 揭示该区域地表水水化学时空分布特征、作用机制和岩性控制类型。【方法】采集不同水文期及河流段的 30 份地表水样品, 测试主要化学离子组分含量, 利用吉布斯图、三角图和端元图进行水化学的作用机制和岩性类型分析, 并以主成分分析和模型计算量化水化学物质的来源贡献。【结果】九曲溪水体呈弱酸性, 总溶解固体 (TDS) 的平均值为 $25.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (远低于世界河流的平均值 $100.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 主要阳离子含量的大小顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Mg}^{2+}$, 主要阴离子含量 $\text{HCO}_3^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{NO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-}$ 。不同水文期对比而言, 该流域水体 TDS 及大多数主要离子浓度呈现出枯水期 > 平水期 > 丰水期; 不同河流段对比, TDS 及主要离子浓度从上游到下游整体呈现上升趋势。【结论】武夷山国家公园九曲溪水化学类型为 $\text{HCO}_3^{-}-\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}$ 型, 作用机制以岩石风化为主, 一定程度受大气降水和人为活动的影响。其中, 岩石风化对上游河段的水化学组成影响小于中下游; 大气降水对丰水期的水化学作用大于其他水文期。同时, 研究区水化学的岩性控制类型以碳酸岩和硅酸岩的风化作用为主, 两者对水化学物质的贡献率为 58.82%。

关键词: 水化学特征; 时空分布; 岩石风化; 武夷山国家公园; 九曲溪

中图分类号: X 53

文献标志码: A

文章编号: 1008-0384 (2022) 10-1362-09

Temporal and Spatial Distributions and Controlling Factors of Hydrochemistry at Wuyishan National Park Water Body

YE Hongmeng¹, GAN Juan¹, LI Guoping^{1*}, HU Jiapeng¹, SU Liman¹, WU Jinping², WANG Shengyan³

(1. *Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan, Fujian 354300, China*; 2. *Library of Wuyi University, Wuyi University, Wuyishan, Fujian 354300, China*; 3. *Taizhou Hydrology and Water Resources Investigation Bureau of Jiangsu Province, Taizhou, Jiangsu 225300, China*)

Abstract: 【Objective】Contents of major anions and cations in the Jiuquxi River at the Wuyishan National Park were analyzed to unveil the spatial and temporal distributions, action mechanism, and lithological control of the surface water.

【Method】Thirty water samples from different river sections were collected at different hydrological periods for chemical determination. Gibbs, triangle, and endmember diagrams were applied to analyze the hydrochemical mechanism and lithological control. Principal component analysis and model calculation were applied to quantify the hydrochemical contributions. 【Result】The river water was weakly acidic with an average total dissolved solids (TDS) of $25.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which was well below the world average of $100.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The contents of major cations in the water ranked in the order of $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Mg}^{2+}$, while that of anions $\text{HCO}_3^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{NO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-}$. In different hydrological periods, TDS and most of the ions were dry period > normal period > wet period and increased from upstream to downstream of the river.

【Conclusion】The hydrochemistry of Jiuquxi water in the national park was $\text{HCO}_3^{-}-\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}$ type and, basically, of a rock weathering action mechanism that affected by precipitation, and to a certain extent, human activities. The rock weathering

收稿日期: 2021-10-31 初稿; 2022-06-13 修改稿

作者简介: 叶宏萌 (1984-), 女, 博士, 副教授, 主要从事流域环境保护和环境地球化学研究 (E-mail: hongmengye@sina.com)

* 通信作者: 李国平 (1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事植物多样性保护与利用研究 (E-mail: ptlqp@126.com)

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2019M661874); 福建省自然科学基金项目 (2020J05218); 南平市科技项目 (2022ZXHZ002); 大学生创新训练计划项目 (202010397014)

altered the hydrochemistry more on the upper reach than the middle or lower reach of the river. Precipitation affected the hydrochemistry most greatly in wet season. The lithological control on the area waters was largely weathering of carbonate and silicate rocks that contributed 58.82% of the controlling factors of the hydrochemistry.

Key words: Hydrochemical characteristics; spatial and temporal distributions; rock weathering; Wuyishan National Park; Jiuquxi

0 引言

【研究意义】河流水化学特征的演化是一个极其复杂的过程,受到自然条件和人类活动等多种因素的共同影响。河流主要化学离子组成不仅可以反映流域自然环境,还可以反映岩石风化、大气降水及人类活动对流域水体环境的影响^[1]。因此,分析河流水化学的时空分布特征对流域水化学类型、作用机制和溯源研究具有重要意义。【前人研究进展】当前,国外对河流水化学特征研究开展较早且对不同规模的水系研究较全面^[2-5],国内水化学的研究近年来主要集中于较大规模的水系或较大尺度的流域范围,如长江^[6]、黄河^[7]、珠江^[8]、赣江^[9]、韩江^[10]等。研究表明,地质和气候是影响流域水化学的重要因素^[2],大气沉降和岩石风化是水化学的主要贡献源,但具体的岩性类型及其控制机制因不同流域特征而异。如长江水系的水化学物质来源以碳酸岩的风化作用为主^[6];韩江流域则以蒸发岩风化作用更显优势;黄河流域中下游受蒸发岩和碳酸岩起决定性作用,并受人为活动影响^[7];珠江流域除了岩石风化和气候影响,还受到水生光合作用等多重因素影响^[8]。与此同时,对流域水化学的时间分布规律也有一定的研究,并发现了枯水期水化学主要离子浓度通常高于丰水期(如鄱阳湖^[11]、喀斯特流域^[12])。整体而言,对亚热带湿热季风区的中小型山区河流的水化学时空分布特征及作用机制的系统性报道较少,对其物质来源的量化贡献和影响规律研究不足^[13]。【本研究切入点】武夷山国家公园处于亚热带湿热季风区,其不同水文期的水化学特征研究有待深入探讨。对该流域河流水化学时空分布特征展开研究,可以更好地揭示人为干扰较少的中小型山区河流主要化学离子组分的时空变化、形成机理及主要来源^[14]。【拟解决的关键问题】以武夷山国家公园主要干流——九曲溪为研究对象,分析其不同水文期多个河流断面的水化学主要离子的时空分布特征,利用机理模型和主成因分析揭示其形成机制和定量贡献来源,为我国南方亚热带湿热季风区的山区小流域的水化学特征与作用机制研究提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

武夷山国家公园位于武夷山脉北部(117°24'12"~117°59'19" E, 27°31'20"~27°55'49" N),发育有元古界变质岩,三叠-白垩系沉积岩、火山岩,第四系残积层、冲洪积层,并有志留纪-晚白垩世侵入岩(主要为志留纪二云母钾长花岗岩,其次为晚侏罗世黑云母钾长花岗岩、晚白垩世花岗斑岩)^[15]。该地区属中亚热带季风气候,保存有世界同纬度带最完整、最典型、面积最大的中亚热带原生性森林生态系统,年均降水量为 1 960 mm,年均气温为 17~19 °C^[16]。其中,10 月至翌年 1 月为枯水期,4~7 月为丰水期,其他月份为平水期。

九曲溪是武夷山国家公园内主要水系干流,发源于武夷山自然保护区桐木关的西北角,自西向东流至武夷宫注入崇阳溪,全长 62.80 km,年均径流量为 $7.36 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[16-17]。九曲溪流域总面积为 534.30 km²,主要包括了武夷山国家级自然保护区、国家级风景名胜区和九曲溪生态保护区。

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样品采集 于 2018 年 1 月中旬(枯水期)、3 月中旬(平水期)和 6 月中旬(丰水期)采集九曲溪水样各 10 个(图 1)。其中,采样点 1~3 位于九曲溪的上游河段,属于武夷山国家级自然保护区,森林覆盖高且人为活动少;采样点 4~7 属于中游段,位于红星村及星村镇中心之间,是研究区的主要旅游中心和农业基地;采样点 8~10 为九曲溪的下游段,流经天游峰、玉女峰、武夷宫等核心旅游景点。水样采集时根据水流方向(自西向东),避免明显的污水排放源,按照基本等距采样的原则,并选择河流中平直的部位,于河中心的水面以下 30 cm 处采集水样,以 2500 mL 的带内塞螺口的聚乙烯塑料瓶盛装并编号。不同水文期合计采集水样 30 个。

1.2.2 样品测试 现场测定水体 pH 值,其他指标送往安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心)测试。其中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 含量以电感耦合等离子体测试, HCO_3^{-} 和 NO_3^{-} 以离



图 1 武夷山国家公园水体采样点分布

Fig. 1 Water sampling points at Wuyishan National Park

子选择电极法测试, Cl^- 和 SO_4^{2-} 以离子色谱法, 可溶性 Si 含量以分光光度法测试, 并以 GBW(E)080112 国际标样及密码样把控制测试结果的精确度^[13]。

1.2.3 数据分析 利用 Excel 2003 进行数据统计, 以 Origin2019 绘制水化学时空分布图; 通过 Gibbs (吉布斯) 模型判断水化学的主要作用机制, 以三角图和端元图判断水化学的岩性控制类型, 并以主成因分析、海盐校正和模型定量估算水化学物质的来源贡献率。

2 结果与分析

2.1 水化学的分布特征和作用机制

2.1.1 水化学主要离子组成 由表 1 可知, 九曲溪水体呈酸性 (5.42~6.71), TDS 含量变化范围为 15.00~41.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 25.30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于世界河流的平均值 (100.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[1]。其中, 主要阳离子平均浓度值大小排序为 $\text{Ca}^{2+}>\text{Na}^+>\text{K}^+>\text{Mg}^{2+}$, 分别

为 1.66、1.16、0.69、0.35 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 主要阴离子的平均浓度值: $\text{HCO}_3^->\text{Cl}^->\text{NO}_3^->\text{SO}_4^{2-}$, 依次为 13.41、1.93、1.89、1.29 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。整体而言, 九曲溪的水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} + Na^+ 型, 这与该地区侵入岩类基岩裂隙水及断裂 (构造) 脉状水的水化学类型一致, 但整体的 TDS 含量要低于后者 (46.70~91.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 59.88 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[15]。同时, 主要阴、阳离子中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的变异系数较大, 说明它们更容易受自然环境和人类活动的多因素影响。

2.1.2 水化学的时空分布特征 研究区水化学的时空分布特征如图 2 所示。从时间分布比较得出, 九曲溪水化学特征随不同水文期呈现明显的变化规律: 从枯水期、平水期到丰水期主要离子浓度逐渐减少, 其 TDS 浓度分别为 30.10、26.21、19.60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中, 丰水期的大气降水集中且雨量大, 河水流量大, 流速快, 与岩石接触时间短, 水岩作用相对减弱, 又进一步稀释了岩石溶出的溶解性物质, 因

表 1 九曲溪水化学主要离子组成

Table 1 Composition of major ions in Jiuquxi River water

(单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

| 特征值 Characteristic value | pH | TDS | Ca^{2+} | Mg^{2+} | Na^+ | K^+ | HCO_3^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | Cl^- |
|-----------------------------|------|-------|------------------|------------------|---------------|--------------|------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| 最小值 Min. | 5.42 | 15.00 | 0.70 | 0.08 | 0.45 | 0.37 | 6.10 | 0.71 | 0.60 | 1.26 |
| 平均值 Avg. | 5.92 | 25.30 | 1.66 | 0.35 | 1.16 | 0.69 | 13.41 | 1.89 | 1.29 | 1.93 |
| 最大值 Max. | 6.71 | 41.00 | 4.05 | 1.26 | 2.59 | 1.35 | 26.15 | 4.77 | 3.04 | 3.20 |
| 标准差 SD | 0.34 | 7.23 | 0.89 | 0.29 | 0.46 | 0.27 | 4.66 | 0.95 | 0.55 | 0.54 |
| 变异系数 CV/% | 5.72 | 28.57 | 53.90 | 82.28 | 39.24 | 39.01 | 34.76 | 50.14 | 42.39 | 27.97 |

此，丰水期受降雨、水体流量和流速等综合影响，水体 TDS 及主要离子浓度明显低于其他水文期。这与研究区不同水文期雨水中主要离子浓度变化规律

相一致^[18]，说明大气降水是研究区水化学呈时间差异分布的主要原因。

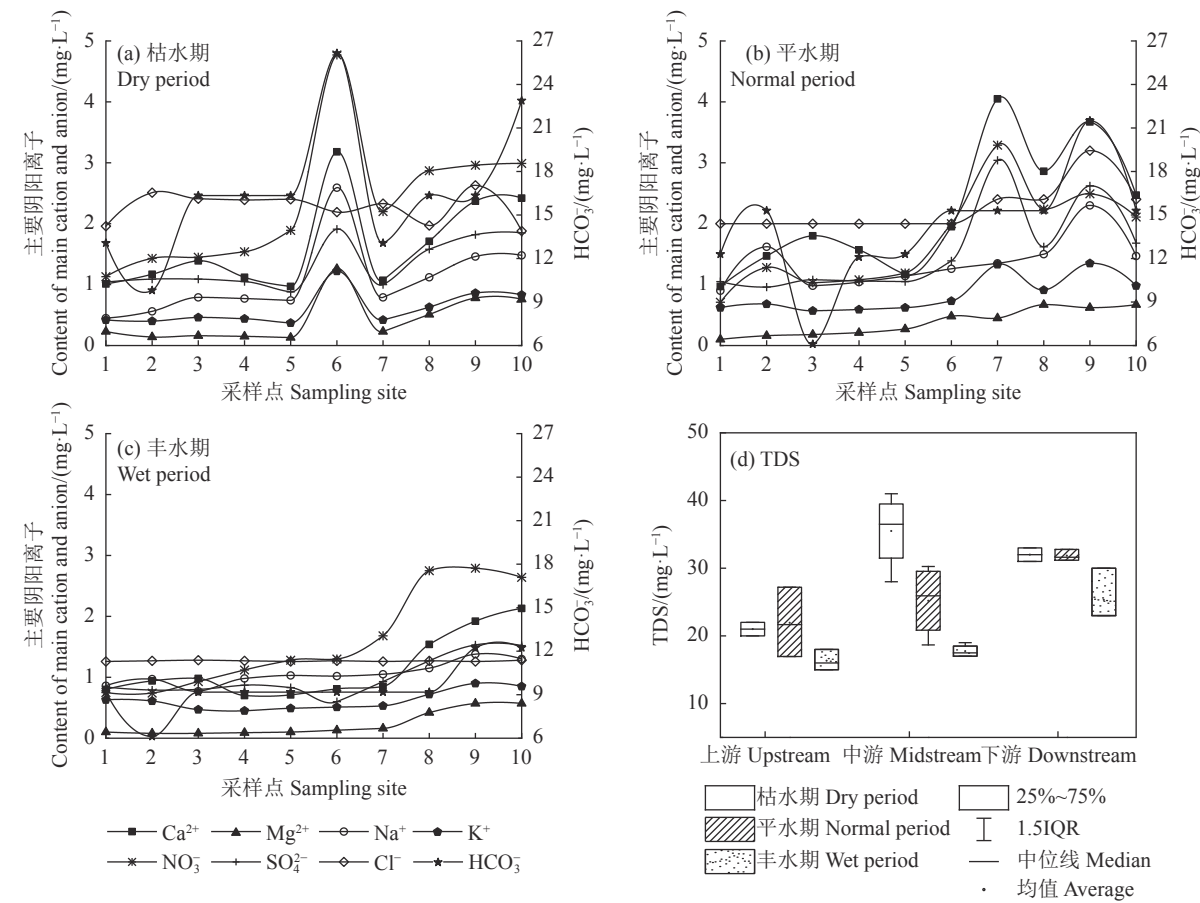


图 2 九曲溪水化学的时空分布特征

Fig. 2 Spatial and temporal distributions of Jiuquxi hydrochemistry

从空间分布比较而言，水体主要离子浓度整体呈现出上游<中游<下游的趋势，TDS 浓度依次为 19.76、26.15、29.73 mg·L⁻¹。其中，上游段河床坡度大、水体流速快，水岩作用相对弱，又位于武夷山国家级自然保护区内，人口数量少、活动强度弱，因此，上游的水化学离子含量最低。中游段河床坡度减小，水岩作用逐渐加强，同时属于星村镇的粮食主产区，枯、平水期条件下局部河流断面（采样点 6）离子浓度特别高，受区域性的农业施肥和人类活动影响较大。下游段离子浓度整体较高，原因可能是下游段河道加宽、水流速度减缓，进一步增强了水岩作用，也可能与受下游人为旅游活动（核心旅游区）干扰影响有关，还可能与下游地势低，汇入水化学离子浓度更高的地下水（不同类型地下水的 TDS 浓度均值皆大于 50 mg·L⁻¹）有关^[15]。

整体而言，研究区水化学具有明显的时空差异性，并可初步判断其受大气降水、水岩作用和人类

活动的多因素影响。

2.1.3 水化学的主要控制机制 采用 Gibbs 模型图解法进一步研究九曲溪水化学的主要控制机制。该法直观反映了流域内水化学的起源机制：蒸发作用、岩石风化和大气降水 3 种自然作用机制^[19-20]。其中，蒸发作用主导的水体 TDS 浓度较高且 Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺) 或 Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻) 比值接近 1，分布于 Gibbs 图的右上角^[19,21]；大气降水主导的水体 TDS 浓度低且离子比值高，位于图右下角；岩石风化主导的水体含有中等的矿化度且较低的离子比值（小于 0.5），居于图的中部左侧。除了以上自然机制外，如果存在水体数值超出 Gibbs 图范围，说明水化学特征受到了人为活动的作用^[22]。

九曲溪水体样品基本分布在 Gibbs 图范围内，少数样品位于边界线外围（图 3），说明研究区水化学特征以自然作用机制为主，并受到轻度的人为活动作用，包括局部区域的人为直接排放、人为污染物长

距离传输及生物质燃烧的影响)^[23]。与上述离子组成的分析相一致,整体水样的 TDS 浓度低($< 41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值基本小于 0.5,证实了研究区水化学作用机制以岩石风化为主导,一定程度受大气降水(大气降水对世界河水溶解质的平均贡献率为 3%^[24])和人为活动的

影响。该现象符合我国南方山区河流(如赣江上游^[9]、闽江上游^[25])的水化学岩性控制的主要作用机制,也与研究区对应地下水的水化学岩性主导作用机制一致(除第四系地下水受一定的蒸发作用机制影响)^[15]。

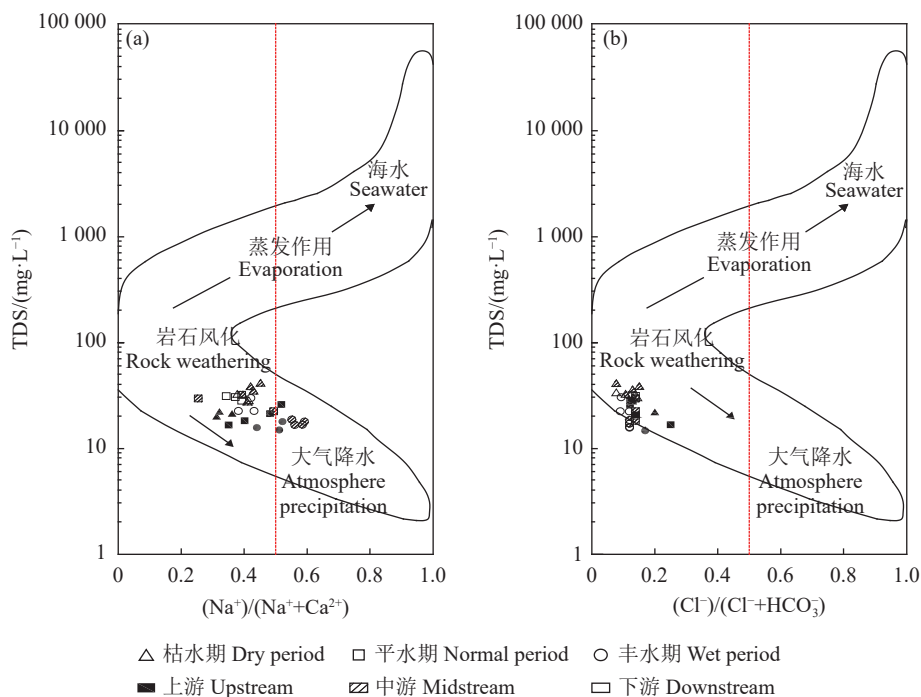


图 3 九曲溪水化学的 Gibbs 分布

Fig. 3 Gibbs distribution of Jiuquxi hydrochemistry

不同水文期对比可知,丰水期较其他水文期的样点更靠近 Gibbs 图的右下方,说明该水文期的大气降水(降雨)作用增强。不同河段对比得出,中下游样点较上游分布更离散(图 3-a),甚至超出阴离子模型图的边界(图 3-b),说明除了岩石风化的主导作用外,中下游受人为活动作用加强,同时大气降水直接导致了地下水水位增加而汇入中下游河段,引起 TDS 浓度的增加^[15]。因此,多因素共同作用下呈现了九曲溪水化学离子组分的空间差异。

综上所述,研究区水化学的作用机制以岩石风化作用为主,并且受一定程度的大气降水和人为活动影响。其中,岩石风化对上游河段作用要小于中下游,大气降水在丰水期影响更明显,人为活动对枯水期中下游的水化学组成影响更加突出。

2.2 水化学岩性控制类型及贡献

2.2.1 水化学岩性控制的主要类型

三角图和端元图都是利用水体中阴、阳离子的相对含量判断水化学的物质来源,两者同时运用可以相互补充和验证水化学的岩性控制端元^[20,26]。

从水化学离子三角图(图 4)可以看出,研究区水体样品集中于 Mg^{2+} - Ca^{2+} 线附近往 Ca^{2+} 一端(图 4-a)和 Si - HCO_3^- 线附近并侧重偏向 HCO_3^- 峰值的一端(图 4-b),可以初步判断研究区水化学物质来源中碳酸盐矿物[如方解石 CaCO_3 和白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]风化产物相对较多,硅酸盐矿物(如花岗岩中的石英 SiO_2 和钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)风化产物次之,蒸发岩矿物(如石膏和硬石膏岩 CaSO_4)风化产物最少。

已有研究表明,河流水化学特征以硅酸盐岩性作用为主时,河水离子比值归一化数值 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.24 \pm 0.12$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.35 \pm 0.15$, $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+ = 2 \pm 1$;碳酸盐控制区的比值数值高于硅酸盐岩区,而蒸发岩区则最低^[24,27]。从水化学岩性端元图(图 5)可以看出,水体主要阳离子中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 比值基本大于 1,采样点数值基本落在碳酸盐岩和硅酸盐岩之间,再次证实了碳酸岩与硅酸盐岩是研究区水化学岩性控制的主要物质来源,与三角图的岩性控制端元分析一致。实际上,不同岩性端元图的侧重点不同,反映了研究区水体 Mg^{2+} 主要来源于硅酸盐岩和蒸发岩

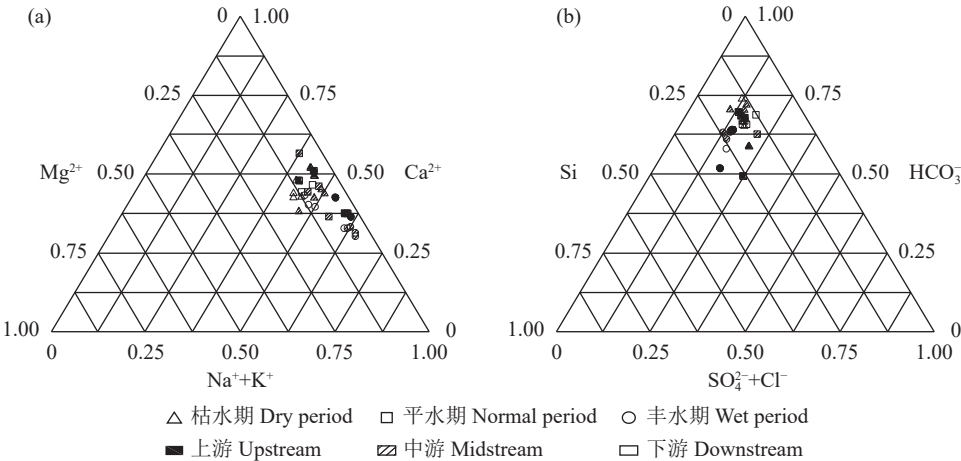


图 4 九曲溪水化学离子三角图

Fig. 4 Trigonometric diagram on ions of Jiuquxi River water

($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 比值在 $0.08\sim 0.53$) (图 5-a), HCO_3^- 主要来源于碳酸岩 ($\text{HCO}_3^-/\text{Na}^{+}$ 比值在 $6.22\sim 29.04$) (图 5-b)。虽然研究区广泛分布着大规模的花岗岩 (以硅酸盐为主), 但其抗风化能力强 (化学风化速率只有碳酸盐岩的 $1/12$ 、石膏的 $1/40$ 、岩盐溶解

的 $1/80^{[28-29]}$), 因此, 综合上文分析得出的研究区水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} - Na^{+} 型, 可以进一步说明研究区水化学岩性控制整体以碳酸岩最占优势, 硅酸岩次之, 蒸发岩最少。

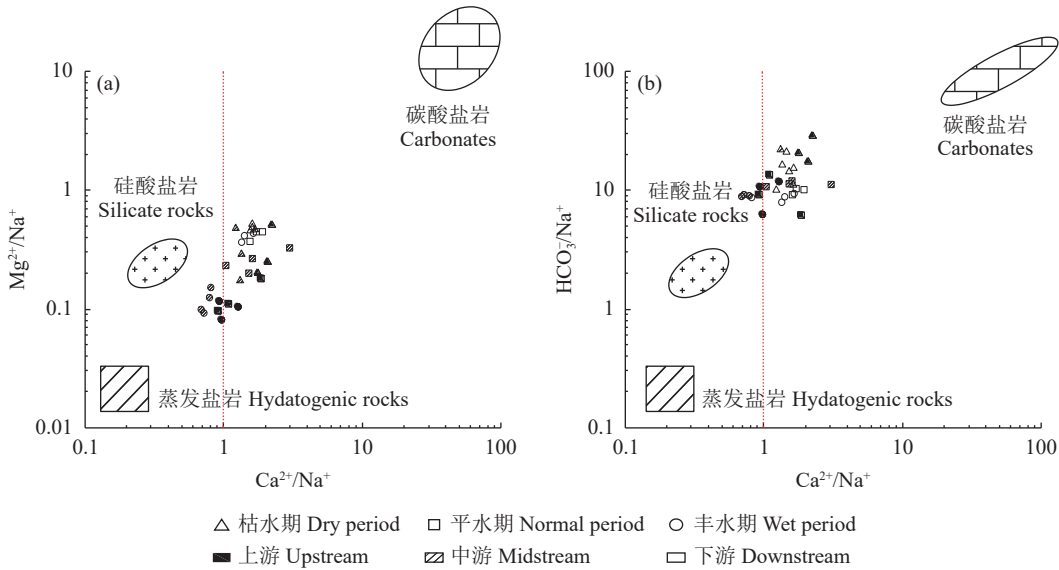


图 5 九曲溪水化学岩性端元图

Fig. 5 End member diagram of Jiuquxi hydrochemistry and lithology

结合三角图和端元图进一步分析研究区水化学时空分布差异的原因。从不同水文期比较看出, 枯水期的样点更偏向 HCO_3^- 峰值的一端 (图 4-b) 及碳酸岩端元 (图 5-b); 丰水期的样点更偏向 $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$ 一端 (图 4-a) 及硅酸岩和蒸发岩端元 (图 5-a、b)。所以, 可以推测降水很可能促进了研究区硅酸岩和蒸发岩的溶出或相应岩性类型地下水的汇入地表水^[15]。从不同河段比较可知, 九曲溪中下游的样点更偏向 $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$ 一端 (图 4-a) 及硅酸岩端元 (图 5)。

因此, 硅酸岩矿物风化对上游河段作用要小于中下游 (碳酸岩风化作用相对增强)。

2.2.2 水化学岩性控制的定量分析 为了定量分析岩石类型对流域水化学的贡献率, 以 SPSS 统计分析软件对研究区水化学离子进行主成分分析和因子分析^[20,30]。首先, 对主要的水化学离子组分进行主成分分析, 采用 Varimax 最大正交旋转法, 使具有较大因子负载的变量个数减到最低限度^[20], 所得因子载荷见表 2。其中, 因子 1 主要与 HCO_3^- 、 Cl^- 密切相关, 可

表征碳酸盐类来源；因子 2 中 Si 的荷载最高（0.923），可表征硅酸盐类来源^[19]；因子 3 主要与 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 相关，可表征蒸发盐矿物（ CaSO_4 ）来源^[19,31]。因此，因子 1~3 依次代表了碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发盐岩 3 种主要岩性来源^[20]。

表 2 九曲溪水化学主成分分析的因子载荷

Table 2 Component loadings of principal components Jiuquxi hydrochemistry

| 变量 Variate | 因子1 Factor 1 | 因子2 Factor 2 | 因子3 Factor 3 | 公共性方差 Publicity of variance |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| Ca^{2+} | 0.386 | 0.448 | 0.774 | 0.912 |
| K^{+} | 0.084 | 0.388 | 0.902 | 0.958 |
| Mg^{2+} | 0.312 | 0.776 | 0.423 | 0.847 |
| Na^{+} | 0.104 | 0.854 | 0.372 | 0.876 |
| Si | -0.191 | 0.923 | 0.126 | 0.854 |
| HCO_3^{-} | 0.852 | 0.407 | 0.100 | 0.897 |
| Cl^{-} | 0.901 | -0.144 | 0.242 | 0.883 |
| NO_3^{-} | 0.307 | 0.584 | 0.609 | 0.764 |
| SO_4^{2-} | 0.380 | 0.574 | 0.729 | 0.963 |

基于主成分的因子载荷结果（表 2），将每个变量（主要离子）因子（分别对应因子 1、2 和 3）载荷的平方除以其对应公共性方差，得到三种主要岩性（因子 1、2 和 3 对应的岩性类型）对各离子的相对方差贡献率^[20]，各离子的相对方差贡献率与其水体浓度乘积的总和除以 TDS 即为 3 种主要岩性的对应贡献率^[13,32]（表 3）。

表 3 九曲溪与其他流域水化学物质来源的比较

Table 3 Comparison on hydrochemistry of Jiuquxi River and rivers at other basins (单位：%)

| 来源 Source | 碳酸岩 Carbonate | 硅酸盐 Silicate | 蒸发岩 Evaporite | 大气 CO_2 Atmospheric CO_2 | 其他因素 Other factors |
|---|------------------|-----------------|------------------|---|-----------------------|
| 九曲溪 Jiuquxi | 32.07 | 26.75 | 14.85 | 22.76 | 3.58 |
| 赣南 Gannan ^[20] | 42.80 | 6.60 | 29.20 | 21.40 | 0.00 |
| 韩江 Hanjiang ^[10] | 27.70 | 10.50 | 33.40 | 20.20 | 8.20 |
| 长江 Yangtze River ^[32] | 46.90 | 12.90 | 13.10 | 19.60 | 2.65 |
| 世界 Rivers of the World ^[32] | 35.00 | 15.00 | 11.00 | 37.00 | 2.00 |

整体而言，研究区碳酸岩和硅酸盐岩矿物风化作用占主导地位，两者贡献率合计为 58.82%，与三角图和端元图的岩性分析结果相符。其中，碳酸岩风化的贡献最大（32.07%），这与湿热地区碳酸盐类矿物风化较硅酸盐类的研究相符^[33]，但数值仍低于长江流域（碳酸盐岩作用更强）以及世界平均值^[32]。研究区硅酸盐岩风化贡献率为 26.75%，明显高于地理位置相近、岩性相似的赣南流域（硅酸盐岩风化贡献率仅 6.60%）^[20]。原因可能有：一方面，武夷山脉在中生代发生过强烈的地壳运动，导致大量的花岗岩入侵，使得研究区硅酸盐岩矿物含量较多，整体的风化贡献相对更高；另一方面，研究区森林覆盖率高 98.02%^[34]，且该地区常绿阔叶林生态系统林内雨和树干流的年均 pH 值约为 5.5，明显低于林外雨的 pH 值（5.8）^[18]，酸化环境进一步促进了硅酸盐岩的风化作用^[35]。由于硅酸盐岩风化是大气 CO_2 的净碳汇，因此，武夷山国家公园区域内贡献较大的硅酸盐岩风化有利于提升其碳汇功能。此外，蒸发岩风化贡献率为 14.85%，略高于世界平均值，并远低于韩江（拥有大量石膏易导致蒸发盐溶解贡献率增加）^[10]。

从碳汇作用可知，碳酸岩矿物风化产生的 HCO_3^{-} 有一半为自身所含碳酸根提供，另一半由大气 CO_2 参与形成；而硅酸盐岩风化产生的 HCO_3^{-} 均来源于大气 CO_2 ；蒸发盐类风化过程中基本不消耗 CO_2 ^[10,20]。因此，结合表 2 中 HCO_3^{-} 的方差推算^[20,31] 和水化学离子浓度可以估算出大气 CO_2 对研究区水化学物质来源贡献率为 22.76%，低于世界河流的平均值^[32]，与赣南^[20]、韩江^[10] 和长江^[32] 相近。此外，引入氯离子参考值 $\text{Cl}^{-}_{\text{ref}}[\text{Cl}^{-}_{\text{ref}} = F \times \text{Cl}^{-}_{\text{rw}}]$ ，其中 $\text{Cl}^{-}_{\text{rw}}$ 为大气降水 Cl^{-} 浓度（ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），F 表示流域水分蒸发蒸腾损失量， $F = P / (P - E)$ ，P 表示流域的年均降水量（mm），E 表示流域年均蒸发量（mm）] 估算大气降水对河水溶质的贡献^[32,36]。参考南平地区雨水 Cl^{-} 浓度 $5.44 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[23]，年平均降雨量和年平均蒸发量分别为 1960 mm 和 1000 mm^[13]，得出研究区 $F = 2.04$ ， $\text{Cl}^{-}_{\text{ref}} = 11.10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此基础上，结合运用海盐校正的方法^[32,36] 换算研究区不同水化学离子浓度，得出研究区大气降水对水化学物质贡献率为 2.45%，略低于世界河流的平均值（3.00%）^[24]。同时，假设其他因素（除了岩性和大气 CO_2 来源之外）主要包括了大气降水（2.45%）和人为活动，可以推算出人为活动对研究区水化学物质贡献约为 1.13%。

综上所述，岩性分布、地壳活动和森林覆盖是决定岩性贡献大小的主要因素，而气候条件（气

温、降水等)和人为活动也在一定程度影响着其化学风化速率的大小。

3 讨论与结论

(1) 研究区水化学主要离子总量范围为 15.00~41.00 mg·L⁻¹, 水化学类型为 HCO₃⁻-Ca²⁺+Na⁺型。主要离子含量变异的时间分布规律为: 枯水期最高, 平水期次之, 丰水期最低, 主要受降雨量的影响; 空间分布整体表现为: 下游>中游>上游, 与不同河段的地形地貌及人为活动强度有关。

(2) 吉布斯模型显示研究区水化学的作用机制以岩石风化作用为主, 并且受一定程度的大气降水和人为作用影响。其中, 岩石风化对上游河段的水化学组成影响小于中下游; 大气降水对丰水期的水化学组成影响大于其他水文期。

(3) 三角图和端元图得出, 研究区水化学岩性控制整体以碳酸岩最占优势, 硅酸岩次之, 蒸发岩最少。其中, 硅酸盐和蒸发盐的控制作用在丰水期更突出, 碳酸盐的控制作用则在枯水期更具优势; 硅酸岩矿物风化对上游河段作用要小于中下游。

(4) 主成分分析结果表明, 研究区碳酸岩和硅酸岩矿物风化作用占主导地位, 两者贡献率合计为 58.82%, 蒸发岩占比 14.85%; 同时, 碳汇角度分析得出大气 CO₂ 对九曲溪水化学物质来源贡献率可达 22.76%; 此外, 大气降水和人为活动影响分别为 2.45% 和 1.13%。

参考文献:

- [1] 李荐华, 郑芳文, 吴超, 等. 长江中下游典型硅酸盐岩流域自然风化与人类活动影响下的水化学特征: 以抚河流域为例 [J]. 地球与环境, 2021 (4): 347-357.
LI J H, ZHENG F W, WU C, et al. Hydrochemical characteristics of river in a representative silicate rock region under natural weathering and anthropogenic activities—A case study of the Fuhe river in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Earth and Environment*, 2021 (4): 347-357. (in Chinese)
- [2] RAO W, ZHENG F, TAN H, et al. Major ion chemistry of a representative river in South-central China: Runoff effects and controlling mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120755.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] HAGEDORN B, CARTWRIGHT I. Climatic and lithologic controls on the temporal and spatial variability of CO₂ consumption via chemical weathering: An example from the Australian Victorian Alps [J]. *Chemical Geology*, 2009, 260 (3/4): 234-253.
- [6] 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 (2): 446-456.
WANG Y P, WANG L, XU C X, et al. Hydro-geochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2010 (2): 446-456. (in Chinese)
- [7] 张旺, 王殿武, 雷坤, 等. 黄河中下游丰水期水化学特征及影响因素 [J]. 水土保持研究, 2020 (1): 380-386, 393.
ZHANG W, WANG D W, LEI K, et al. Hydrochemical characteristics and impact factors in the middle and lower reaches of the Yellow River in the wet season [J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2020 (1): 380-386, 393. (in Chinese)
- [8] 孙海龙, 刘再华, 杨睿, 等. 珠江流域水化学组成的时空变化特征及对岩石风化碳汇估算的意义 [J]. 地球与环境, 2017 (1): 57-65.
SUN H L, LIU Z H, YANG R, et al. Spatial and seasonal variations of hydrochemistry of the peral river and implications for estimating the rock weathering-related carbon sink [J]. *Earth and Environment*, 2017 (1): 57-65. (in Chinese)
- [9] 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 (7): 764-775.
LI T T, JI H B, JIANG Y B, et al. Hydro-geochemistry and the sources of DIC in the upriver tributaries of the Ganjiang River [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007 (7): 764-775. (in Chinese)
- [10] 丁健, 周永章, 高全洲, 等. 广东韩江流域化学风化作用及大气 CO₂ 消耗的分析 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2013 (3): 117-127.
DING J, ZHOU Y Z, GAO Q Z, et al. Chemical weathering processes and atmospheric CO₂ consumption in the Hanjiang River Basin, Guangdong Province [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2013 (3): 117-127. (in Chinese)
- [11] 胡春华, 周文斌, 夏思奇. 鄱阳湖流域水化学主离子特征及其来源分析 [J]. 环境化学, 2011 (9): 1620-1626.
HU C H, ZHOU W B, XIA S Q. Characteristics of major ions and the influence factors in Poyang Lake catchment [J]. *Environmental Chemistry*, 2011 (9): 1620-1626. (in Chinese)
- [12] 蒙海花, 王腊春. 喀斯特流域水体中离子时空变化特征 [J]. 水资源保护, 2007 (5): 1-5, 10.
MENG H H, WANG L C. Spatial-temporal characteristics of the ions in Karst Basin [J]. *Water Resources Protection*, 2007 (5): 1-5, 10. (in Chinese)
- [13] 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 (1): 23-27.
YE H M, YUAN X Y, GE M X, et al. Water chemistry characteristics and controlling factors in the northern rivers in the Taihu Basin [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010 (1): 23-27. (in Chinese)
- [14] 舒旺, 王鹏, 肖汉玉, 等. 鄱阳湖流域乐安河水化学特征及影响因素 [J]. 长江流域资源与环境, 2019 (3): 681-690.
SHU W, WANG P, XIAO H Y, et al. Hydrochemical characteristics and influencing factors in the le'an river, Poyang Lake Basin [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2019 (3): 681-690. (in Chinese)
- [15] 王之豪. 福建省武夷新区地下水化学特征与成因分析[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
WANG Z H. Chemical characteristics and genesis analysis of

- groundwater in Wuyi new area of Fujian Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019. (in Chinese)
- [16] 赵青, 刘爽, 陈燕菲, 等. 武夷山不同林龄甜槠林土壤呼吸特征及影响因素[J]. 生态学报, 2021, 41 (6): 2326–2338.
- ZHAO Q, LIU S, CHEN Y F, et al. Soil respiration characteristics and influencing factors of *Castanopsis eyrei* forest in different forest ages in Wuyi Mountain [J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2021, 41 (6): 2326–2338. (in Chinese)
- [17] 林森, 胡喜生, 吴承祯, 等. 武夷山国家公园植被覆盖演变的时空特征[J]. 森林与环境学报, 2020 (4): 347–355.
- LIN S, HU X S, WU C Z, et al. Temporal-spatial features of vegetation cover in Mount Wuyi National Park [J]. *Journal of Forest and Environment*, 2020 (4): 347–355. (in Chinese)
- [18] 葛晓敏, 卢晓强, 陈水飞, 等. 武夷山常绿阔叶林生态系统降水分配与离子输入特征[J]. 生态环境学报, 2020 (2): 250–259.
- GE X M, LU X Q, CHEN S F, et al. Reallocation and chemical characteristics of atmospheric precipitation in A mid-subtropical evergreen broad-leaved forest in Wuyi mountains, Fujian Province, China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020 (2): 250–259. (in Chinese)
- [19] 廖程, 施泽明, 王德伟, 等. 四川安宁河流域水化学特征及物源探讨[J]. 地球与环境, 2020 (6): 680–688.
- LIAO C, SHI Z M, WANG D W, et al. Water chemical characteristics and the substance provenance in Anning River Basin of Sichuan Province [J]. *Earth and Environment*, 2020 (6): 680–688. (in Chinese)
- [20] 孙媛媛, 季宏兵, 罗建美, 等. 赣南小流域的水文地球化学特征和主要风化过程[J]. 环境化学, 2006 (5): 550–557.
- SUN Y Y, JI H B, LUO J M, et al. Hydro-geochemistry and chemical weathering processes of small watersheds in the southern Jiangxi Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2006 (5): 550–557. (in Chinese)
- [21] 张涛, 王明国, 张智印, 等. 然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2020 (9): 4003–4010.
- ZHANG T, WANG M G, ZHANG Z Y, et al. Hydrochemical characteristics and possible controls of the surface water in ranwu lake basin [J]. *Environmental Science*, 2020 (9): 4003–4010. (in Chinese)
- [22] 韩知明, 贾克力, 孙标, 等. 呼伦湖流域地表水与地下水离子组成特征及来源分析[J]. 生态环境学报, 2018 (4): 744–751.
- HAN Z M, JIA K L, SUN B, et al. Component characteristics and sources of ions in surface water and groundwater of Hulun Lake Basin [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018 (4): 744–751. (in Chinese)
- [23] 任丽红, 陈建华, 白志鹏, 等. 海南五指山和福建武夷山降水离子组成及来源[J]. 环境科学研究, 2012 (4): 404–410.
- REN L H, CHEN J H, BAI Z P, et al. Ionic composition and source analysis of precipitation at Wuzhi Mountain in Hainan Province and Wuyi Mountain in Fujian Province [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012 (4): 404–410. (in Chinese)
- [24] 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.
- [25] 罗寿泰, 黄祖亚. 闽江流域水资源质量时空变化的系统分析及应用研究[J]. 水利科技, 2015 (2): 1–6.
- LUO S T, HUANG Z Y. Systematic analysis and applied study on spatio-temporal changes of water resources quality in Minjiang River basin [J]. *Hydraulic Science and Technology*, 2015 (2): 1–6. (in Chinese)
- [26] 解晨骥, 高全洲, 陶贞. 流域化学风化与河流化学研究综述与展望[J]. 热带地理, 2012 (4): 331–337, 356.
- XIE C J, GAO Q Z, TAO Z. Review and perspectives of the study on chemical weathering and hydrochemistry in river basin [J]. *Tropical Geography*, 2012 (4): 331–337, 356. (in Chinese)
- [27] 左禹政. 贵州省都柳江流域水化学特征分析及影响研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- ZUO Y Z. Analysis and influence of hydrochemical characteristics in Duliu River basin of Guizhou Province[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017. (in Chinese)
- [28] AMIOTTE SUCHET P, PROBST J L. A global model for present-day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO₂) [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 1995, 47 (1/2): 273–280.
- [29] 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.
- [30] LI S, ZHANG Q. Response of dissolved trace metals to land use/land cover and their source apportionment using a receptor model in a subtropic river, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190 (1/2/3): 205–213.
- [31] 安艳玲, 吕婕梅, 罗进, 等. 赤水河流域岩石化学风化及其对大气 CO₂ 的消耗[J]. 地球科学进展, 2018, 33 (2): 179–188.
- AN Y L, LÜ J M, LUO J, et al. Chemical weathering and CO₂ consumption of Chishuihe River basin, Guizhou Province [J]. *Advances in Earth Science*, 2018, 33 (2): 179–188. (in Chinese)
- [32] 李晶莹. 中国主要流域盆地的风化剥蚀作用与大气 CO₂ 的消耗及其影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2003.
- LI J Y. A study on the chemical weathering, mechanical denudation correlative with river water and sediment geochemistry and CO₂ consumption budget and controlling factors in the major drainage basins of China[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2003. (in Chinese)
- [33] SUCHET P A, PROBST J L. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107 (3/4): 205–210.
- [34] 李丽纯, 周广胜. 武夷山国家公园森林植被对景区活动的响应[J]. 生态学报, 2020, 40 (20): 7267–7276.
- LI L C, ZHOU G S. Response of forest vegetation to scenic activities in Wuyishan National Park [J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2020, 40 (20): 7267–7276. (in Chinese)
- [35] SONG Z L, ZHAO S L, ZHANG Y Z, et al. Plant impact on CO₂ consumption by silicate weathering: The role of bamboo [J]. *The Botanical Review*, 2011, 77 (3): 208–213.
- [36] GROSBOIS C, NÉGREL P, FOUILLAC G C. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire River basin: Natural and anthropogenic inputs [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2001, 7 (2): 81–105.