

亚热带典型河流水化学特征、碳通量及影响因素

于 爽^{1,2}, 杜文越², 孙平安², 黄 婕³, 罗惠先³, 李幼玲⁴, 何师意²

(1. 中国地质大学环境学院, 湖北 武汉 430074;

2. 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004;

3. 梧州市水文水资源局, 广西 梧州 543000; 4. 桂林市环保监测中心站, 广西 桂林 541004)

摘要: 为揭示碳酸盐岩风化对河流流域化学风化过程及碳汇效应的影响, 以流经我国亚热带地区的典型河流——西江为对象流域, 在 2011 年 4 月~2012 年 3 月对西江阳朔、昭平、梧州三个干流断面每月定期和暴雨期加密分析河水水样。研究表明:(1) 三个断面都属于偏碱性水质, 水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, 电导率沿西江干流逐渐升高, 这主要是体现了流域内广泛分布的碳酸盐岩对河水水化学特征的控制作用。(2) 在一个完整的水文年中, 通过对三个干流断面逐月计算得出西江河口梧州断面碳通量总通量为 $51.03 \times 10^8 \text{kgCO}_2/\text{a}$, 昭平段和阳朔段分别为 $1.55 \times 10^8 \text{kgCO}_2/\text{a}$ 和 $1.80 \times 10^8 \text{kgCO}_2/\text{a}$; 碳通量强度分别为 $15\ 606.13 \text{kgCO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 、 $10\ 373.61 \text{kgCO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 、 $32\ 223.08 \text{kgCO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 。(3) 流量为岩溶碳通量的主控因子, 降雨影响流量, 进而影响碳汇效应的这种现象可能会受到人为作用的干扰。三个干流水体 HCO_3^- 浓度的变化趋势各有不同, 这可能是因为 HCO_3^- 浓度与碳通量的关系比较复杂, 涉及到不同的反应机理。三个断面的 pH 值和温度与碳通量没有明显的相关性, 这可能是由于生物的“生物泵”作用主要是日变化为主, 月尺度的 pH 和水温变化并不能真正反映 pH 和温度对碳通量的影响。

关键词: 水化学; 碳汇效应; 变化因素; 西江流域

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1000-0852(2015)04-0033-09

河流作为全球水循环的重要组成部分, 在元素地球化学循环中起着重要作用, 它是海陆间物质能量交换的重要通道, 其水化学特征反映了流域内元素的地球化学行为、岩石化学风化与机械剥蚀作用的强弱及流域岩石风化所消耗的 CO_2 量等重要信息^[1-5]。研究河流水体溶解物质的化学组成可以获取流域范围内化学风化过程的相关信息, 推算流域化学风化过程对大气和土壤空气中的 CO_2 吸收规律。由河流向海洋输送的碳每年约为 1Pg ($1 \text{Pg} = 10^{15} \text{g}$), 其中约 0.43Pg 为河流溶解无机碳(DIC, 绝大部分为 HCO_3^-)^[6], 其中长江、黄河、珠江三大流域每年向海洋中输送 DIC 通量约为 0.142Pg ^[7]。

在此过程中, 河流溶解无机碳的输出反映了流域化学消耗大气 CO_2 的碳汇强度, 其“碳汇效应”是全球大气遗漏汇的主要组成之一, 也是全球碳循环研究的重要内容^[8-13]。

流域岩石风化碳汇主要包括碳酸盐风化碳汇和硅酸盐风化碳汇。自气候变化的岩石风化控制学说提出至今, 学者普遍认为是硅酸盐的化学风化碳汇作用 ($\text{CO}_2 + \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$) 控制着长时间尺度的气候变化^[14-15]; 对于碳酸盐岩而言, 最新研究发现其在化学风化过程中把大气中的二氧化碳转化成无机碳最终通过生物泵作用转换为有机碳, 也可能是一个重要的碳

收稿日期: 2014-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(41402324); 地质调查项目(12120113005100); 广西自然科学基金(2014GXNSFBA118228); 中国地质科学研究所控基金(201320, 201429); 国土资源部公益性科研行业专项(201311148); 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室开放基金(14-A-02-03, KDL2012-09)

作者简介: 于爽(1983-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事水文地质、岩溶环境方面研究。E-mail: yushi@karst.ac.cn

通讯作者: 何师意(1966-), 男, 广西桂林人, 研究员, 多年从事岩溶水文地质、岩溶环境、岩溶生态、岩溶地球化学等相关科研和调查工作。

E-mail: hpsych66@163.com

汇^[16-19]。因此用河流水化学的离子组成来揭示流域化学风化过程及其碳汇效应成为了当前全球变化研究的一个重要方面。

本文选取的西江流域中上游出口梧州段、主要支流桂江的阳朔段、昭平段作为取样点。梧州段(取样点为梧州水文站)是整个西江流域中上游流域的出口,占整个西江流域的94%左右,集水面积为整个西江流域的91%;阳朔段和昭平段为西江中上游流域主要干流之一的桂江的两个主要断面,阳朔段代表碳酸盐岩地区(取样点为阳朔水文站)、昭平段代表硅酸盐岩地区(取样点为昭平水文站)。通过2011年4月~2012年3月一个完整水文年度每月一次的观测,揭示西江中上游流域水化学特征及碳通量的影响因素。本次研究能够为西江流域水资源开发保护、探明西江水系DIC输出的产生的碳汇效应提供科学依据。

1 流域概况

西江是珠江水系的干流,流经亚热带湿热季风气候区,全长2214km,流域面积约 $35 \times 10^4 \text{ km}^2$,年平均径流总量 $2300 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。径流年内变化大,4~9月为汛期,约占全年径流量的72%~78%。多年平均温度12~14℃,年际变化很小。流域下伏岩层以沉积岩和岩浆岩为主,其中浅海相沉积碳酸盐岩面积最大,占流域总面

积的44%,主要连片分布于流域中上游地区,现代地表和地下溶蚀过程非常强烈;岩浆岩以花岗岩类占绝大多数,集中分布于广西东部和广东境内。流域土壤以赤红壤和红壤为主,云贵高原600~800m以上地区及桂西北700~1200m以上山地上覆黄壤,石灰岩地区分布有石灰土,河谷平原、盆地灌溉水源解决的地区还分布有水稻土。西江中上游主要干流桂江由北向南,经兴安、桂林、阳朔、平乐、昭平终于广西梧州,梧州断面距珠江口大约300km^[20-21]。

2 样品采集与参数测定

采用仪器现场测试、现场滴定和样品室内测试相结合的研究方法,于2011年4月~2012年3月对河流水样进行定期监测采样和暴雨加密取样,取水样116个,采样位置见图1。

使用德国WTW公司Multi340i便携式水质多参数分析仪,现场测定各采样点河水的pH、水温(T)、电导率(Spc)等参数,其中Spc是由温度自动补偿至25℃的值,pH、T、Spc精度分别达到0.01个pH单位、0.1℃和 $1 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。使用德国Merck公司生产的碱度试剂盒测定水中的 HCO_3^- 浓度,分辨率为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。流量采用陕西欣源科技有限公司生产的YSD5本安型流速测量仪测量,测试精度为 $0.01 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

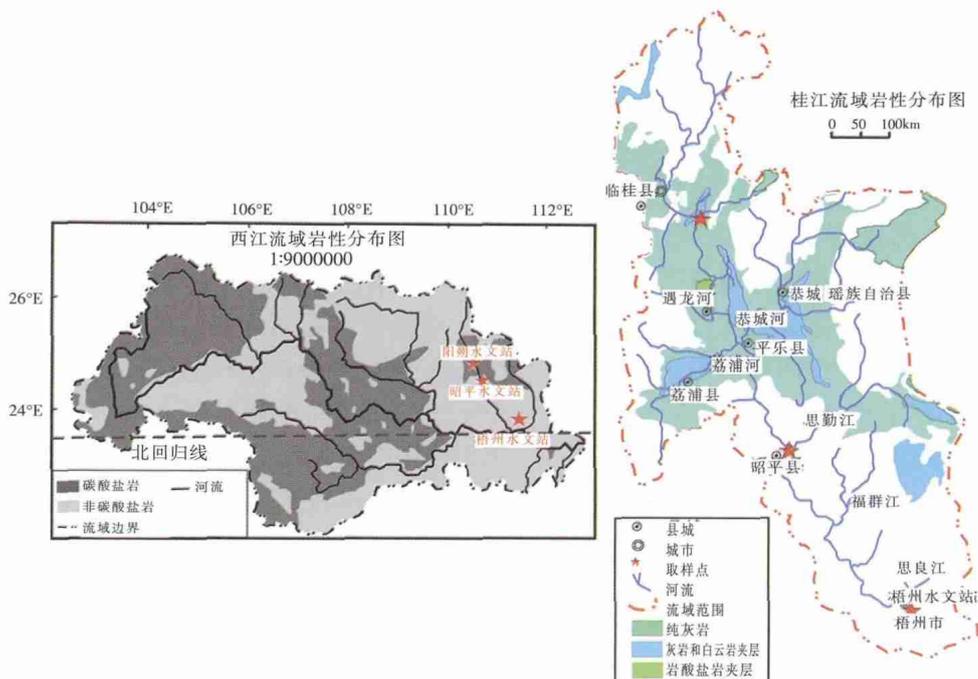


图1 研究区岩性分布图

Fig.1 Lithology distribution in the study area

对样品进行室内分析(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^-)。在野外使用 600ml 高密度聚乙烯瓶采集水样,采集之前先用样品润洗 3 遍,然后再装取水样,采样中瓶内不留气泡。将采集的水样带回实验室先用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,然后用处理过的聚乙烯瓶分装,样品测试前放置于 4℃ 的冰箱中冷藏保存。 HCO_3^- 用盐酸滴定法测定,每个样品重复滴定 2~3 次,平均误差<5%。阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+)用戴安 ICS1500 离子色谱仪分析,阴离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 和 Cl^-)用万通 MIC 离子色谱仪分析。阴阳离子电荷平衡之差<5%。中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶地质与资源环境测试中心承担了水样的分析测试工作。

3 流域水化学特征

3.1 水化学类型

从西江的 3 个干流的水化学 Piper 三线图(见图2)看,在阳离子三角图上 Ca^{2+} 是主要的阳离子,占阳离子组成部分的 79.4%;其次为镁离子 Mg^{2+} ,所占比例为 8.3%; K^+ 和 Na^+ 约占 12.3%。

在阴离子三角图上,阴离子中 HCO_3^- 含量最高,平均占阴离子的 82%;其次是 SO_4^{2-} ,含量为 13%; Cl^- 含量最低,为 5%。其中虽然梧州站的 SO_4^{2-} 明显要比上游的两个干流要高,但依然属于弱酸大于强酸类型。

研究区的水化学类型为 HCO_3^- - Ca 型。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 可能主要来自于流域上游的碳酸盐岩溶解,这两种离子的浓度与岩溶作用强度有密切的联系,反映了岩溶地区河水化学特征主要受碳酸盐岩溶解影响,由于整个西江流域中游没有明显的煤系地层,梧州段的

硫酸根高于上流两个干流可能是由于人类活动影响造成。

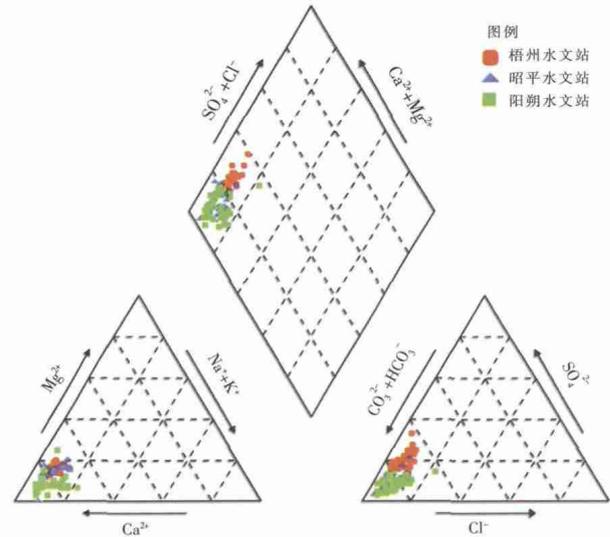


图2 研究区河水的 Piper 三线图
Fig.2 The Piper chart on hydrochemical types of water samples

将 116 个水样的水化学资料点绘于 Gibbs 图中(见图 3),可以清楚看出,西江中上游流域绝大部分的样品 $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 值在 0.02~0.17 范围内, $\text{Na}^+(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 值在 0.05~0.18 之间,除了极个别点之外,河水主要组分基本上属于“岩石风化类型”,主要反映了岩石溶解作用对河水水化学的影响。因此总体上看研究区河水水化学主要受控于岩石的风化作用,降雨组分对其影响较小。

3.2 水化学时空变化特征

物理化学具体数值见表 1。监测期间阳朔断面 pH

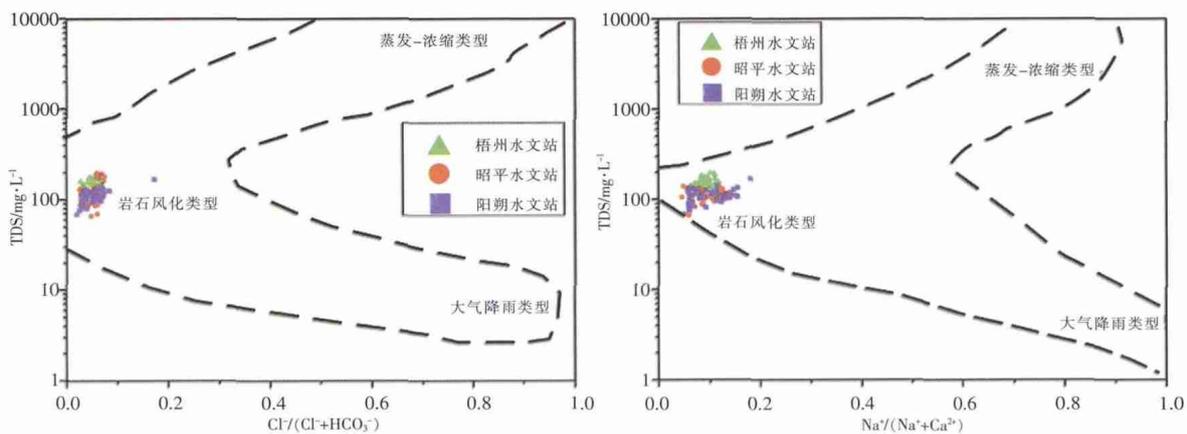


图3 河水的 Gibbs 图
Fig.3 The Gibbs graphs of the river

值范围为 7.10~8.55, 梧州断面 pH 值范围 7.39~7.80, 昭平断面 7.32~7.93。总体上说, 三个断面都属于偏碱性水质, 主要是流域内广泛分布的碳酸盐岩的溶蚀使得河水中形成了碳酸氢盐的缓冲体系。其中阳朔段的 pH 变化范围较大, 可能是由于阳朔段水生植物比较富集, 水深绝大部分小于 3m, 沉水植物的光合作用明显^[22]; 梧州段由于较大的流量(年均流量越为 3 800m³/s), 自身的缓冲能力较强, 所以变化范围最小, 昭平段由于上游建有下福、京南、金牛坝等梯级水电站, 受到水库水的影响较大。

表1 研究区水体化学
Table1 The water chemical data of the study area

监测日期	取样站点					
	阳朔		昭平		梧州	
	pH	Ec/ $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH	Ec/ $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH	Ec/ $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$
01/04/2011						
01/05/2011	8.52	214	7.93	229	7.58	318
01/06/2011	7.1	206	7.74	209	7.53	276
01/07/2011	7.52	165	7.71	175	7.51	241
01/08/2011	8.02	188	7.73	168	7.55	270
01/09/2011	7.92	183	7.71	177	7.65	267
01/10/2011	8.55	161	7.65	184	7.7	274
01/11/2011	-	177	7.64	186	7.49	244
01/12/2011	-	198	7.62	204	7.39	281
01/01/2012	-	165	7.49	211	7.58	301
01/02/2012	-	267	7.49	216	7.66	311
01/03/2012	7.9	233	7.49	228	7.8	295
01/04/2012	7.7	217	7.32	206	7.43	280

注: -表示仪器故障导致数据缺失

电导率的变动范围 3 个干流分别为: 阳朔段 161~267(均值 197.8) $\mu\text{s}/\text{cm}$, 梧州段 241~318(均值 279.8) $\mu\text{s}/\text{cm}$, 昭平段 168~229 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。昭平段虽然属于硅酸盐岩地区, 但是上游大量岩溶水汇入, 导致硅酸盐岩地区的电导率比碳酸盐岩地区要高。电导率变化趋势为沿着主干流下移方向逐渐变大。

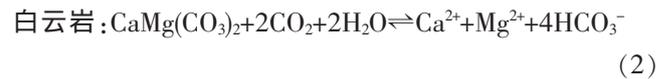
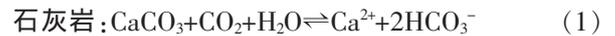
TDS 是地表水化学重要属性之一, 反映水中无机盐类组成成份。阳朔段为 70.3~171.9mg/L, 平均值为 112.3mg/L, 梧州段为 116.1~199.9mg/L, 平均值为 158.5mg/L, 昭平段为 68.6~144.2mg/L, 平均值为 112.5mg/L。按照《地表水资源质量评价技术规程》(SL395-2007) 标准, 矿化度分级标准矿化度小于

300mg/L 属于较低矿化度水。表明整个西江水系溶解性固体含量不高。

4 流域水化学影响因素

4.1 岩性的影响

西江中上游流域碳酸盐岩分布广泛(见图 1)。碳酸盐岩在 CO₂ 和 H₂O 的参与下容易发生岩溶作用, 反应方程式如下^[23]:



石灰岩和白云岩溶解形成 Ca²⁺、Mg²⁺和 HCO₃⁻, 其中石灰岩的溶解速率比白云岩快, 河水中 Mg²⁺通常比 Ca²⁺少。在本研究中, 三个断面样品主要的阴、阳离子分别为 HCO₃⁻和 Ca²⁺。

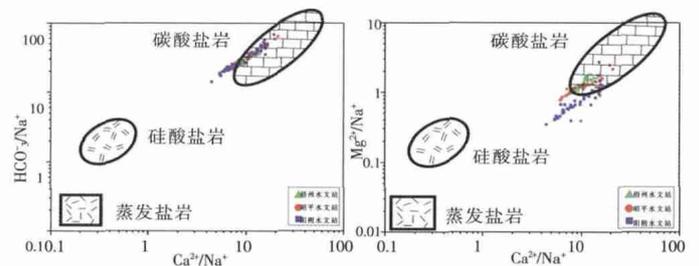


图4 河水中 Ca²⁺/Na⁺与 Mg²⁺/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺与 HCO₃⁻/Na⁺的关系(meq/meq)
Fig.4 The relationship between Ca²⁺/Na⁺ versus Mg²⁺/Na⁺ and Ca²⁺/Na⁺ versus HCO₃⁻/Na⁺ ratios in the river water (meq/meq)

从研究区河水样品和三大盐岩 Ca²⁺/Na⁺与 Mg²⁺/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺与 HCO₃⁻/Na⁺的关系图(见图 4)上可以看出, 以碳酸盐岩地层为主的阳朔段部分受到硅酸盐控制, 这可能是由于桂江水系最上游为硅酸盐岩地区, 外源水汇入岩溶区, 导致岩溶作用加强; 以硅酸盐岩地层为主的昭平段相当一部分部分受到碳酸盐岩的控制, 可能是受到上游岩性的影响; 梧州断面显示为碳酸盐岩风化占主体, 指示了岩溶水通过硅酸盐岩地区, 参与硅酸盐岩的风化, 最终混合到西江出口。

总体上说, 在三大类岩石风化中, Ca²⁺/Na⁺与 Mg²⁺/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺与 HCO₃⁻/Na⁺的关系图上可以看出, 研究区的 3 个断面的 Ca²⁺/Na⁺与 Mg²⁺/Na⁺、HCO₃⁻/Na⁺比值较高, 大部分都分布于图的右上角, 小部分处于中部, 因此西江流域河水化学组成主要岩性主要受碳酸盐岩控

制,部分受硅酸盐岩影响,不受蒸发岩影响。这是由于西江流域上游的岩性碳酸盐岩分布很广泛,在广西壮族自治区境内,泥盆系至三叠系都有碳酸盐类岩层出露,出露面积达 78 000km²,其中西江流域的主要干流桂江流域碳酸盐岩的面积就达到 9 885km²。

4.2 人为活动的影响

根据式(1)和式(2)的碳酸盐矿物的碳酸溶解反应式,主要产物有 HCO₃⁻、Ca²⁺和 Mg²⁺,而且[Ca²⁺+Mg²⁺]/[HCO₃⁻]的当量比值为 1。但从图 5-b 可以看出西江河水样品的离子比中只有加上 SO₄²⁻即 [Ca²⁺+Mg²⁺]/[HCO₃⁻+SO₄²⁻+NO₃⁻],其比值才近似为 1,表明河水中的 Ca²⁺和 Mg²⁺需要重碳酸盐和硫酸盐离子来平衡,碳酸盐矿物的溶解须有硫酸的参与。前已述及,SO₄²⁻主要源于工业活动和大气沉降等。由图 2 可以看出,西江河水

中的 SO₄²⁻值处于较高的水平。人类影响在使得河水 SO₄²⁻含量增大的同时,也为碳酸盐岩的溶解提供了动力,此外由于人类的农业活动使用的大量氮肥造成的“失汇效应”,外源酸(硫酸、硝酸)所造成的失汇作用已经不容忽视^[24-28]。

河水中 NO₃⁻主要源于人类在农业活动中施用的氮肥,而 SO₄²⁻主要源于工业活动和大气沉降等^[29],因此河水中的 NO₃⁻/Na⁺和 SO₄²⁻/Na⁺比值的变化主要反映了农业活动和工业活动的影响。由图 5-a 所示,阳朔段除了少数几个样品外,其它的点都偏向农业活动的方向,这可能是由于阳朔是世界知名的旅游胜地,工业分布稀少,可能受到人类活动的影响(旅游、农业);昭平段受到农业活动的影响比较明显,梧州段所有的样品落点基本都是在工业活动、大气输入和农业活动的中间,

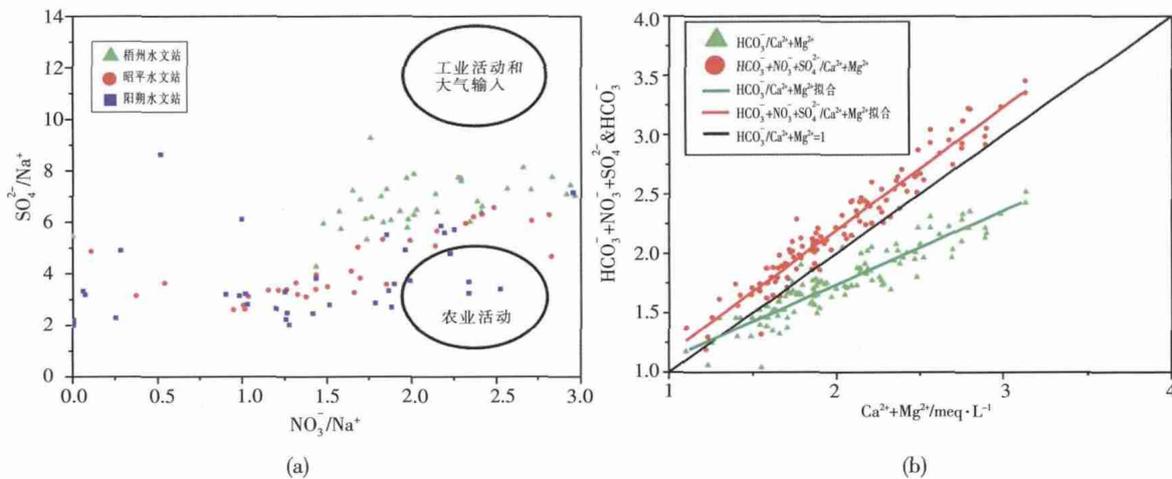


图 5 河水中 NO₃⁻/Na⁺与 SO₄²⁻/Na⁺和 Ca²⁺+Mg²⁺与 HCO₃⁻+SO₄²⁻的关系
 Fig.5 The relationship of NO₃⁻/Na⁺ versus SO₄²⁻/Na⁺ and Ca²⁺+Mg²⁺ versus HCO₃⁻+SO₄²⁻ ratios in the river water

这可能是由于梧州段即是西江中上游和下游的分界点也是西江流域的出口,控制着西江流域上游下来的水,干流和支流的水混合在一起,是大气输入和人类活动相互混合的结果。

5 碳通量特征研究及影响因子

5.1 碳通量特征

研究区是典型的碳酸盐岩地区河流,流域中碳酸盐岩风化以消耗大气 CO₂ 为主。岩溶作用碳通量主要为无机碳汇,受其 pH 值范围的控制,无机碳可以近似地用 HCO₃⁻ 浓度表示,使用水化学—流量进行估算,进而可计算出碳通量强度,其反应方程式为:

$$C_{SF} = 1/2 \times Q \cdot [HCO_3^-] \times 44 \times M(CO_2) / M(HCO_3^-) \quad (3)$$

式中: C_{SF} 为岩溶作用形成的碳通量(kgCO₂/mon); Q 为流量; [HCO₃⁻] 为水中的重碳酸根离子含量; M(CO₂)和 M(HCO₃⁻)为 CO₂ 和 HCO₃⁻的分子量。

$$C_{SI} = C_{SF} / S \quad (4)$$

式中: C_{SI} 为碳通量强度(kg/mon·km²); S 为干流集水面积(km²),梧州段为 327 006km²,昭平站为 14 963km²,阳朔站为 5 585km²。

由公式(3)(4)可计算出梧州西江中上游碳通量和碳通量强度(见表 2)。

表2 三个主干流1水文年(2011.4~2012.3)碳通量及碳通量强度
Table2 The carbon sink flux and carbon sink intensity of the three
mainstreams in a hydrological year (April 2011 to March 2012)

	碳通量 / $10^8\text{kg CO}_2\cdot\text{a}^{-1}$	强度/ $\text{kgCO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$
梧州站	51.03	15606.13
昭平站	1.55	10373.61
阳朔站	1.80	32223.08

在2011年4月~2012年3月一个完整的水文年中,通过对3个主干流逐月计算出来的碳通量可以叠加出西江出口碳通量为 $51.03\times 10^8\text{kg CO}_2/\text{a}$,昭平段和阳朔段分别为 $1.55\times 10^8\text{kg CO}_2/\text{a}$ 和 $1.80\times 10^8\text{kg CO}_2/\text{a}$;碳通量强度分别为 $15\ 606.13\text{kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 、 $10\ 373.61\text{kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 和 $32\ 223.08\text{kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 。以硅酸盐岩地层为主的昭平段碳通量强度最低,碳酸盐岩地层为主的阳朔段碳通量强度最大。由于昭平站是在阳朔站下游,其结果还应该包括阳朔段以及阳朔到昭平这一区间的流域风化剥蚀量及径流量造成的碳通量,而计算结果却是昭平站碳通量低于阳朔站。出现这种情况的原因可能是:(1)沿途水生光合生物利用 HCO_3^- 产生有机碳埋藏^[30];(2)河水的扰动和表层水受到太阳辐射造成的脱气作用^[31]。

混合了西江上游支流和干流的梧州段的碳通量强度介于两者之间。考虑到梧州段流量占整个西江流域的94%左右,集水面积为整个西江流域的91%,可以近似和前人计算出来的西江流域碳通量强度做对比。本研究计算出的梧州段碳通量强度高于高全州^[32]计算的 $9\ 550.18\text{kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 、姚冠荣^[33]计算的 $9\ 340.98\text{kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 。观测时间精度的高低可能是造成这种差异的可能原因,因为取样频率越密集,流量、 HCO_3^- 等参数越接近实际情况。因此,为了更加精准的估算碳通量,进行短期的昼夜观测或仪器自动监测是未来监测的趋势。

5.2 影响因子分析

由图6可知梧州段和阳朔段“降雨—流量”耦合导致的碳通量的变化明显。由于降雨量的变化导致流量的变化,流量和碳通量无论在汛期(4~9月)还是非汛期(10月~次年3月)都成正相关关系;昭平段的“降雨—流量”的关系不太明显,可能是因为昭平段上游的下福水电站、昭平水电站、金牛滩水电站等梯级水电站造成的截留造成的,但是昭平段的流量和碳通量也成正相关。结合上述论述,这可以认定为流量为岩溶碳通

量主控因子,降雨影响流量进而影响碳通量效应可能会受到人为作用的干扰。

三个断面水体 HCO_3^- 浓度的变化趋势各有不同,这可能是因为 HCO_3^- 浓度与碳通量的关系比较复杂,涉及到不同的反应机理^[34-36]。梧州段无论是汛期还是非汛期碳通量和 HCO_3^- 浓度变化趋势基本成反相关,表明稀释作用占主导; HCO_3^- 浓度的变幅较小反映了大江大河具有一定的缓冲作用。昭平段和阳朔段的 HCO_3^- 浓度变幅较大,表现为汛期 HCO_3^- 并不完全和稀释作用相对应,非汛期甚至出现流量越大 HCO_3^- 浓度越大的现象,表明 HCO_3^- 受到其它因子的影响也较为明显。其中阳朔段 HCO_3^- 浓度变幅较大原因是因为取样点处于岩溶地区,岩溶管道或者岩溶管网发育成熟,同时上游区域丰富的岩溶地下水通过“地表+地底”径流模式汇入下游造成的;昭平段出现此现象原因可能是水库对水化学的调蓄作用造成的。

三个断面的pH和水温与碳通量的变化趋势没有明显的相关性。这可能由于藻类的生物泵^[37]作用是通过光合作用进行的,主要是日变化为主,体现为白天较高pH和水温,晚上反之亦然^[19,22]。现场监测的梧州断面、昭平断面和阳朔断面的pH和水温与碳通量的变化趋势没有明显的相关性,可知月尺度的pH和水温变化并不能真正反映pH和温度对碳通量的影响,需要对相关的指标进行加密观测才能较为精准的得到相关规律。

6 结论

(1)阳朔段pH值范围为7.1~8.55,梧州段pH值范围7.39~7.80,昭平段7.32~7.93。三个干流都属于偏碱性水质,主要是流域内广泛分布的碳酸盐岩的溶蚀使得河水中形成了碳酸氢盐的缓冲体系;电导率的变动范围分别是阳朔段 $161\sim 267\mu\text{s}/\text{cm}$,梧州段 $241\sim 318\mu\text{s}/\text{cm}$,昭平段 $168\sim 229\mu\text{s}/\text{cm}$,基本沿着主流下移的方向逐渐变大;TDS均值分别为阳朔段 $112.3\text{mg}/\text{L}$,梧州段 $158.5\text{mg}/\text{L}$,昭平段 $112.5\text{mg}/\text{L}$,溶解性固体含量不高。

(2)研究区的类型为 HCO_3^- -Ca型。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 可能主要来自于流域上游的碳酸盐岩溶解, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 是主要的阳离子和阴离子,分别占阳离子和阴离子组成部分的79.4%和82%,梧州段的硫酸根高于上游两个干流可能是由于人类活动影响造成。化学风化类型主要属于岩石风化。

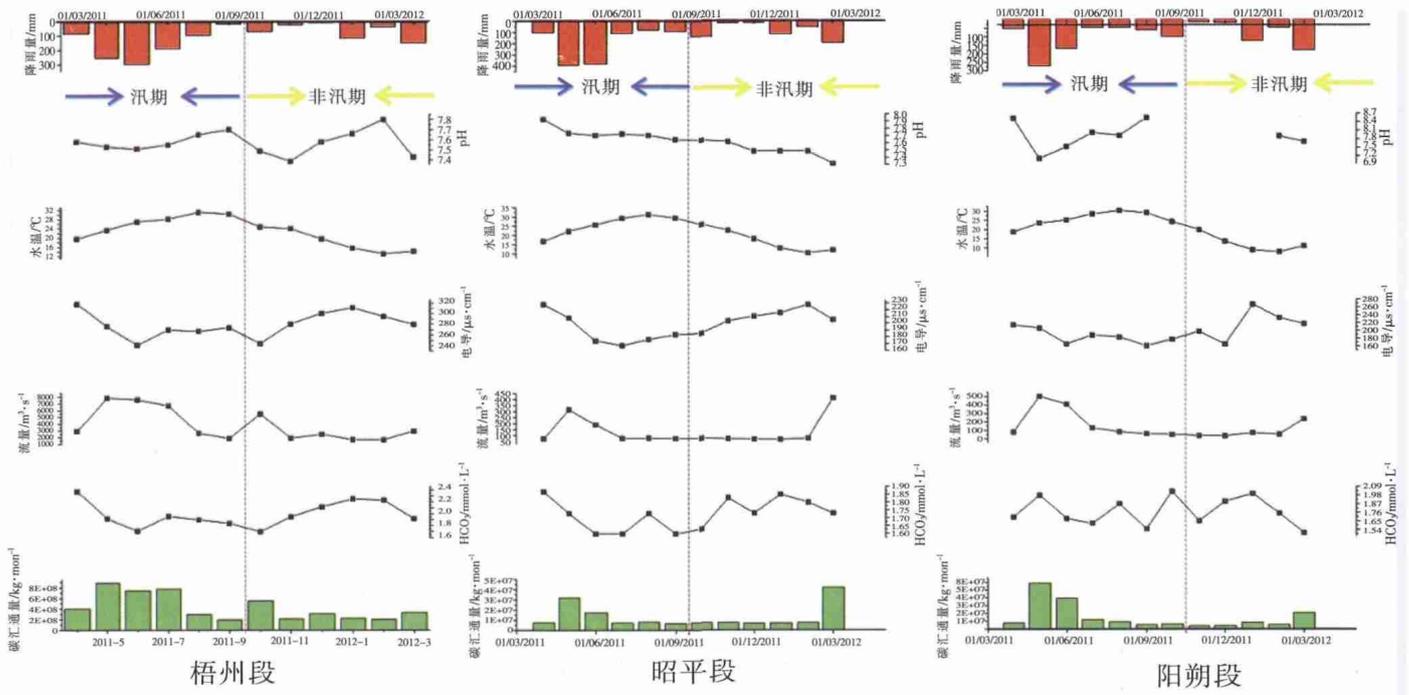


图6 降雨量、pH、水温、电导率、流量、 HCO_3^- 、 C_{sr} 变化趋势图

Fig.6 The change trend of precipitation, pH value, water temperature, Spc, flow, HCO_3^- and C_{sr}

(3) 上游的岩性对西江流域河水化学组成有一定的影响,主要岩性主要受碳酸盐岩控制,部分受硅酸盐岩影响,不受蒸发岩影响。人类影响在使得河水外源酸含量增大的同时,也为碳酸盐岩的溶解提供了动力。阳朔段、昭平段外源酸主要来源于农业活动,梧州段外源酸主要是大气输入和人类活动相互混合的结果。

(4) 在一个完整的水文年中,通过对3个主干流逐月计算可得出西江出口碳通量为 $51.03 \times 10^8 \text{ kg CO}_2/\text{a}$,昭平段和阳朔段分别为 $1.55 \times 10^8 \text{ kg CO}_2/\text{a}$ 和 $1.80 \times 10^8 \text{ kg CO}_2/\text{a}$; 碳通量强度分别为 $15\ 606.13 \text{ kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 、 $10\ 373.61 \text{ kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 和 $32\ 223.08 \text{ kg CO}_2/\text{km}^2/\text{a}$ 。考虑到监测频率会影响碳通量精度,进行短期的昼夜观测或仪器自动监测是未来监测的趋势。

(5) 流量为岩溶碳通量主控因子,降雨影响流量进而影响碳汇效应这种现象可能会受到人为作用的干扰。三个干流水体 HCO_3^- 浓度的变化趋势各有不同,这可能是因为 HCO_3^- 浓度与碳通量的关系比较复杂,涉及到不同的反应机理。三个断面的 pH 值和温度与碳通量没有明显的相关性,这可能是由于生物的“生物泵”作用主要是日变化为主,月尺度的 pH 和水温变化并不能真正反映 pH 和温度对碳通量的影响。

参考文献:

- [1] Hu, M., Stallard, R.F., Edmond, J.M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. Nature, 1982,298:550-553.
- [2] Stallard, R.F., Edmond, J.M. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load [J]. Geophys. Res., 1983,88(C14):9671-9688.
- [3] Stallard, R.F., Edmond, J.M. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs [J]. Geophys. Res., 1987,92(C8):8293-8302.
- [4] Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., Négrel, P. Chemical and physical denudation in the Amazon River basin [J]. Chem. Geol., 1997,142:141-173.
- [5] Dupré, Bernard, Dessert, et al. Rivers, chemical weathering and earth's climate [J]. Comptes Rendus Geoscience, 2003,335 (16): 1141-1160.
- [6] Probst, J.L., Mortatti L., Tardy Y. Carbon river fluxes and weathering CO_2 consumption in the Congon and Amazon river basins [J]. Applied Geochemistry, 1994,9(1):1-13.
- [7] Weijun Cai, Xianghui Guo, Chentung, Arthur Chen, et al. A comparative overview of weathering intensity and HCO_3^- flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi rivers [J]. Continental Shelf Research, 2008,28,1538-1549
- [8] Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. Chem. Geol., 1999,159:3-30.
- [9] Cao J H, Yang H, Kang Z Q. Preliminary regional estimation of

- carbon sink flux by carbonate rock corrosion: A case study of the Pearl River basin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011,56(35):3766–3773.
- [10] Cao Jianhua, Yuan Daoxian, Chris Groves, et al. Carbon fluxes and sinks: the consumption of atmospheric and soil CO₂ by carbonate rock dissolution [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2012,86(4):963–972.
- [11] Tao Z, Gao Q Z, Wang Z G, et al. Estimation of carbon sinks in chemical weathering in a humid subtropical mountainous basin [J]. *Chinese Science Bull*, 2011,56.
- [12] 焦树林,梁虹,丁蓉. 乌江源区白泥河流域化学风化过程及其碳汇效应研究[J]. *科技导报*, 2012,Z1:89–93. (JIAO Shulin, LIANG Hong, DING Rong. Chemical weathering processes and its atmospherical CO₂ consumption of the Bainihe watershed in Wujiang River source drainage basins area [J]. *Science & Technology Review*, 2012,Z1:89–93. (in Chinese))
- [13] 焦树林,罗福家,梁虹,等. 乌江源区阳长流域化学侵蚀作用的碳汇效应[J]. *水土保持学报*, 2012,26(5): 44–48. (JIAO Shulin, LUO Fujia, LIANG Hong, et al. The atmospherical CO₂ consumption in the chemical weathering processes of the Yangchang hydrological station basin in Wujiang River source drainage basins area [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012,26(5):44–48. (in Chinese))
- [14] Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. The carbonate–silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon–dioxide over the past 100 million years [J]. *Am J Sci*, 1983,283:641–683.
- [15] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. *American Journal of Science*, 1987,287:401–428.
- [16] 刘再华, Dreybrodt W, 刘涓. 大气 CO₂ 汇: 硅酸盐风化还是碳酸盐风化的贡献 [J]. *第四纪研究*, 2011, 31:426–430. (LIU Zaihua, W. Dreybrodt, LIU Huan. Atmospheric CO₂ sink: silicate weathering or carbonate weathering [J]. *Quaternary Sciences*, 2011,31:426–430. (in Chinese))
- [17] Liu Z, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO₂ sink: silicate weathering or carbonate weathering [J]. *Appl. Geochem.*, 2011,26: 292–294.
- [18] Jiang Yongjun, Hu Yijun, Mario Schirmer. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and δ¹³C of dissolved inorganic carbon in a karst spring–fed pool [J]. *Journal of Hydrology*, 2013,478:157–168.
- [19] Zhang Cheng, Wang Jinliang, Pu Junbing, et al. Bicarbonate daily variation in a karst river: the Carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2012,86(4):973–979.
- [20] 王华,张春来,杨华,等. 利用稳定同位素技术研究广西桂江流域水体中碳的来源[J]. *地球学报*, 2011,32(6):691–698. (WANG Hua, ZHANG Chunlai, YANG Hua, et al. The application of stable carbon isotope to the study of carbon sources in Guijiang watershed, Guangxi [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2011,32(6):691–698. (in Chinese))
- [21] 黄奇波,刘朋雨,覃小群,等. 桂江流域岩溶碳汇特征[J]. *中国岩溶*, 2011,30(4):437–442. (HUANG Qibo, LIU Pengyu, QIN Xiaoqun, et al. The characteristics of karst carbon sink in the Guijiang catchment [J]. *Carsologica Sinica*, 2011,30(4):437–442. (in Chinese))
- [22] 吕保樱,刘再华,廖长君,等. 水生植物对岩溶水化学日变化的影响—以桂林岩溶水文地质试验场为例 [J]. *中国岩溶*, 2006, 25(4): 335–340. (LV Baoying, LIU Zaihua, LIAO Changjun, et al. The influence of aquatic plants on diurnal variations of hydrochemistry in karst system: a case in the Guilin Karst experimental site [J]. *Carsologica Sinica*, 2006,25(4):335–340. (in Chinese))
- [23] 刘再华,Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO₂ 汇 [J]. *科学通报*, 2007,52: 2418–2422. (LIU Zaihua, Wolfgang Dreybrodt, WANG Haijing. An important CO₂ sink may be generated by global hydrological cycle [J]. *Chinese Science Bulletin*. 2007,52:2418–2422. (in Chinese))
- [24] 刘丛强,蒋颖魁,陶发祥,等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环 [J]. *地球化学*, 2008,(4):404–414. (LIU Congqiang, JIANG Yingkui, TAO Faxiang, et al. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in southwest China [J]. *Geochemical*, 2008,(4):404–414. (in Chinese))
- [25] Amiotte,S.P., Probst,A., Probst,J.L. Influence of Acid Rain on CO₂ Consumption by Rock Weathering: Local and Global Scales [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1995:1563–1568.
- [26] Han Guilin, Liu Cong–Qiang. Hydrogeochemistry of Wujiang River water in Guizhou province, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2001,20(2):240–248.
- [27] Guilin Han, Cong–Qiang Liu. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst–dominated terrain, Guizhou province, China [J]. *Chemical Geology*, 2004,204:1–21.
- [28] Anne–Sophie Perrin, Anne Probst, Jean–Luc Probst. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008,72:3105–3123.
- [29] 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 [J]. *地球科学进展*, 2005,20(4):394–406. (HAN Guilin, LIU Congqiang. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou province, China: constraints on crustal weathering in karst terrain [J]. *Advances in Earth Science*, 2005,20(4):394–406. (in Chinese))
- [30] 陈波,杨睿,刘再华,等. 水生光合生物对茂兰拉桥泉及其下游水化学和 δ¹³C_{CDIC} 昼夜变化的影响[J]. 2014,43(4):375–385. (CHEN Bo, YANG Rui, LIU Zaihua, et al. Effect of aquatic phototrophs on diurnal hydrochemical and δ¹³C_{CDIC} variations in an epikarst spring and two spring–fed ponds of Laqiao, Maolan, SW China [J].

- Geochimical, 2014,43(4): 375 - 385. (in Chinese))
- [31] 莫雪,蒲俊兵,袁道先,等. 亚热带典型岩溶区地表溪流溶解无机碳昼夜变化特征及其影响因素[J]. 第四纪研究, 2014,34(4):873-880. (MO Xue, PU Junbing, YUAN Daoxian, et al. Diel variation and influence factors of dissolved inorganic carbon in a surface creek fed by a karst subterranean stream in subtropical area, SW China[J]. Quaternary Sciences, 2014,34(4):873-880. (in Chinese))
- [32] 高全洲,沈承德,孙彦敏,等. 珠江流域的化学侵蚀[J]. 地球化学, 2001,30(3):223-230.(GAO Quanzhou, SHEN Chengde, SUN Yanmin, et al. Chemical weathering in Zhujiang River catchment [J]. Geochimica, 2001,30(3):223-230. (in Chinese))
- [33] 姚冠荣,高全洲,王振刚,等. 西江下游溶解无机碳含量的时空变异特征及其输出通量[J]. 地球化学, 2008,37(3):258-264. (YAO Guanrong, GAO Quanzhou, WANG Zhengang, et al. Seasonal and spatial variations of dissolved inorganic carbon in the lower reaches of the Xijiang River and its export flux [J]. Geochimica, 2008,37(3):258-264. (in Chinese))
- [34] 何师意,徐胜友,张美良,等. 岩溶土壤中 CO₂ 浓度、水化学观测及其与岩溶作用的关系[J]. 中国岩溶, 1997,16(4):319-324. (HE Shiyi, XU Shengyou, ZHANG Meiliang, et al. Observation on soil CO₂ concentration, hydrochemistry and their relationship with karst processes [J]. Carsologica Sinica, 1997,16(4): 319-324. (in Chinese))
- [35] 胡毅军,蒋勇军,李林立. 表层岩溶泉域短时间尺度岩溶作用碳汇效应初步研究——以重庆市金佛山水房泉域为例 [J]. 中国岩溶, 2011,30(2):169-174. (HU Yijun, JIANG Yongjun, LI Linli. Preliminary study on short-time carbon absorption in epikarst spring basin——A case of the Shuifang spring in Jinfo mountain, Chongqing [J]. Carsologica Sinica, 2011,30 (2):169-174. (in Chinese))
- [36] 刘再华,李强,汪进良,等. 桂林岩溶试验场钻孔水化学暴雨动态和垂向变化解译[J]. 中国岩溶, 2004,23(3):169-176. (LIU Zaihua, LI Qiang, WANG Jinliang. Ground water resource assessment under the conditions to control ground subsidence—a case study in Shanghai city [J]. Carsologica Sinica, 2004,23(3):169-176. (in Chinese))
- [37] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. Earth-Sci Rev, 2010,99:162-172.

Study on Chemical Characteristics, Carbon Flux and Influencing Factors of Typical Rivers in Subtropics

YU Shi^{1,2}, DU Wenyue², SUN Ping'an², HUANG Jie³, LUO Huixian³, LI Youling⁴, HE Shiyi²

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources/Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; Guilin 541004, China; 3. Wuzhou Hydrology & Water Resources Bureau, Wuzhou 543000, China; 4. Guilin Environmental Monitoring Central Station, Guilin 541004, China.)

Abstract: To reveal the effects of carbonate weathering on chemical weathering processes and its carbon sink effect in river catchment, this paper took the Xijiang River in Guangxi as the research object, which is a typical river that flows through subtropical areas in China. The river water samples were collected from three mainstream sections: Yasngshuo, Zhaoping and Wuzhou, which were analyzed regular monthly and intensive observation during heavy rainfall period from April 2011 to March 2012. The research shows the results as follows: (1) The water of the three mainstream sections is alkali waste water and its hydrochemistry type belongs to HCO₃-Ca. EC (electric conductivity) increases gradually along the mainstream, this phenomenon primarily embodies the control effect to chemical characteristics by carbonate rock that is widespread in river catchment; (2) In a whole hydrological year, the total flux of carbon at three mainstream sections were calculated month by month, and 5.10×10¹²kgCO₂/a at the Wuzhou section, 1.55×10¹²kgCO₂/a and 1.80×10¹²kgCO₂/a at the Zhaoping section and Yangshuo section respectively. The intensity of carbon flux is 15 606.13kgCO₂/km²/a, 10 373.61kgCO₂/km²/a and 32 223.08 kgCO₂/km²/a respectively; (3) The flow is the primary factor of karst carbon flux, the phenomenon that rainfall influences flow, further influence the effect of carbon sink, it may be affected by human activity. The change trend of HCO₃⁻ concentrations is different in the water at the three mainstream sections, the possible reason is that the relationship between the HCO₃⁻ concentrations and carbon flux is complex, and it relates various reaction mechanisms. The carbon flux has no obvious correlation with pH value and temperature, it may be caused by the effects that the biological pump is mainly diurnal variation, pH value and hydrological changes can not truly reflect the influence on the carbon sink by pH value and temperature in monthly scale.

Key words: hydrochemistry; carbon sink; change factors; Xijiang River Basin