中国科学: 地球科学 2012 年 第 42 卷 第 11 期: 1742 ~ 1753
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

祁连山七一冰川流域微量元素的日变化及采样后未过滤的影响

李向应*, 秦大河, 井哲帆, 李月芳, 王宁练

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000
* E-mail: lixiangying@lzb.ac.cn

收稿日期: 2012-02-03; 接受日期: 2012-08-16
国家自然科学基金重点项目(批准号: 41030527)、中国科学院百人计划项目(编号: 0827611002)、中国科学院西部之光西部博士项目、中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室开放基金(编号: SKLCS09-04)和自主课题项目(编号: SKLCS-ZZ-2012-02-01)、中国博士后科学基金(批准号: 20110490062)、国家自然科学基金面上项目(批准号: 40871036, 40930526, 40771046)和中国科学院寒区旱区环境与工程研究所青年人才基金资助

摘要 分析了七一冰川流域河水中微量元素的日变化特征和水文控制作用以及采样后的未过滤对微量元素浓度的影响. 结果表明, 主要可溶性离子以及元素 Li, Sr 和 Ba 主要以单价或二价离子形态传输且其浓度在日时间尺度上与冰川径流量呈反相关关系, 反映了这些元素的水文控制作用且说明其可作为冰下水文调查的指示器. 其他元素(如 Fe, Al 和 Cr)的浓度与冰川径流量无相关关系, 反映了这些元素的物理化学控制作用. 样品采集后的立即过滤对元素 Sr 和 Ba 浓度的影响不明显, 但对其他元素(如 Fe, Al, V, Ti 和 Co)的影响显著, 说明这些元素在溶液中主要以颗粒相传输且其浓度与颗粒物的数量密切相关, 而且因矿物的进一步溶解在冰川水文水化学研究中对采集的河水样品进行立即过滤是极其必要的.

关键词
微量元素
立即过滤
河水
七一冰川
祁连山

青藏高原的冰川融水是影响区域水资源和食物安全的一些河流的主要补给源[1]. 融水化学有助于了解冰冻圈对过去和现在的化学剥蚀、生物地球化学循环[2~4]以及生态系统的影响[5~7]. 前人对冰川流域的微量元素已进行了一些研究. 在瑞士的 Haut Glacier d'Arolla 流域, 一些元素(如 Ba, Be 和 Cd)以单价或二价阳离子形态存在且这些离子会与悬移质的表面发生相互作用. 一些元素(如 Fe, Al 和 Mn)主要以胶体形态传输且这些胶体通过共沉淀反应可以去除溶液中的其他元素[8,9]. 元素的数量和传输模式会影响其在流域下游的生物利用度, 而且其浓度受氧化物/氢氧化物沉淀反应和悬移质表面发生的吸附-解吸附反应影响[8]. 微量元素在溶质来源和汇流研究中具有较大潜力, 而且其在河水中的富集对下游的水环境具有重要的指示作用[8,10~12]. 微量元素浓度和径流量的关系反映了物理化学控制作用, 包括吸附、过饱和、铁和铝的氧化物/氢氧化物沉淀以及其他成分的共沉淀[9,10,12]. 在南极的 Wright Valley 流域, 一些元素(如 Mn, Fe 和 Ni)的浓度低于其在世界河水中的相应浓度, 而且金属与颗粒相的吸收和交换沿着河流可充当溶解元素载量的"缓冲器"[13]. 在格陵兰的 Kuannersuit Kuussuat 流域, Fe 和 Al 与 Mg^{2+}浓度存在显著的相关关系, 样品通过 0.7 μm 孔径的滤膜过滤没有产生明显的浓度影响[14]. 在格陵兰冰盖下方, 融

英文引用格式: Li X Y, Qin D H, Jing Z F, et al. Diurnal hydrological controls and non-filtration effects on minor and trace elements in stream water draining the Qiyi Glacier, Qilian Mountains. Science China: Earth Sciences, 2012, doi: 10.1007/s11430-012-4480-6

水与冰前沉积物的作用增加了铁 Fe 的载量, 基岩中 Fe 的载量低于其地壳载量. Fe 可以用来估算进入极地沿海海水中的全球 Fe 通量, 冰川融水中的 Fe 向周围极地水的输入在径流量最大的格陵兰周围是最大的. 此外, 发生在冰下表碛残骸和悬移质上的生物地球化学风化过程可能类似于其他冰川流域[15].

然而, 我国冰川流域的微量元素研究尚属空白, 尽管一些元素作为具有生物抑制作用的营养或有毒金属在下游淡水和沿海海水系统中扮演着重要角色[16,17], 而且其作为下游人为污染河流的水质评估亦作用显著[12,18,19]. 另外, 由于野外条件、实验要求和人为因素等影响, 已有研究中的河水样品在采集后没有进行立即过滤[20~30], 这会因为悬移质大小的分布、悬移质的载量、冰川侵蚀的物理过程和矿物表面特征、悬移质的沉积和再作用以及质子可用性的变化而影响河水的水化学特征[31]. 本研究试图揭示祁连山七一冰川流域微量元素在一个日周期内的变化特征及其水文控制作用以及采样后的未过滤对微量元素载量的影响.

1　研究区

七一冰川(39.23°N, 97.76°E)位于祁连山北坡、属典型山谷冰川(图 1), 海拔介于 4300~5100 m, 长度 3.8 km、面积 2.87 km^2[32]. 对这条冰川的调查始于 1958 年, 而且在 1975~1978, 1985~1988 和 2002~2003 年开展了深入研究, 包括物质平衡、成冰作用、冰川运动、冰川厚度和水文气象[33]. 2001~2003 年的年物质平衡为–563 mm[33], 零平衡线海拔在 1958~2008 年呈上升趋势(上升了 230 m)且在 2006 年到达 5131 m[34]. 流域的气候主要受西风环流控制且亚洲季风也会产生影响. 降水主要出现在夏季, 最大降水带位于 4500~4700 m 且 2006~2008 年的年降水量为 485 mm. 非冰川区气温的年平均垂直递减率为 0.6℃(100 m)$^{-1}$, 夏季较大、冬季较小[34]. 野外调查发现, 冰川的侧部和末端有表碛覆盖. 流域的基岩主要由白云母片岩、角闪石片岩、石英岩、硅酸岩、闪岩、大理石和含铁的硫化物矿物组成[35]. 矿物组成测试发现, 这些矿物中含有大量的能起地球化学反应的石英、伊利石和斜长岩, 少量的钾长石、高岭石、白云石、绿泥石和方解石以及微量的蒙脱石、赤铁矿、菱铁矿和石膏(表 1).

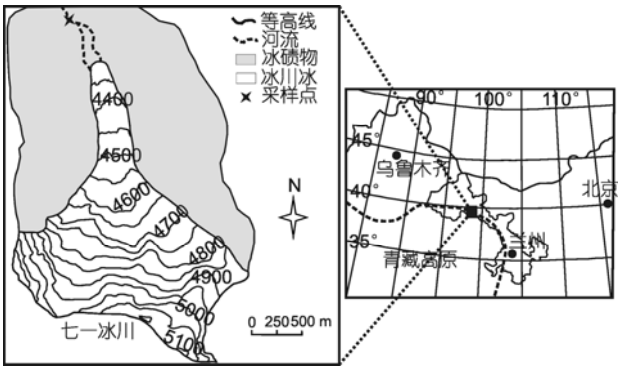


图 1　七一冰川和采样点的位置

2　采样和方法

2010 年 8 月 18~19 日, 在距冰川末端大约 500 m 的位置以每两小时一个样品的频率对河水进行了采集. 样品采集后, 应用 Nalgene 便携式手动真空泵和聚砜过滤器以及 0.45 μm 孔径的硝酸纤维素膜对样品进行了立即过滤. 将过滤后的样品分为两份并装于预处理过的且含有极少量空气的 LDPE 瓶中. 装于经酸洗处理的采样瓶中的样品用于微量元素分析, 装于未经酸洗处理的采样瓶中的样品用于 pH 值、电导率、主要可溶性离子和稳定同位素分析. 为了对比分析并量化样品采集后的未过滤对水化学的影响, 一份样品在采集后不进行过滤而直接装于硝酸酸洗的采样瓶中. 所有样品在野外保存于阴凉的条件下, 随后运至中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室 4℃的恒温室中保存直至测试分析. 此外, 在冰川末端对沉积物样品进行了采集并装于聚乙烯塑料袋中, 随后运至中国科学院兰州油气中心进行矿物组成的测定(表 1).

应用 PHSJ-3F 型 pH 计和 DDSJ-308A 型电导率仪分别对样品的 pH 值和电导率进行测定, 测试精度为±1%. 应用美国的液态水稳定同位素分析仪(DLT 100)对样品的 δ^{18}O 和 δD 进行测定, 比率精度分别为±0.2‰和±0.6‰. 应用 Dionex-600 型和 Dionex-2500 型离子色谱仪分别对主要可溶性阴阳离子进行测定, 测试精度为±1%. 应用离子的电荷平衡确定 HCO_3^-. 利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-SFMS)对样品的微量元素进行测定. 测试前, 先用超纯硝酸对样品进行酸化并使得样品中硝酸的浓度为 1%, 之后将酸化的样品置于室温下且一周以后进行测试. 通过向样

表 1　冰川沉积物的矿物组成(%)[a)]

样品编号	蒙脱石	伊利石	石膏	高岭石	绿泥石	石英	钾长石	斜长岩	方解石	白云石	菱铁矿	赤铁矿	黄铁矿
QL-S1	n.d.	10.2	n.d.	3.3	1.2	57.0	10.7	14.6	0.7	1.8	0.5	n.d.	n.d.
QL-S2	0.8	18.3	n.d.	2.5	1.1	48.7	6.1	17.2	2.4	2.7	0.2	n.d.	n.d.
QL-S3	1.3	18.3	n.d.	5.0	2.4	52.5	3.3	15.7	0.6	0.6	0.3	n.d.	n.d.
QL-S4	1.2	19.9	n.d.	3.8	1.4	54.6	6.7	10.5	1.1	0.5	0.3	n.d.	n.d.
QL-S5	1.0	17.7	0.1	2.3	1.3	48.2	10.6	16.9	0.5	1.1	0.3	n.d.	n.d.
QL-S6	1.1	13.7	n.d.	3.5	1.6	49.5	5.6	11.1	1.5	11.1	0.4	0.9	n.d.
QL-S7	0.8	10.9	n.d.	3.1	1.8	54.0	10.0	17.0	1.1	0.9	0.4	n.d.	n.d.
QL-S8	n.d.	14.5	n.d.	4.3	1.8	52.8	7.8	11.9	2.1	3.8	0.2	0.8	n.d.
平均		15.4		3.5	1.6	52.2	7.6	14.4	1.3	2.8	0.3		

a) “n.d.”表示没有检出

品中添加内标“铟”来补偿仪器的灵敏度飘移. 检测限是通过连续测量浓度为 1%的硝酸空白溶液 10 次, 然后计算 10 次测量结果的标准偏差, 3 倍标准偏差对应的浓度值即为检测限. 测试精度是通过四次重复测试一个样品中的元素浓度并计算相对标准偏差来表示, 应用加拿大国家研究委员会的标准参考物质 SLRS-4(河水中痕量元素参考物质)来评估测试方法的准确度, 具体测试精度和准确度见表 2. 应用 D/Max-3B 型 X-射线衍射仪对沉积物的矿物组成进行测定, 测试条件为 Cu 靶、步进连续扫描、4° min^{-1} 的扫描速率、4×10^4 V 的管电压和 25 mA 的管电流. 采样点的河水水位通过水尺测量, 径流量资料通过宋高举等[36]建立的水位和径流量的经验关系进行估算.

应用 CANOCO 4.5 软件[37]对河水化学进行主成分分析(PCA), 确定每种成分在日时间尺度上是否受冰川径流量控制. PCA 以相关矩阵的 PCA 来表示且这个矩阵被每种成分(成分浓度、pH, EC 和径流量)中心化和标准化. 应用 PHREEQCi 模型和 MINTEQ 数据库[38]对立即过滤的河水进行物种计算. 由于化学成分的形成影响吸附-解吸附反应的亲和性, 这个软件在无机成分之间可以对微量元素进行区分, 而且这些无机成分在日时间尺度上可以指示不同成分的地球化学迁移率. 此外, 对溶液中矿物的饱和指数(SI)也进行了计算, 这里的过饱和表示为了维持化学平衡矿物可能发生沉淀, 而且未饱和表示为了维持化学平衡矿物会在水文系统中继续溶解[38,39].

3　结果

3.1　径流量和同位素组成

图 2 为径流量、同位素组成、pH 值和电导率在一个晴朗的日周期内的变化, 在此之前有少许的降水事件发生. 可以看出, 径流量在 11:00~19:00 呈增加趋势、随后快速减小(图 2(a)). δ^{18}O 和 δD 从 11:00~13:00 到 23:00 呈增加趋势, 随后分别呈现减小和波动变化趋势且表现出了两个明显的转折点(13:00

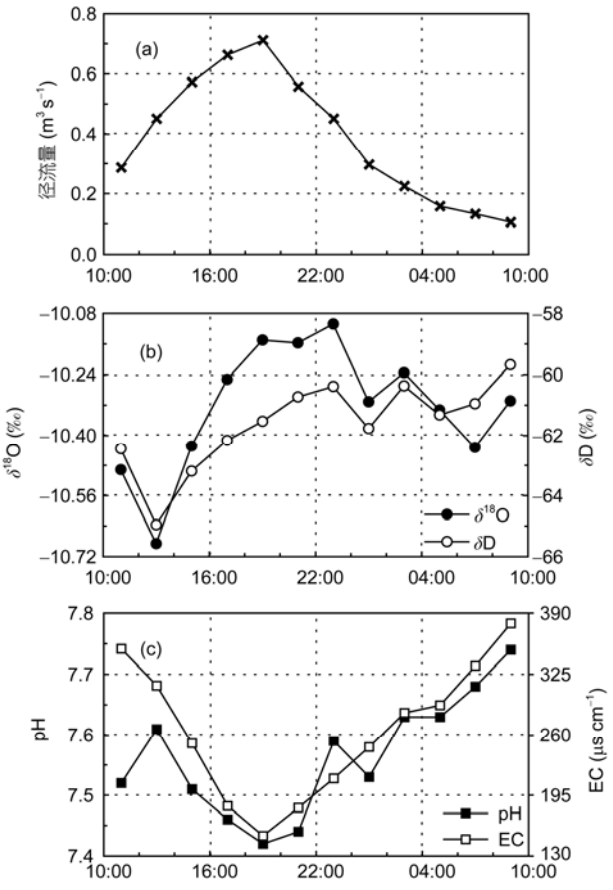


图 2　径流量(a)和立即过滤河水中 δ^{18}O 和 δD(b)以及 pH 值和 EC(c)的日变化

表 2　不同水体中的微量元素浓度、pH 值、电导率和同位素组成

	七一冰川											Haut Glacier d'Arolla [b]	世界河水 [c]
	冰川冰 [a]	冰上水 [a]	冰川河水				空白值	准确度		精度(%)	检测限	冰川河水	
	中值	中值	最大值	最小值	中值	标准偏差		测量值	标准值			中值	中值
$\delta^{18}O$			−10.02	−10.74	−10.32	0.2							
δD			−58.10	−64.06	−60.82	1.6							
pH		8.05	7.74	7.42	7.56	0.1						8.2	
EC		34	379	152	268	73							
Ca^{2+}	7984	6760	45464	17895	31024	9378						360	18000
Mg^{2+}	2070	625	11773	4467	8173	2415						35	4100
Na^{+}	552	645	2732	1680	2328	364						16	6100
K^{+}	146	95	818	347	568	142						10	2300
Cl^{-}	812	990	2159	868	1278	443						2.2	
NO_3^{-}	292	455	934	370	557	188						59	
SO_4^{2-}	738	1920	41320	12763	25020	10756						130	
HCO_3^{-}	33960	21230	155278	67359	110525	29219						290	
Li			1.441	0.567	0.959	0.260	0.014	0.47±0.01	0.54±0.07	2.5	0.0013	0.11	3
Sr			137.134	51.017	84.735	24.605	0.001	27.7±0.1	26.3±3.2	9.8	0.0003	18	70
Mo			0.286	0.206	0.254	0.021	0.009	0.218±0.004	0.21±0.02	1.4	0.0001		
Sb			0.020	0.015	0.016	0.002	0.002	0.246±0.002	0.23±0.04	3.3	0.0002		
Ba			56.411	16.784	32.100	11.426	0.002	13.1±0.1	12.2±0.6	9.8	0.0003	0.57	20
Al			73.049	3.288	6.145	19.479	0.127	57±1	54±4	3.1	0.0220	34	10
Ti			2.350	0.107	0.211	0.622		1.33±0.04	1.46±0.08	0.4	0.0055	9.4	3
V			0.205	0.011	0.019	0.054	0.001	0.34±0.01	0.32±0.03	3.9	0.0005		
Cr			0.448	0.056	0.094	0.104	0.002	0.32±0.01	0.33±0.02	16.8	0.0017	1.1	0.7
Mn			4.046	0.508	2.159	1.082	0.006	3.79±0.03	3.37±0.18	0.7	0.0064	8.6	4
Fe			97.816	0.423	4.762	27.475	0.074	101±2	103±5	2.7	0.0360	250	40
Co			0.038	0.005	0.012	0.010	0.001	0.033±0.004	0.033±0.006	6.1	0.0004	0.07	0.1
Ni			0.222	0.083	0.098	0.041	0.010	0.76±0.04	0.67±0.08	6.8	0.0017	0.65	0.3
Cu			0.761	0.286	0.479	0.161	0.011	1.95±0.07	1.81±0.08	1.1	0.0015	0.23	0.3

a) 武小波等[30]. 冰川冰和冰上融水采样点分别介于 4350~4872 和 4337~4502 m. b) Mitchell 和 Brown[9]. 1999 年 7 月 14~15 日 10:00~10:00 h 的冰川河水样品. c) Langmuir[40] 和 Reimann 等[41]. 微量元素浓度单位: μg L^{-1}

点和 23:00 点)(图 2(b)). pH 值和电导率从 11:00~13:00 到 19:00 呈减小趋势、随后逐渐增加(图 2(c)), 而且表现出与径流量的反相关关系(图 3(a)).

3.2　浓度和通量

由表 2 可知, HCO_3^{-}, Ca^{2+}和 SO_4^{2-}是冰川冰、冰上融水和冰川河水中的主要可溶性离子, NO_3^{-}和 K^{+}的含量较少. 冰川河水中的主要元素为 Sr, Ba, Al, Fe 和 Mn 且其浓度介于 2~85 μg L^{-1}, 其他元素的浓度小于 1 μg L^{-1}(表 2). 很明显, 随着稀释的冰上融水和冰川冰融水通过冰下水文系统显著的溶质获取发生了.

由图 4 可知, 立即过滤的河水中的主要可溶性离子和一些元素的浓度变化与径流量呈相反关系, 主要可溶性离子以及 Li, Sr 和 Ba 与径流量的关系最密切(图 4(a)~(g), (j)), Mo 和 Cu 与径流量的关系次之(图 4(h), (s)). PCA 中各成分与径流量的反向箭头证实了这些成分的浓度变化受径流量控制, 而且指示了它们之间显著的负相关关系(图 3(a)). 然而, 其他元素(如 Ni, Al, Ti, V, Cr 和 Fe)的浓度变化与径流量的关系不明显, 而且指示了明显的随机变化(图 4(k)~(n), (p)~(q)). PCA 中各成分与径流量的垂向箭头证实了这些成分的浓度变化与径流量没有相关关系(图 3(a)). 虽然主要可溶性离子和一些元素的浓度与径流量呈现出不同的相关关系, 但立即过滤的河水中的主要可溶性离子和元素的即时溶解通量(mg h^{-1}, 浓度和径流量的乘积并外推到小时通量)随着径流量增加呈

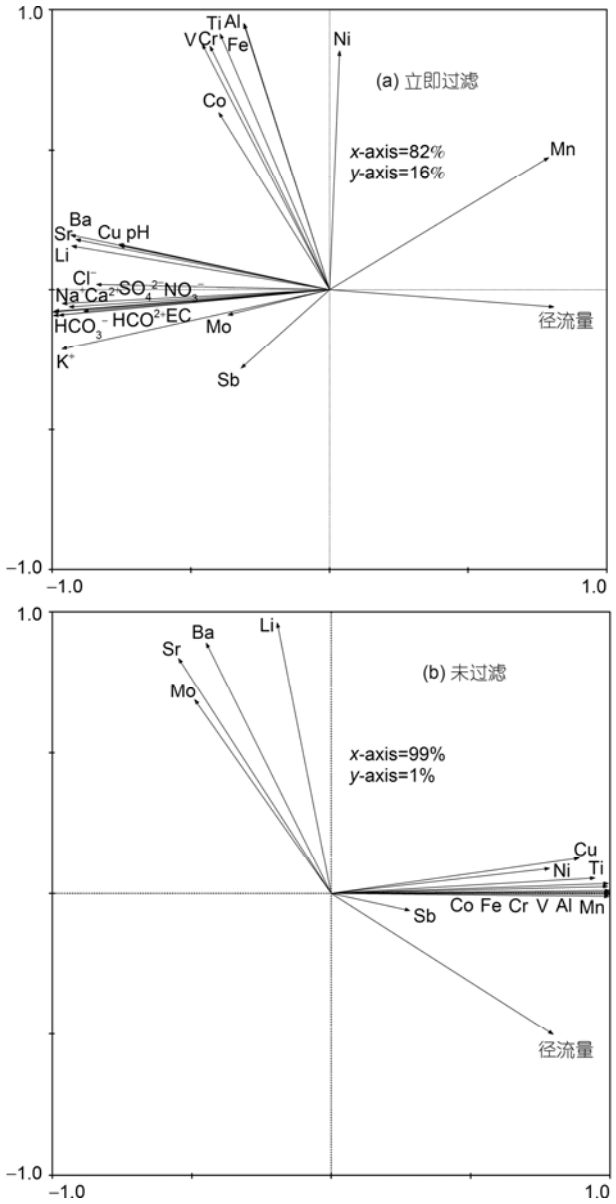


图 3　立即过滤(a)和未过滤(b)河水化学组成的主成分分析(PCA)

同向的箭头表示不同成分之间呈正相关关系, 反向的箭头表示不同成分之间呈负相关关系, 垂向的箭头表示不同成分之间没有相关性. 百分比表示每个坐标轴所占的数据变化的百分比

线性增大趋势(图 5). 因此, 大多数成分的最大即时溶解通量出现在径流量最大的 19: 00 点(图 2(a)).

由图 6 可以看出, 元素 Sr 和 Ba 的浓度在立即过滤和未过滤河水中的浓度差别不大, 而且 Mo 和 Sb 在未过滤河水中的浓度稍高或稍低于其在立即过滤河水中的浓度. 然而, 元素 Li, Cr, Mn, Ni 和 Cu 在未过滤河水中的浓度较高于立即过滤河水中的浓度, 而且 Al, Ti, V, Fe 和 Co 在未过滤河水中的浓度显著高于立即过滤河水中的浓度(图 6). PCA 的分析结果指出, Sb, Cu, Ti, V, Cr, Fe, Al 和 Co 在立即过滤河水中的浓度与径流量呈反相关关系或无相关性, 但是它们在未过滤河水中的浓度与径流量呈正相关关系(图 3(b)), 这说明采样后的未过滤对这些成分载量的影响较大. 具体来说, Fe(2556%), Al(968%), Ti(894%), V(694%)和 Co(515%)在未过滤河水中的平均浓度较立即过滤河水中的平均浓度增加最大, 相应地, Mo(4%), Sr(5%), Sb(9%)和 Ba(10%)的平均浓度增加最小, 而且 Ni(211%), Cr(179%), Mn(174%), Cu(87%)和 Li(19%)的平均浓度增加适中(图 7).

3.3　物种组成和饱和态

立即过滤河水中元素的浓度和通量不能解释这些元素的复杂存在形式(如 $Al(OH)_4^-$, $Fe(OH)_2^+$), 然而这些复杂形式可以影响它们的迁移率以及从七一冰川流域的输出模式. PHREEQCi 模型[38]对河水的物种计算(表 3)指出, 河水中的金属分布以溶解的金属和非金属配合基的复合物以及自由地单价和二价离

表 3　PHREEQCi 模型模拟的立即过滤河水中的物种组成

元素(氧化还原态) [a)]	物种的分布 [b)]
Al	$Al(OH)_4^-$ (79%), $Al(OH)_3$ (20%)
Ba	Ba^{2+}
C	HCO_3^-(93%), H_2CO_3(5%), $CaHCO_3^+$(1%)
Ca	Ca^{2+} (96%), $CaSO_4$ (3%), $CaHCO_3^+$(1%)
Cr(6)	CrO_4^{2-}(93%), $HCrO_4^-$(7%)
Cu(2)	$Cu(OH)_2$ (62%), $CuCO_3$(32%), Cu^{2+} (3%), $CuHCO_3^+$(2%), $CuOH^+$(1%)
Fe(3)	$Fe(OH)_2^+$ (64%), $Fe(OH)_3$ (26%), $Fe(OH)_4^-$ (10%)
K	K^+
Li	Li^+
Mg	Mg^{2+} (96%), $MgSO_4$ (3%), $MgHCO_3^+$(1%)
Mn(2)	Mn^{2+} (95%), $MnSO_4$ (3%), $MnHCO_3^+$(2%)
N(5)	NO_3^-
Na	Na^+
Ni	$NiCO_3$(92%), Ni^{2+}(6%), $NiHCO_3^+$(1%), $Ni(CO_3)_2^{2-}$(1%)
S(6)	SO_4^{2-} (89%), $CaSO_4$ (8%), $MgSO_4$ (3%)
Sb(5)	SbO_3^-
Sr	Sr^{2+}
V(5)	$H_2VO_4^-$(72%), HVO_4^{2-}(28%)

a) 括号中的值表示所有样品物种组成平均的主要氧化还原态(>99%); b) 主要的稳定复合体, 括号中的值表示物种的摩尔数占溶液中元素总摩尔数的百分比. 这里只列出了百分比>1%的物种

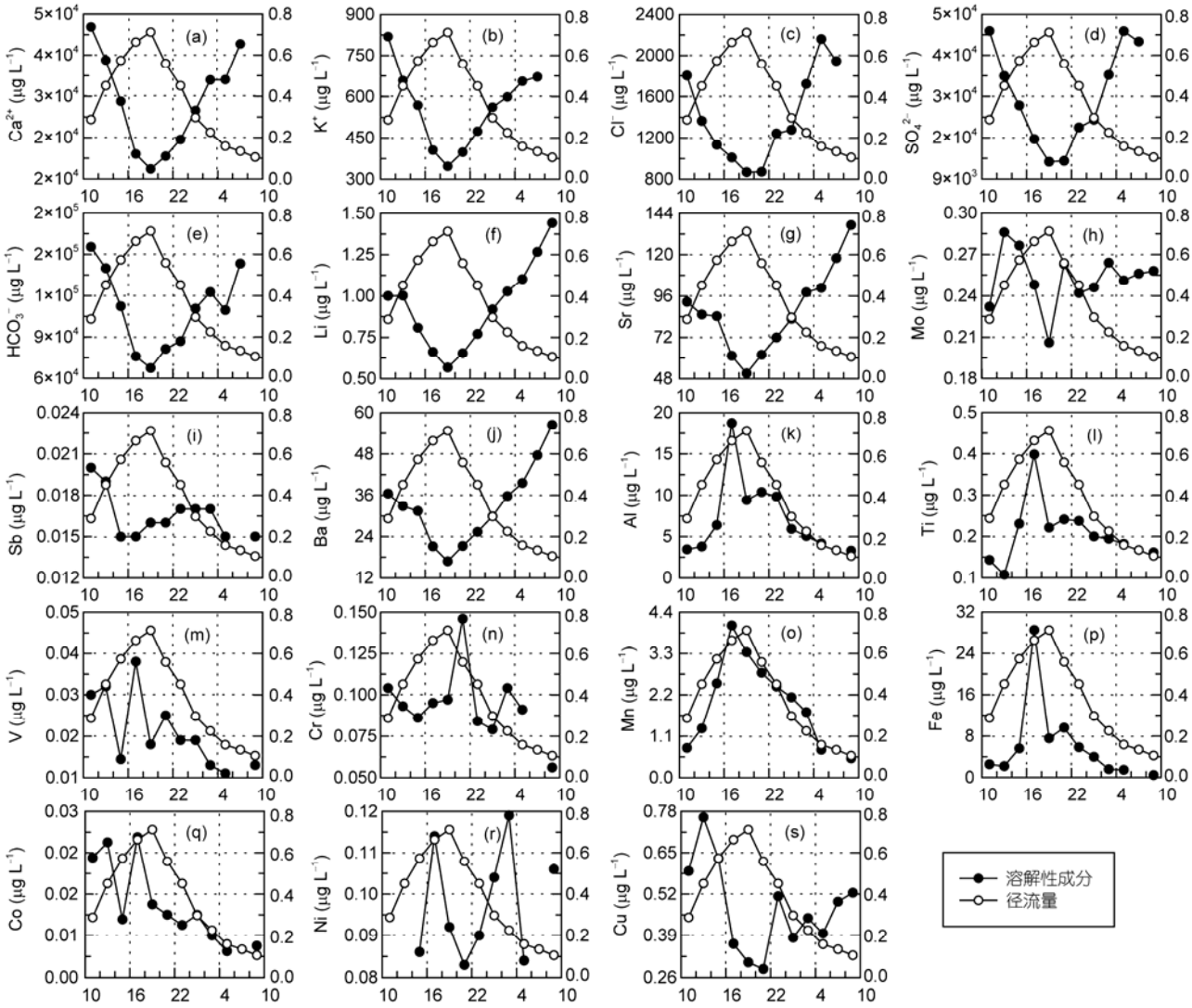


图 4　立即过滤河水中代表性成分的浓度和径流量的日变化

子的混合为特征. 所有溶解的对氧化还原作用敏感的元素(如 Cr, Cu, Fe, Mn, N 和 S)主要(>99%)以氧化态存在(如 Cr(6), Cu(2), Fe(3), Mn(2)). 碱土金属和碱性金属(如 Ca, Mg, Na, K, Li, Sr 和 Ba)主要以不太复杂的单价和二价阳离子形态存在. 其余的大多数元素主要以羟基阴离子(如 $Fe(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$)、含氧阴离子(如 CrO_4^{2-}, $H_2VO_4^-$)或不带电的羟化物(如 $Cu(OH)_2$)形态存在. Ni 主要以碳酸盐复合物存在(如 $NiCO_3$)(表 3). 此外, 饱和指数(SI)的计算指出, 一系列包括水铝石(AlOOH)、勃姆石(AlOOH)、水铝矿($Al(OH)_3$)、水铁矿($Fe(OH)_3$)、赤铁矿(Fe_2O_3)、磁赤铁矿(Fe_2O_3)、针铁矿(FeOOH)、磁铁矿(Fe_3O_4)和纤铁矿(FeOOH)的 Al 和 Fe 的氧化物和羟化物呈饱和状态, 然而包括水锰矿(MnOOH)、方铁锰矿(Mn_2O_3)和软锰矿(MnO_2)以及其他化合物的 Mn 的氧化物和羟化物呈不饱和状态(表 4).

4　讨论

4.1　浓度和通量的日水文控制作用

冰川径流量的日变化(图 2(a))明显反映了冰川表面消融和融水产生的变化以及冰下环境中沉积物夹带的变化[42]. 稳定同位素的日变化可能反映了水体来源的变化(如雪融和冰融水的比率)(图 2(b)), 说明

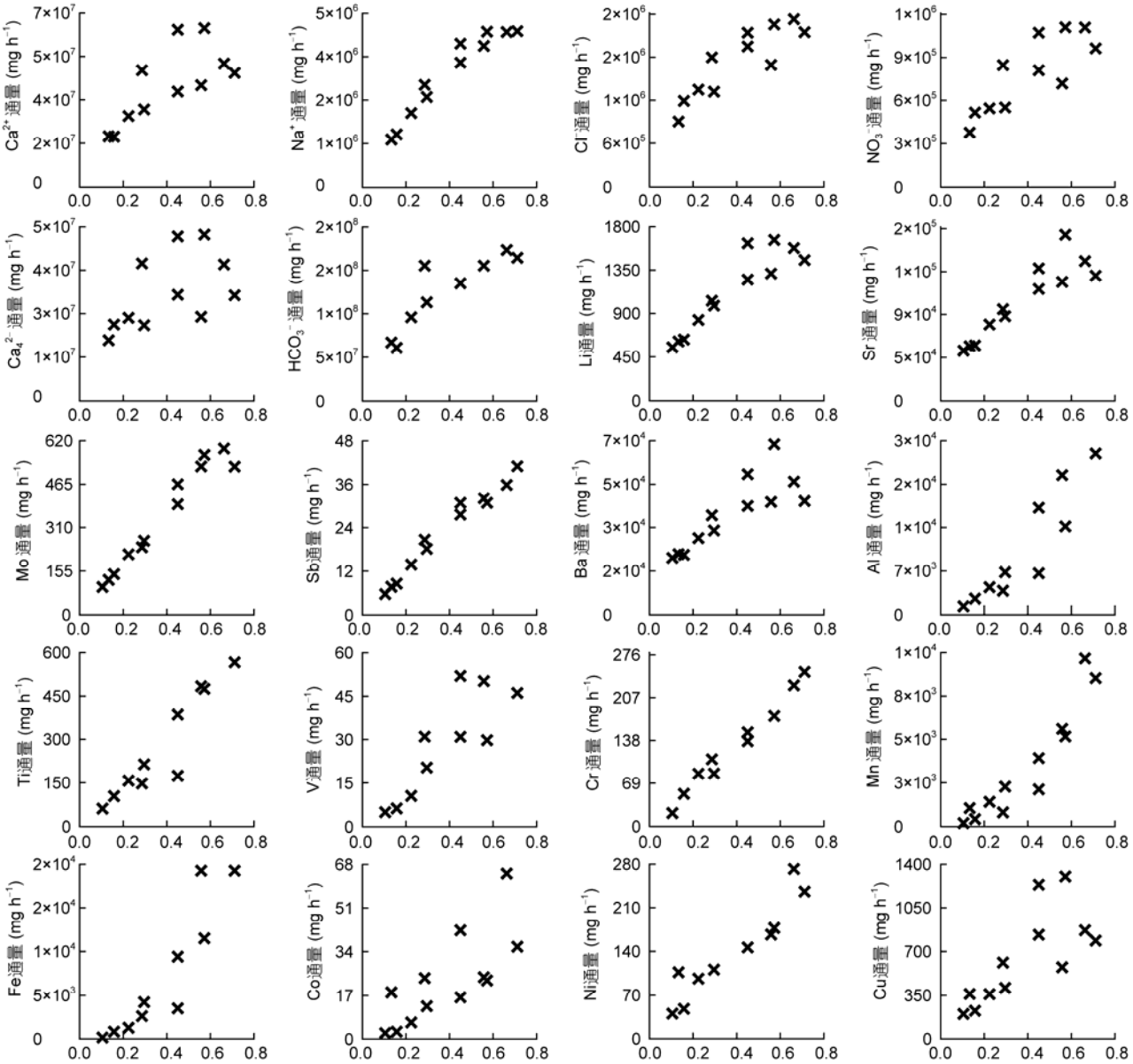


图 5　立即过滤河水中代表性成分的通量与径流量的关系

了稳定氢氧同位素在冰川水文调查中的有效性[31,43]. pH 和 EC 的日变化(图 2(c))反映了径流量和沉积物疏散的变化, 而且 pH 值与物理化学过程密切相关. 冰川冰、冰上融水和冰川河水中 HCO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Sr, Ba, Al, Fe 和 Mn 的主导性(表 2)与七一冰川流域的基岩和矿物密切相关. 冰川输入水和输出水之间主要可溶性离子的富集明显反映了冰下生物地球化学风化过程随着冰面融水流经冰下环境的溶质释放, 这与其他冰川流域一样[44~47]. 元素浓度的对比说明, 七一冰川流域的矿物风化(如碳酸化作用)可能强于 Haut Glacier d'Arolla 和世界河水流域的风化作用, 这可能与年内西风环流和冬季极地气团影响的冷干气候有关, 而且冰川融水补给的高山河流系统中的微量元素大部分来自冰川源头地区(表 2). 因此, 对冰川源头地区微量元素向下游河流系统迁移的时机和幅度应该重视; 然而, 由于稀释作用、悬移质反应、吸附反应以及共沉淀作用, 微量元素的浓度在下游河流系统中会随着传输距离增大发生变化[8,10].

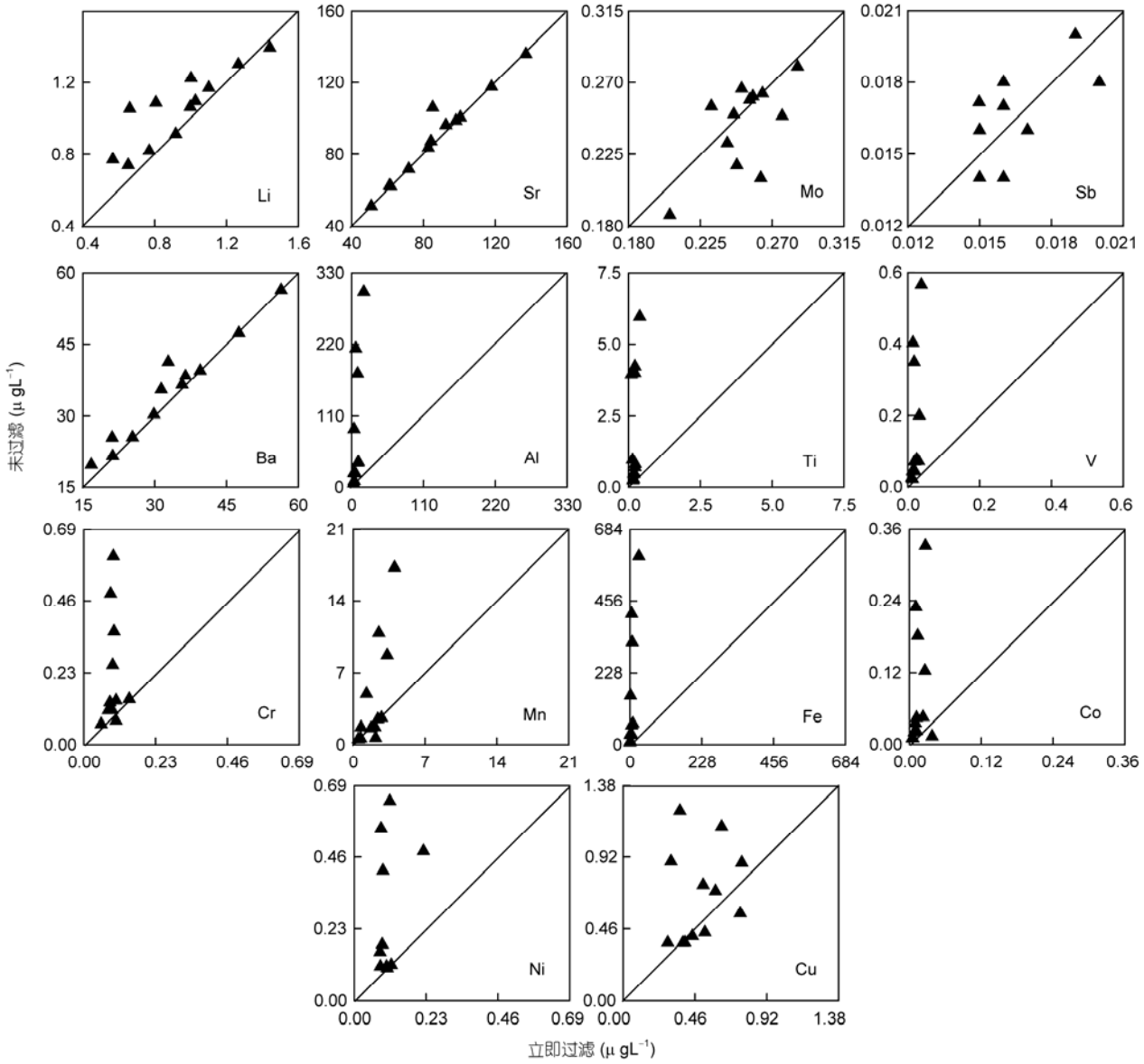


图 6　立即过滤和未过滤河水中各成分浓度的对比

主要溶解性离子和元素的日变化行为(图 4)反映了不同物种对日水文控制作用(如融水的产生和路径、水岩作用的时间)或物理化学控制作用(如吸附-解吸附、沉淀和共沉淀)的敏感性[9]. 立即过滤河水中的主要可溶性离子(如 Ca^{2+}, Mg^{2+}和 SO_4^{2-})和元素(如 Li, Sr 和 Ba)浓度(图 4(a)~(g), (j))与径流量明显的反相关关系和 PCA 的分析结果(图 3(a))说明了冰川水文控制作用的主导性. 概念水文模型指出, 冰川流域的径流量由“快速流(quick-flow)”和“延迟流(delayed-flow)”组成[3,48]. “快速流”主要在冰壁管道内的水文系统中快速地流动, 这限制了溶质获取的潜力. “延迟流”主要在冰-基岩界面的分布式水文系统中慢速地输送融水, 这增大了溶质获取的潜力. 在日径流量最小时, 径流主要来自效率较低的分布式系统中“延迟流”的水, 而且因分布式系统中的高压和渠道系统中的低压径流而后会进入渠道系统[49]. 这促进了融水与冰下沉积物长时间的密切接触, 使得更多浓缩的融水发生演变[31,42]. 反之, 随着径流量增加融水会逐渐直接地流经渠道式系统[50], 而且溶质来自冰上融水和冰下沉积物的相互作用[31,42]. 随着更多稀释

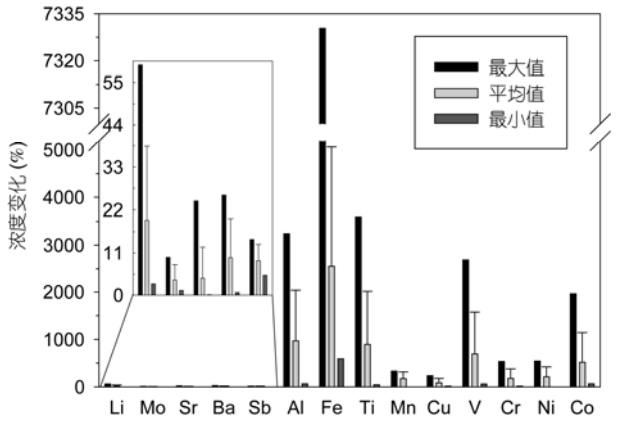


图 7　立即过滤和未过滤河水中元素浓度的变化

这里的变化(%)定义为$[C_2]-[C_1])/[C_1]\times100$, 其中$[C_1]$和$[C_2]$分别表示立即过滤和未过滤河水中的浓度

表 4　PHREEQCi 模型模拟的立即过滤河水中的矿物组成和饱和态

矿物名称	化学式	饱和指数(SI)
水铝矿(C)	$Al(OH)_3$	0.22
水软铝石	AlOOH	0.41
水铝石	AlOOH	2.11
重晶石	$BaSO_4$	–0.47
方解石	$CaCO_3$	–0.34
白云石	$CaMg(CO_3)_2$	–0.99
石膏	$CaSO_4{:}2H_2O$	–2.11
二价铜铁酸盐	$CuFe_2O_4$	12.07
一价铜铁酸盐	$CuFeO_2$	11.73
$Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$	$Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$	5.73
水铁矿	$Fe(OH)_3$	1.4
赤铁矿	Fe_2O_3	16.59
磁赤铁矿	Fe_2O_3	6.2
$Fe_3(OH)_8$	$Fe_3(OH)_8$	0.12
磁铁矿	Fe_3O_4	16.61
针铁矿	FeOOH	5.79
纤铁矿	FeOOH	4.92
菱铁矿	$FeCO_3$	–2.38
明矾石	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	–6.69
黄钾铁矾-钾	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	–1.32
氢氧镁石	$Mg(OH)_2$	–5.27
尖晶石	$MgAl_2O_4$	–6.84
镁-铁酸盐	$MgFe_2O_4$	7.34
方铁锰矿	Mn_2O_3	–12.17
软锰矿	MnO_2	–10.69
水锰矿	MnOOH	–6.15
芒硝	$Na_2SO_4{:}10H_2O$	–10.68
岩盐	NaCl	–10.05
黄钾铁矾-钠	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	–4.08
镍钒	$NiSO_4{:}6H_2O$	–11.74
天青石	$SrSO_4$	–3.37

的水进入冰下环境, 来自“延迟流”的水的稀释作用和水-沉积物相互作用的持续时间降低, 从而降低了溶质获取且导致了较低浓度. 然而, 被 PCA 的分析结果(图 3(a))证实了的许多元素(如 Al, Ti, V, Cr, Fe, Co 和 Ni)(图 4(k)~(n), (p)~(q))浓度的无规律变化与径流量的相关性说明了它们的主要控制作用不是水流流动的时间和水的停留时间而可能是物理化学控制作用. 另外, 通过 0.45 μm 孔径滤膜的包含这些成分的胶体物质或者相对周围浓度的这些成分之间的变化可能影响了水的停留时间和这些成分之间的相关关系. 尽管在日时间尺度上其他元素(如 Fe, Mn, Co, Al, Ti 和 Cr)不适合用作冰下水文调查的指示器, 然而一些元素(Li, Sr 和 Ba)可能是冰下水文调查最有效的指示器. 而且, 不同成分的日溶解通量和径流量之间的相互关系(图 5)说明了这些成分溶解通量的变化幅度的增加在日时间尺度上受表面消融驱动的径流量变化幅度的增加控制. 而且, 来自冰川源头地区的这些成分的输出模式的日动力学起初受这些成分地球化学迁移率的控制, 而且这种地球化学迁移率主导着这些成分对溶解相的亲和力[9].

立即过滤和未过滤河水中元素的浓度大小(图 6)及其与径流量关系(图 3)的差异说明了采样后的未过滤似乎对一些元素(Sr 和 Ba)的浓度没有太大影响, 这可归于与这些元素有关的矿物的未饱和态(表 4)以及随后的溶解限制有关. 然而, 由于与这些元素有关的矿物的过饱和状态(表 4)采样后的未过滤对元素 Li, Mn, Cu, Cr 和 Ni 的浓度影响较大且对元素 Fe, Al, Ti, V 和 Co 的影响最大, 这可归于硅酸盐矿物(如伊利石、斜长岩和蒙脱石(表 1))随后的继续溶解以及与有机物有关的成分随后可能的继续溶解. 这说明在未过滤河水中呈现较高浓度的元素主要以颗粒相的形式进行传输, 从而它们的浓度主要依赖于溶液中颗粒的数量, 而且与悬浮颗粒物有关的元素的溶解较快且容易发生. 这也说明, 在冰川水文水化学研究中冰川河水采样后的立即过滤是极其必要的. 而且, 立即过滤河水中元素的最大浓度在未过滤河水中的增加最大的, 反之亦然(图 7), 这说明采样后的未过滤对元素浓度的影响依赖于元素的初始载量, 即河水中悬移质的数量. 可见, 如果采样后没有对河水进行立即过滤, 随后的矿物溶解对河水化学的影响是很大的. 本研究有助于增强对冰川河水采样后立即过滤的重视, 而且有助于对有类似地质构造和矿

物组成的冰川流域以前未过滤或晚过滤的水化学进行校正.

4.2 化学风化

冰川源头的河水化学与流域基岩的矿物学、溶液的地球化学(如 pH 值、矿物的饱和态和沉积物的浓度)以及冰下水文系统的演变密切联系[3,8,10]. 七一冰川流域河水中主要的可溶性离子 HCO_3^-和 Ca^{2+}可归于冰下水文系统中等当量的方解石和白云石的溶解(方程 1). 测定的和模拟的矿物组成(表 1 和表 4)可以说明这一点, 而且 HCO_3^-和 Ca^{2+}之间的显著相关性(r=0.987, p<0.0001)以及它们接近 0.4 的平均摩尔比率 0.3 也可证实这一点. 河水中的主要可溶性离子 SO_4^{2-}可能主要与冰下石膏沉淀的再溶解有关(方程 2), SO_4^{2-}和 Ca^{2+}之间的显著相关性(r=0.938, p<0.0001)以及它们接近 1 的平均摩尔比率 0.8 亦可证实这一点. 此外, 重晶石、明矾石、钾-黄钾铁矾、芒硝、钠-黄钾铁矾、镍矾、天青石和黄铁矿(表 4)对河水中的 SO_4^{2-}也可能有贡献. 另外, 河水中主导元素(Al 和 Fe)的主要控制作用可能是斜长岩溶解耦合着伊利石表面的化学风化作用(方程 3), 测定的矿物组成(表 1)可以证实这一点. 其他主导的微量元素(Sr, Ba 和 Mn)可归于天青石($SrSO_4$)、重晶石($BaSO_4$)、方铁锰矿(Mn_2O_3)、软锰矿(MnO_2)和水锰矿(MnOOH)的化学风化作用, 模拟的矿物组成(表 4)亦支持这一点, 这反映了七一冰川流域广泛散布且普遍存在的微量元素地球化学的活性.

$$CaCO_{3(方解石)}+CaMg(CO_3)_{2(白云石)}+2CO_2+3H_2O\rightarrow 2Ca^{2+}+Mg^{2+}+5HCO_3^-+OH^- \quad (1)$$

$$CaSO_4\cdot 2H_2O_{(石膏)}\rightarrow Ca^{2+}+SO_4^{2-}+2H_2O \quad (2)$$

$$Na_{0.68}Ca_{0.32}Al_{1.32}Si_{2.68}O_{8(斜长岩)}+K_{0.75}(Al_{1.75}MgFe)[Si_{3.5}Al_{0.5}O_{10}](OH)_{2(伊利石)}+4.07CO_2+0.375O_2+6.105H_2O\rightarrow 0.68Na^++0.32Ca^{2+}+0.75K^++Mg^{2+}+4.07HCO_3^-+2.61SiO_2+Fe(OH)_3+1.785Al_2Si_2O_5(OH)_4 \quad (3)$$

尽管在这里不能识别其他成分的具体来源, 然而物种模拟结果给出了它们在河水中可能存在形式的有效预测(表 4). 例如, Fe 和 Al 的氧化物和羟化物的过饱和(表 4)说明了这些氧化物和羟化物可能在悬移质的表面发生沉淀, 而且其他成分通过共沉淀反应也可能从溶液中被去除. 普遍发生的 Fe 的氧化物作为填充暴露在沉积物表面的铝矽酸盐矿物表面凹坑的小颗粒球体可以说明这一点[51]. 非结晶的氧化物和羟化物(表 4)的主导性可归因于热动力学上稳定结晶的氧化物和羟化物的形成时间不足[51]. 物种模拟的结果也支持主要以溶解相传输的这些成分, 而且说明了这些成分浓度(Li, Sr, Ba 和主要可溶性离子)与径流量的反相关关系(表 3). 模拟的以单价或二价阳离子形式存在的具有低离子电位的碱性金属也应该保持着可移动性和未被固体吸附的状态(表 3)[40,52]. pH 值的时间变化可能也解释了物种和主导成分的复杂变化[9]. 当径流量和 pH 值在水位图的下降阶段增加时(图 2(a), (c))这种复杂性更为明显, 这很可能是由响应悬移质浓度和矿物表面起反应的质子损耗点的减少引起的[42,48]. 不同带电成分的浓度变化可能引起了与带电矿物表面复杂的吸附-解吸附动力学作用[52], 进一步解释了成分浓度的复杂变化.

5 结论

研究了七一冰川流域河水中主要可溶性离子和微量元素的日变化特征. 结果表明, 主要可溶性离子以及元素 Li, Sr 和 Ba 的浓度与径流量呈反相关关系, 主要反映了这些成分的水文控制作用且指示了这些成分尤其是 Li, Sr 和 Ba 在冰下水文调查中的有效性. 大多数元素(如 Ni, Ti, Cr, V, Al, Fe, Co 和 Mn)的浓度与径流量无关, 可能反映了这些成分的物理化学控制作用, 包括铁和铝氧化物/氢氧化物的吸附作用、过饱和和沉淀以及其他成分共沉淀. 河水采集后的未过滤没有显著影响元素 Sr 和 Ba 的浓度, 但对其他一些元素(如 Fe, Al, V, Ti 和 Co)浓度的影响比较明显, 这说明在冰川水文水化学研究中样品采集后的立即过滤是极其必要的.

致谢 本研究得到了祁连山七一冰川观测站在野外工作中的大力支持和帮助, 审稿专家提出了建设性的意见和建议, 在此表示衷心地感谢.

参考文献

1 Walter W I, van Beek L P H, Bierkens M F P. Climate change will affect the Asian water towers. Science, 2010, 328: 1382–1385

2 Jones I W, Munhoven G, Tranter M. Comparative fluxes of HCO_3^- and Si from glaciated and non-glaciated terrain during the last deglaciation. IAHS Publ. 256 (Symposium at Birmingham 1999–Interactions between the Cryosphere, Climate and Greenhouse Gases), 1999, 267–272
3 Brown G H. Glacier meltwater hydrochemistry. Appl Geochem, 2002, 17: 855–883
4 Tranter M. Glacial chemical weathering, runoff composition and solute fluxes. In: Knight P G, ed. Glacier Science and Environmental Change. Oxford: Blackwell Science, 2006
5 Wadham J L, Bottrell S, Tranter M, et al. Stable isotope evidence for microbial sulphate reduction at the bed of a polythermal high Arctic glacier. Earth Planet Sci Lett, 2004, 219: 341–355
6 Hodson A J, Mumford P N, Kohler J, et al. The high Arctic glacial ecosystem: New insights from nutrient budgets. Biogeochemisty, 2005, 72: 233–256
7 Tranter M, Skidmore M, Wadham J. Hydrological controls on microbial communities in subglacial environments. Hydrol Process, 2005, 19: 995–998
8 Mitchell A, Brown G H, Fuge R. Minor and trace element export from a glacierised Alpine headwater basin (Haut Glacier d'Arolla, Switzerland). Hydrol Process, 2004, 15: 3499–3524
9 Mitchell A C, Brown G H. Diurnal hydrological-physicochemical controls and sampling methods for trace elements in an Alpine glacial hydrological system. J Hydrol, 2007, 332: 123–143
10 Mitchell A, Brown G H, Fuge R. Temporal variations in the trace element chemistry of meltwaters draining Haut Glacier d'Arolla, Switzerland: Implications for downstream water quality. In: Proceedings of the 58th Eastern Snow Conference. Ottawa, Ontario, Canada, 2001. 149–158
11 Mitchell A, Brown G H, Fuge R. Are minor and trace elements useful indicators of chemical weathering processes and flow-routing in subglacial hydrological systems? 62nd Eastern Snow Conference, Waterloo, ON, Canada, 2005. 49–67
12 Mitchell A C, Brown G H, Fuge R. Minor and trace elements as indicators of chemical weathering and flow routing in subglacial environments. Hydrol Process, 2006, 20: 877–897
13 Green W J, Stage B R, Preston A, et al. Geochemical processes in the Onyx River, Wright Valley, Antarctica: Major ions, nutrients, trace metals. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 839–850
14 Yde J C, Knudsen N T, Nielsen O B. Glacier hydrochemistry, solute provenance, and chemical denudation at a surge-type glacier in Kuannersuit Kuussuat, Disko Island, West Greenland. J Hydrol, 2005, 300: 172–187
15 Statham P J, Skidmore M, Tranter M. Inputs of glacially derived dissolved and colloidal iron to the coastal ocean and implications for primary productivity. Glob Biogeochem Cycle, 2008, 22: 1–11
16 Chester R. Marine Geochemistry. London: Chapman and Hall, 1990. 698
17 Manahan S E. Environmental Chemistry. Michigan: Lewis Publishers, 1991. 583
18 Brown G H, Fuge R. Trace element chemistry of glacial meltwaters in an Alpine headwater basin. In: Hydrology, Water Resources and Ecology in Headwaters (Proceedings of the Headwater 1998 Conference held at Meran/Merano, Italy, April, 1998). Inter Assoc Hydrol Sci Publ, 1998, 248: 435–442
19 Brown G H, Fuge R. Trace element chemistry and provenance in Alpine glacial meltwaters. In: Arehart G B, Hulston J R, eds. Water-Rock Interaction. Rotterdam: Balkema, 1998. 297–300
20 蒲健辰, 王平, 皇翠兰. 长江源地区冰川冰、雪、水的化学特征. 环境科学, 1988, 9: 14–19
21 皇翠兰, 蒲健辰. 西大滩煤矿冰川区冰川冰、雪和河水的阳离子特征. 冰川冻土, 1995, 17: 283–288
22 盛文坤, 王宁练, 蒲健辰. 唐古拉山冬克玛底冰川作用区的水化学特征. 冰川冻土, 1996, 18: 235–243
23 任贾文. 祁连山党河南山扎子沟 29 号冰川区雪、降水和地表水化学特征研究. 冰川冻土, 1999, 21: 151–154
24 秦翔, 秦大河, 皇翠兰, 等. 珠穆朗玛峰北坡绒布冰川区水体的化学特征. 环境科学, 1999, 20: 2–6
25 刘腊山, 任贾文, 秦大河. 珠穆朗玛峰绒布河源区河水化学特征. 环境科学, 2000, 21: 60–63
26 孙俊英, 秦大河, 任贾文, 等. 乌鲁木齐河源区水体和大气气溶胶化学成分研究. 冰川冻土, 2002, 24: 186–191
27 王建, 艾合麦提·阿西木, 丁永建, 等. 唐古拉冬克玛底冰川流域 pH 值和电导率分析. 环境科学, 2007, 28: 2301–2306
28 Zhao H B, Yao T D, Xu B Q. Preliminary results on hydrological and hydrochemical features of Kartamak Glacier area in Mt. Muztag Ata. J Mount Sci, 2007, 4: 77–85
29 Yde J C, Riger-Kusk M, Christiansen H H, et al. Hydrochemical characteristics of bulk meltwater from an entire ablation season, Longyearbreen, Svalbard. J Glaciol, 2008, 54: 259–272
30 武小波, 王宁练, 李全莲. 七一冰川消融末期融水化学日变化特征. 冰川冻土, 2009, 31: 1080–1085

31 Brown G H, Tranter M, Sharp M. Experimental investigations of the weathering of suspended sediment by Alpine glacial meltwater. Hydrol Process, 1996, 10: 579–597

32 李全莲, 王宁练, 武小波, 等. 祁连山七一冰川流域各类环境介质中多环芳烃的分布特征与来源研究. 冰川冻土, 2008, 30: 991–997

33 蒲健辰, 姚檀栋, 段克勤, 等. 祁连山七一冰川物质平衡的最新观测结果. 冰川冻土, 2005, 27: 199–204

34 王宁练, 贺建桥, 蒋熹. 祁连山中段北坡最大降水高度带观测与研究. 冰川冻土, 2009, 31: 395–403

35 杨威, 周尚哲, Chiyuki N, 等. 祁连山中段新冰期以来的冰川序列及环境变化. 兰州大学学报, 2006, 42: 12–15

36 宋高举, 王宁练, 陈亮, 等. 祁连山近期七一冰川融水径流特征分析. 冰川冻土, 2008, 30: 321–328

37 Braak C J F, Smilauer P. CANOCO Reference Manual and CanoDraw for Windows User's Guide. Software for Canonical Community Ordination (version 4.5). Biometris, Wageningen and Ceske Budejovice, 2002

38 Parkhurst D L, Appelo C A J. User's Guide to PHREEQC (version 2)–A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculaitons. Water-Resources Investigations Report 99-4259. Denver US Geological Survey, 1999

39 Plummer L N, Parkhurst D L, Thorstenson D C. Development of reaction models for ground water systems. Geochim Cosmochim Acta, 1983, 47: 665–685

40 Langmuir D. Aqueous Environmental Geochemistry. New Jersey: Prentice-Hall, 1997. 600

41 Reimann C, de Caritat P. Chemical Elements in the Environment-factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Berlin: Springer-Verlag, 1998, 397

42 Brown G H, Sharp M, Tranter M, et al. Impact of post mixing chemical reactions on the major ion chemistry of bulk meltwaters draining the Haut Glacier d'Arolla, Valais, Switzerland. Hydrol Process, 1994, 8: 465–480

43 Yde J C, Knudsen N T. The importance of oxygen isotope provenance in relation to solute content of bulk meltwaters at Imersuaq Glacier, West Greenland. Hydrol Process, 2004, 18: 125–139

44 Brown G H, Sharp M, Tranter M. Subglacial chemical erosion: Seasonal variations in solute provenance, Haut Glacier d'Arolla, Valais, Switzerland. Ann Glaciol, 1996, 22: 25–31

45 Hasnain S I, Thayyen R J. Controls on the major-ion chemistry of the Dokriani glacier meltwaters, Ganga basin, Garhwal Himalaya, India. J Glaciol, 1999, 45: 87–92

46 Hodson A, Tranter M, Vatne G. Contemporary rates of chemical denudation and atmospheric CO_2 sequestration in glacier basins: An Arctic perspective. Earth Surf Process Landf, 2000, 25: 1447–1471

47 Tranter M, Sharp M, Lamb H R, et al. Geochemical weathering at the bed of Haut Glacier d'Arolla, Switzerland-a new model. Hydrol Process, 2002, 16: 959–993

48 Tranter M, Brown G H, Raiswell R, et al. A conceptual model of solute aqusistion by Alpine glacial meltwaters. J Glaciol, 1993, 39: 573–581

49 Hubbard B P, Sharp M J, Willis I C, et al. Borehole water-level variations and the structure of the subglacial hydrological system of Haut Glacier d'Arolla, Valais, Switzerland. J Glaciol, 1995, 41: 572–583

50 Nienow P, Sharp M, Willis I. Velocity-discharge relationships derived from dye-tracer experiments in glacial meltwaters: Implications for subglacial flow conditions. Hydrol Process, 1996, 10: 1411–1426

51 Poulton S W, Raiswell R. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. Chem Geol, 2005, 218: 203–221

52 Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 2 nd ed. New York: Wiley, 1996. 1040