

基于谱分析的岩溶地下河系统短时间尺度水化学变化研究

曾成¹, 刘再华², 赵敏², 闫志为³, 蒋丽娟⁴, 叶文炳³, 张志卫³

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004;

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

3. 桂林工学院资源与环境工程系, 桂林 541004; 4. 桂林市气象局气象台, 桂林 541001)

摘要: 岩溶地下河系统在无雨条件下, 秋季短时间尺度(10日左右)内其出口处水化学动态具有显著的日周期, 连续功率谱及交叉功率谱分析可以识别这一周期。文章以茂兰自然保护区板寨地下河系统出口为研究对象, 运用频谱分析方法对2007年10月中旬无雨条件下10日左右连续监测的气象要素、水化学数据进行研究, 发现植被覆盖良好的岩溶地下河系统, 出口处水化学动态呈现日动态变化周期, 表现为白天气温升高, 水的pH值升高, 二氧化碳分压、电导率和方解石饱和度降低, 其中pH值对气象要素的响应最为敏感, 二氧化碳分压对水温的响应最为敏感。

关键词: 岩溶地下河; 水化学; 日动态; 谱分析; 交叉谱分析

中图分类号: P641.134; P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2009)03-0039-06

近年来, 随着气象、水文水化学自动监测技术的迅猛发展, 高分辨率的数据记录已经出现, 分辨率可以为15min, 甚至为1min以下, 这使得气象要素对岩溶地下河出口的水化学动态变化的影响研究成为可能。

目前, 国内利用频谱分析技术对岩溶地下河系统的气象要素、水化学指标相互关系的计算研究罕见报道, 大部分的研究主要集中于表层岩溶泉^[1-4]。而大部分测报中的因子筛选主要是用统计上的回归分析法, 但回归分析法常常只是考虑了同时刻因子间的关系, 而没有考虑不同时刻各因子间的关系。交叉谱分析法^[5]则具有考察不同时刻因子间相互作用的功能, 本研究即利用此方法, 以贵州省黔南州荔波县茂兰自然保护区板寨地下河系统为研究区域, 对气象要素、水化学指标之间的关系进行分析。

1 研究区概况

板寨岩溶地下河系统(图1)位于贵州省南部的荔波县, 属珠江流域的柳江水系, 处于茂兰国家级喀斯特

森林自然保护区内, 地理坐标为107°55'~108°05'E, 25°12'~25°15'N, 系统面积约19.034km²。系统行政区划上隶属于荔波县翁昂与洞塘两乡, 其东、南面与广西环江县毗邻, 除与保护区的东、西、北三面相邻的洞塘、立化、永康、翁昂4个乡的政府所在地有公路通达以外, 系统内基本不通公路, 交通不便。

板寨岩溶地下河系统属中亚热带季风性湿润气候, 具有春秋温暖、冬无严寒、夏无酷暑、雨量充沛的中亚热带山地气候特色。年平均气温15.3℃, 气温年较差18.3℃, 1月平均气温5.2℃, 7月平均气温23.5℃。全年降水量在1750~1950mm之间, 集中分布在4~10月, 年平均湿度83%左右。

该系统内土地利用类型主要为森林, 整个系统森林覆盖率很高, 森林树种的组成上, 除了山脊和顶部(通常海拔750m以上)分布有少量的针阔混交林外, 绝大部分地区为阔叶林。由于该系统内土壤极少, 不宜农业生产, 因此, 农耕地非常少, 主要零星分布在覆盖型岩溶地区的洼地底部。

地质构造为NNE向宽缓复式向斜, 岩层倾角平缓, 局部可达15°以上。板寨断裂晚近活动性十分明显, 形成平直的断裂谷地及沟谷, 附近断层崖及断层三角面发育, 在航空照片上具有明显的线性特征。

系统内出露地层主要为中石炭统地层, 岩溶水类型主要为碳酸盐岩裂隙溶洞水, 可分为裸露型与覆盖型两种。系统内主要分布有NE向局部导水正断层,

收稿日期: 2008-05-12; **修订日期:** 2009-01-04

基金项目: 中科院“百人计划”、中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-306); 国家自然科学基金资助项目(40572107); 国家社会公益项目(2005DIB3J067)

作者简介: 曾成(1979-), 男, 博士研究生, 主要从事岩溶生态水文地质学、环境工程地质研究。

E-mail: zcchampion@yahoo.com.cn

洼地长轴方向也主要为 NE 向。落水洞主要分布在水淹坝及更干的呈 NE 向串珠状发育的洼地中,推测以此作为该系统的排泄主通道,该主通道 NW 向大部分系统水由此排泄。经岩溶水文地质测绘发现该主通道东南侧岩溶负地形不发育,未形成大面积的岩溶水补给区。

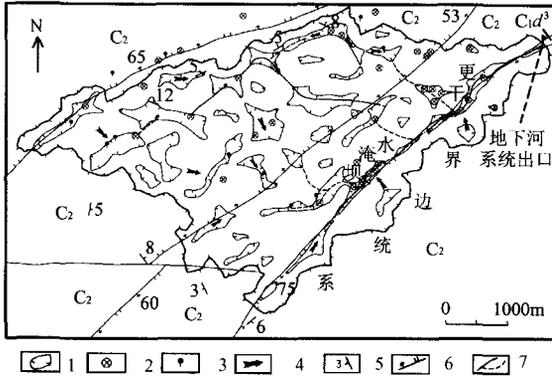


图1 板寨岩溶地下河水文地质图

Fig.1 Hydrogeological map of the Banzhai karst ground river

1—洼地边界;2—落水洞;3—岩泉;4—地下水流向;5—岩层产状;
6—断层;7—地下河(实线为实测,虚线为推测)

系统内喀斯特原始森林的大面积覆盖,改变了岩溶水文地质结构,改善了地表水与地下水的补给、径流及排泄条件,使大气降水、地表水及地下水之间的相互转化产生良性循环,从而为岩溶区生态平衡创造了良好的水文地质环境。

2 研究方法

由于岩溶地下河系统具有动态变化大,水位、水量、水质等变化快速的特点,所以在研究过程中,野外观测采用了水文水化学自动化监测仪器,进而掌握其动态变化过程。自动化监测时间间隔设为 15min,记录地下河出口的水位、电导率(EC)、水温(T)、pH值和降水量。气象要素的观测记录也采用了自动化监测技术,每隔 15min 自动记录太阳辐射、气温、地温、相对湿度和降水量。

2.1 野外监测仪器

利用澳大利亚 GreenSpan 公司生产的 CTDP300 水质多参数自动记录仪,安放在地下河出口,对雨量、水位、pH值、水温和电导率进行自动监测并记录,测量精度分别达到 0.5mm、0.01m、0.01 个 pH 单位、0.01℃和 0.01μS/cm。电导率由温度自动补偿至 25℃的值;

德国 Merck 公司生产的碱度测试盒和 Ca²⁺ 测试盒,用于野外现场测试岩溶水中的 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 的浓

度,精度分别达到 0.1mmol/L(换算值为 6.1mg/L)和 4mg/L;

美国产 HOBO 便携式小型自动气象站,用于观测记录太阳辐射、气温、地温、相对湿度、降水量等,观测时间间隔设定为 15min。

2.2 水样采集与化验

水样一般按月采集。分析水样采集一律采用 60mL 聚己酯瓶,瓶子前期要求用 1:10 的硝酸浸泡 24h,随后用超纯水冲洗之后再用超纯水浸泡 48h,之后放入烘箱 50℃ 烘干为止。现场取样前聚己酯瓶用现场的岩溶水润洗 3 次,取样时将整个瓶子装满,不留气泡,贴上标签。阳离子水样则要求现场滴加 1% 的浓硝酸以便水样的保存。

室内主要分析项目包括 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 浓度,由中国科学院贵阳地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室测定完成。其中阴离子由美国 Dionex 公司产的 ICS-90 型离子色谱仪测定;阳离子则用美国 Varian 公司产的 VBTA MPX 型电感耦合等离子体-光发射光谱仪测定。

由于岩溶水 pH 值、T、EC、Ca²⁺、HCO₃⁻ 随环境变化迅速,所以这些数据将采用现场测得的值^[6-7]。

方解石饱和指数(SI_c)和 CO₂ 分压(P_{co2})的计算利用 WATSPEC 软件进行。P_{co2} 计算公式为:

$$P_{CO_2} = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{K_1 K_{CO_2}}$$

式中:K₁ 和 K_{CO₂}——分别是 H₂CO₃ 和 CO₂ 的平衡常数;

(HCO₃⁻)、(H⁺)——离子的摩尔浓度。

方解石饱和指数(SI_c)则由下式得出:

$$SI_c = \lg\left(\frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_c}\right)$$

式中:K_c——方解石平衡常数;

(Ca²⁺)、(CO₃²⁻)——离子的摩尔浓度。

当 SI_c = 0 时,表示溶液中的方解石呈平衡状态;当 SI_c > 0 时,表示溶液中的方解石浓度已超过饱和,可能沉淀方解石;当 SI_c < 0 时,表示溶液对方解石尚未饱和,可以溶解更多的方解石。

3 监测数据及其计算分析方法

3.1 板寨岩溶地下河系统出口水化学组成

2007 年 9、10、11 月对板寨岩溶地下河出口的岩溶水取样并且进行了化学组成分析(表 1)。该岩溶水以

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为水体的主要阳离子成分,分别占阳离子毫克当量总数的 74% 和 25%; HCO_3^- 作为水体阴离子的主要成分,大约占阴离子毫克当量总数的 93%,水化学类型为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水,反映了岩性对水化学的控制作用。

3.2 饱和指数 (SI_c) 和二氧化碳分压 (P_{CO_2}) 的计算

WATSPEC 程序可以计算每个样品的 P_{CO_2} 和 SI_c 。

表 1 板寨岩溶地下水化学特征

Table 1 Hydrochemical compositions of the Banzhai karst ground river

取样日期 (年-月-日)	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SI_c	P_{CO_2} (Pa)
2007-09-12	19.60	7.75	0.44	0.46	86.00	17.49	0.71	12.78	232.00	370.00	0.502	365.60
2007-10-11	19.21	7.84	0.32	0.50	90.00	19.11	0.86	15.30	244.00	408.00	0.619	309.03
2007-11-09	18.43	7.76	0.47	0.66	94.00	18.77	0.80	14.53	248.00	409.00	0.554	374.97
平均值	19.08	7.78	0.41	0.54	90.00	18.46	0.79	14.20	241.33	395.67	0.556	351.56

为了得到连续的 SI_c 和 P_{CO_2} 变化的情况,还需要知道 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度。由上表可知, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 是该水体中的主要阴阳离子,并且通过对长达一年之久的月取水样分析结果来看, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度与水体的电导率存在一定的线性关系(图 2)。有了线性关系后,便可以通过 CTD300 记录的电导率得到连续的岩溶水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度,结合水温 T , pH 值以及变化微小的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度便可计算出连续的 SI_c 和 P_{CO_2} 值。

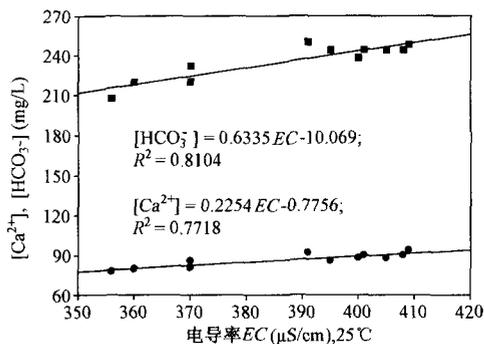


图 2 板寨岩溶地下水系统出口 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$ 与电导率 EC 的线性关系

Fig. 2 Linear relationships between specific conductivity and calcium and bicarbonate, respectively

3.3 气象与水文水化学监测数据

通过仪器自动记录得到了板寨地下水系统出口在 2007 年 10 月 12 日 0:00 到 10 月 22 日 14:45 无雨条件下的气象和水文水化学资料,共计 1020 组数据。经过计算,得到了相应的 P_{CO_2} 和 SI_c (图 3)。图中虚线表

它需要 9 个参数值,分别是水温、pH 和 7 种主要阴阳离子的浓度 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^-)。由于该研究区的岩溶水中 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度都较低,而且观察发现它们在 EC 变化时的波动很小,所以它们的浓度随时间的变化在计算 P_{CO_2} 和 SI_c 时可以忽略。

示气象要素与水化学指标观测数据随时间变化的线性趋势,线性趋势函数系数见表 2。

表 2 气象要素与水化学指标趋势函数系数

Table 2 The coefficients of the trendlines of meteorological and hydrochemical factors

方程	$x_i = a \cdot t + b$		
项目	a	b	R^2
水温	-0.000 3	19.033	0.768 3
pH	0.000 05	7.511 5	0.775
电导率	-0.004	413.83	0.006 9
Ca^{2+}	-0.000 9	92.503	0.006 9
HCO_3^-	-0.002 6	252.09	0.006 9
SI_c	0.000 08	0.318 6	0.405 5
P_{CO_2}	-0.137 2	684.5	0.605 4
地温	-0.002 5	20.716	0.799 1
气温	0.000 09	15.941	0.000 05
RH	-0.021 6	84.83	0.172 7
太阳辐射	0.093 4	58.746	0.023 2

3.4 监测数据的计算处理分析方法

岩溶地下水系统出口处水化学指标以及气象要素是随着时间而变化的,自动化监测可以得到一组有序的数据,这也就是时间序列。这一时间序列变化曲线可看成是由多种不同频率振动的规则波叠加而成。在频率域上比较不同频率的波的方差贡献大小,可分析出振动的主要频率或周期,从频率域上分析时间序列的方法,称为谱分析。交叉谱方法是研究两个不同序列的联合谱分析,这时的波谱是反映两个不同序列在频率域变化上的相互关系。

本文利用上述 2007 年 10 月 12 日 0:00 到 10 月 22 日 14:45 的板寨气象以及水文水化学资料,共计 1020

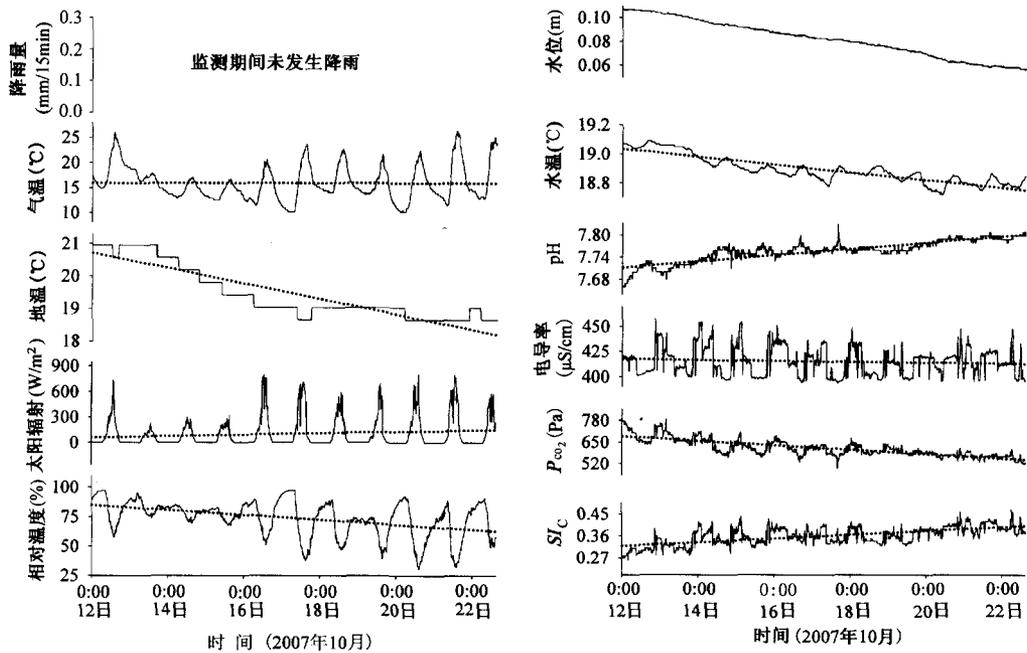


图3 板寨岩溶地下河流域气象要素与水文水化学过程

Fig.3 Variations in meteorological and hydrochemical parameters of the Banzhai karst ground river

组数据,利用连续功率谱、交叉谱分析的方法进行研究分析。由于一次10天左右时间尺度的天气系统,可能使得气象要素有一定的趋势,为了消除这一影响,本文将原始数据用一次线性函数进行拟和,求出气象要素和水化学指标的趋势,再将气象、水化学数据减去趋势项,从而消除了趋势影响,在此基础上,再进行频谱分析^[8-13]。在频谱分析的计算过程中,本文依据以下算法,利用 Fortran90 编程语言编写了相应的计算程序。

3.4.1 连续功率谱计算方法^[14-16]

(1)先求出序列的落后相关系数

$$r(\tau) = \frac{s(\tau)}{s^2} = \frac{1}{n-\tau} \sum_{i=1}^{n-\tau} \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s} \right) \left(\frac{x_{i+\tau} - \bar{x}}{s} \right)$$

(τ = 0, 1, 2, ..., m)

式中:s——样本标准差;

m——最大落后时间长度,通常选择为 n/3 ~ n/10 之间。

(2)计算平滑功率谱密度的估计值

$$S_l = \frac{B_l}{m} \left[r(0) + \sum_{\tau=1}^{m-1} r(\tau) \left(1 + \cos \frac{\pi\tau}{m} \right) \cos \frac{l\pi\tau}{n} \right]$$

式中:l = 0, 1, 2, ..., m

$$B_l = \begin{cases} l & (l \neq 0, m) \\ 0.5 & (l = 0, m) \end{cases}$$

(3)波数 l 与周期换算

$$T_l = \frac{2m}{l}$$

3.4.2 交叉谱计算

交叉谱分析是揭露两个时间序列在不同频率上相互关系的一种分析方法。

(1)先求出两个序列相应的落后交叉相关系数

$$r_{12}(\tau) = \frac{1}{n-\tau} \sum_{i=1}^{n-\tau} \left(\frac{x_{1i} - \bar{x}_1}{s_{x_1}} \right) \left(\frac{x_{2i+\tau} - \bar{x}_2}{s_{x_2}} \right)$$

(τ = 0, 1, 2, ..., m)

式中:s_x——样本标准差;

m 意义同前。

(2)计算平滑协谱与正交谱的估计值

$$\begin{cases} P_{12}(l) = \frac{B_l}{m} \left\{ r_{12}(0) + \frac{1}{2} \sum_{\tau=1}^{m-1} [r_{12}(\tau) + r_{21}(\tau)] \right. \\ \quad \left. \left(1 + \cos \frac{\pi\tau}{m} \right) \cos \frac{l\pi\tau}{m} \right\} \\ Q_{12}(l) = \frac{B_l}{m} \left\{ \sum_{\tau=1}^{m-1} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{\pi\tau}{m} \right) \sin \frac{l\pi\tau}{m} \right] \right. \\ \quad \left. [r_{12}(\tau) - r_{21}(\tau)] \right\} \end{cases}$$

式中:l, B_l 意义同前。

(3)凝聚谱

$$R_{12}^2(l) = \frac{P_{12}^2(l) + Q_{12}^2(l)}{P_{11}(l)P_{22}(l)}$$

4 功率谱与交叉谱分析结果

4.1 连续功率谱计算结果

图4为板寨地下河系统气象要素和系统出口水化学指标的连续功率谱图。这里取最大落后时间长度 m 为 $n/7$ 的整数部分 145。从图4可以看出,系统的气象要素和出口处的水化学指标的功率谱峰值主要集中在 24h 周期处,反映出该岩溶地下河系统具有比较强烈的日动态变化特征。

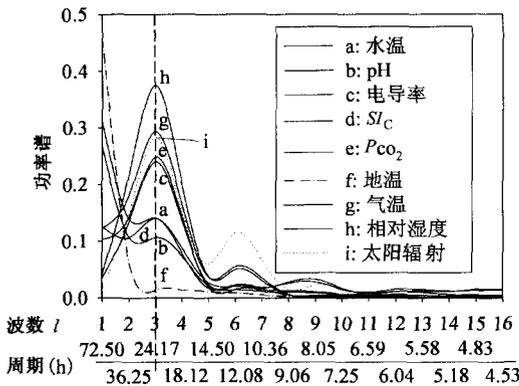


图4 板寨地下河气象和水化学连续功率谱

Fig.4 Continuous power spectrum of meteorological factors and hydrochemistry of the Banzhai karst ground river

4.2 交叉谱计算结果与分析

凝聚谱分析可以确定两个时间序列周期振动间的关系以及密切程度,其值越接近于 1,则反映两个序列在相应的振动周期处相关性越强^[5]。图5为板寨地下河系统气象要素和出口水化学指标的凝聚谱图。这里取最大落后时间长度 m 为 $n/7$ 的整数部分 145。从图5可以看出,系统的气象要素和出口处的水化学指标的凝聚谱峰值主要集中在 24h 周期处,反映出该岩溶地下河系统的水化学指标的 24h 振动周期受该系统短时间尺度上气象要素 24h 振动周期的控制。

从图5还可以看出:气象要素中的相对湿度、气温、太阳辐射对系统出口水化学指标的影响显示出明显的次序性,即与各气象要素相对应的系统出口水化学指标的凝聚谱峰值排序为 pH 值 $> P_{CO_2} > EC > SI_c$ 。这表明该岩溶地下河系统出口的水化学指标对气象要素振动周期响应的敏感程度为 pH 值 $> P_{CO_2} > EC > SI_c$ 。

水温对系统出口水化学指标的影响也显示出明显的次序性,即与水温相对应的系统出口水化学指标的凝聚谱峰值排序为 $P_{CO_2} > EC > pH$ 值 $> SI_c$ 。这表明

该岩溶地下河系统出口的水化学指标对水温振动周期响应的敏感程度为 $P_{CO_2} > EC > pH$ 值 $> SI_c$ 。

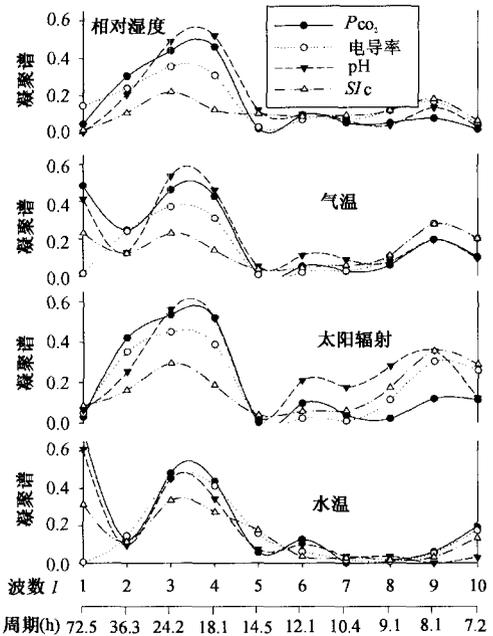


图5 板寨地下河气象和水化学的凝聚谱

Fig.5 Cross spectrum of meteorological factors and hydrochemistry of the Banzhai karst ground river

从以上可以推断:pH值对气象要素的响应比较敏感,而 P_{CO_2} 对水温的响应比较敏感,这说明岩溶地下河出口处水的 pH 值的影响因素可能不仅仅是由 P_{CO_2} 来控制,可能还存在着机理更为复杂的生物地球化学作用的控制,值得进一步探索。

平滑协谱反映了两个时间序列在某个波数、周期上的同位相相关程度。在用凝聚谱识别出该岩溶地下河系统的水化学指标的振动周期是受该系统短时间尺度上气象要素 24h 振动周期的控制的基础上,分析对比 24h 振动周期上气象要素与水化学指标之间的平滑协谱(图6),可以看出:相对湿度与 P_{CO_2} 、 EC 、 SI_c 呈正相关,与 pH 呈负相关;太阳辐射、气温、水温与 P_{CO_2} 、 EC 、 SI_c 呈负相关,与 pH 呈正相关,表明在白天,随着太阳辐射、气温、水温的升高和相对湿度的降低,pH 升高, P_{CO_2} 、 EC 、 SI_c 降低。

5 结论

凝聚谱分析可以确定两个时间序列周期振动间的关系以及密切程度。气象要素中的相对湿度、太阳辐

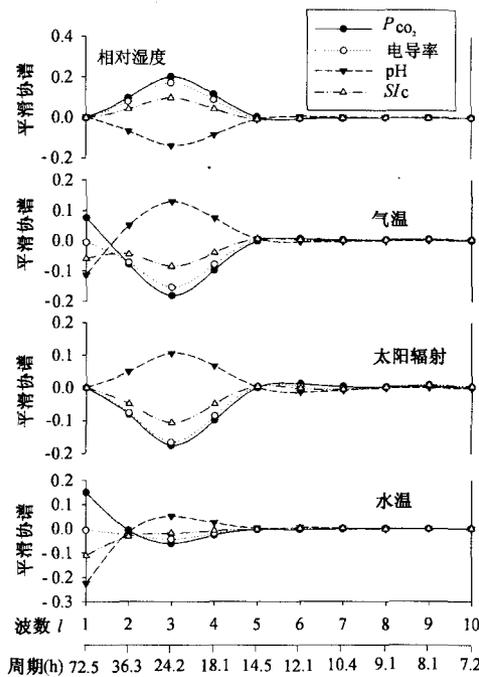


图6 板寨地下河气象要素和水化学平滑协谱

Fig.6 Smoothed cospectrum of meteorological factors and hydrochemistry of the Banzhai karst ground river

射、气温对于pH值的影响较敏感,随后才是 P_{CO_2} 、 EC 、 SI_c ,说明气象要素控制着岩溶系统的生物地球化学作用过程;而水温对水化学指标的影响程度从强到弱依次为 P_{CO_2} 、 EC 、 pH 、 SI_c ,说明水温主要控制着岩溶水系统的物理化学作用过程。两种作用过程共同作用于岩溶地下河系统出口水化学动态变化,而频谱分析这一技术可以在一定程度上区分识别这两种作用过程。

本文利用频谱分析的方法,探讨了岩溶地下河系统气象要素与水化学指标间的相互关系,得出了相应气象要素、水化学指标间的凝聚谱、平滑协谱,这些参数在一定程度上可能反映了喀斯特森林植被对水文水化学变化的作用,对今后小尺度岩溶地下河系统生态状况综合评价指标的建立具有一定的借鉴意义。

致谢:在论文写作前期的野外水文地质测绘过程中,得到了贵州省茂兰国家级自然保护区管理局冉景丞局长、熊志斌高级工程师的指导与帮助,直接参与野外水文地质测绘的人员有熊志斌高工等;水样分析过程中,中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶动力学重点实验室孙海龙博士、中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室刘彦博士研究生和黄荣生老师、西南大学地理科学学院王海静硕士研究生给予了帮助,在此向他们表示感谢!

参考文献:

[1] 刘再华, Chris Groves, 袁道先, 等. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例[J]. 水文地质工程地质, 2003, 30(4): 13-18.

[2] 章程, 袁道先, 曹建华, 等. 典型表层岩溶泉水短时间尺度动态变化规律研究[J]. 地球学报, 2004, 25(4): 467-471.

[3] Xiahong Feng, James W Kirchner, Colin Neal. Spectral analysis of chemical time series from long-term catchment monitoring studies: hydrochemical insights and data requirements[J]. Water, air, and soil pollution, 2004, 4: 221-235.

[4] Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, et al. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: CO_2 and dilution effects[J]. Journal of Hydrology, 2007, 337(1-2): 207-223.

[5] 汪四水. 基于交叉谱分析法的因子选择[J]. 数学的实践与认识, 2005, 35(11): 153-157.

[6] 刘再华, Wolfgang Dreybrodt. 岩溶作用动力学与环境[M]. 北京: 地质出版社, 2007.

[7] 袁道先, 刘再华, 林玉石, 等. 中国岩溶动力系统[M]. 北京: 地质出版社, 2002.

[8] 王冰, 袁春红, 鲜文龙. 南海海温与云南省降水的谱分析[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 1996, 18(3): 267-270.

[9] 陈淑琴, 黄辉, 邵春海. 南海登陆热带气旋对长江三角洲地区降水的影响[J]. 应用气象学报, 2004, 15(6): 688-695.

[10] 吴战平. 贵州夏季降水场与秋粮产量的交叉谱分析[J]. 耕作与栽培, 1989(3): 53-55.

[11] 蒙伟光, 陈谋. 袭击湛江市热带气旋的谱分析[J]. 广西气象, 1998, 19(3): 15-17.

[12] 赵雪花, 黄强. 黄河上游径流变化的影响因素分析研究[J]. 自然科学进展, 2004, 14(6): 700-704.

[13] 杨清书, 吴超羽, 倪培桐. 傅氏变换在短序列确定海平面变化趋势中的应用[J]. 热带地理, 1996, 16(2): 107-113.

[14] 黄嘉佑. 气象统计分析与预报方法[M]. 北京: 气象出版社, 2004: 215-238.

[15] 黄忠恕. 波谱分析方法及其在水文气象学中的应用[M]. 北京: 气象出版社, 1983.

[16] 陈葆仁, 洪再吉, 汪福. 地下水动态及其预测[M]. 北京: 科学出版社, 1988.

- a tracer [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001 (54): 163 – 174.
- [32] Charette M A, Splivallo R, Herbold C. Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes [J]. *Marine Chemistry*, 2003(84): 113 – 121.
- [33] Kim G, Ryu J W, Hwang D W. Radium tracing of submarine groundwater discharge (SGD) and associated nutrient fluxes in a highly-permeable bed coastal zone, Korea [J]. *Marine Chemistry*, 2008(109): 307 – 317.
- [34] Lee D R. A device for measuring seepage flux in lakes and estuaries [J]. *Limnology and Oceanography*, 1977 (22): 140 – 147.

Groundwater discharge in coastal zones

SU Ni, ZHANG Lei, ZHANG Yao-ling, DU Jin-zhou

(*State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China*)

Abstract: Submarine groundwater discharge (SGD) is an important process of land-ocean interaction in coastal zones and adjacent sea areas. It serves as a pathway for terrestrial substance, especially land-nutrients and pollutants, to the coastal ocean. Generally speaking, the groundwater discharge can be estimated by: (1) hydrological calculation; (2) direct measurement; (3) geochemical tracing. In the present paper, the geochemical tracing of radium isotopes for the estimation of groundwater discharge is mainly discussed. By using this method, the data of radium isotope in the northeast coast of Hainan are examined and the corresponding groundwater discharge flux is estimated $0.015\text{dm}^3(\text{d}\cdot\text{cm}^2)$.

Key words: terrestrial substance; submarine groundwater discharge; geochemical tracing; radium isotope

责任编辑:汪美华

(上接第 44 页)

A study of short-time scale variation in hydrochemistry of karst ground river based on spectrum analysis

ZENG Cheng¹, LIU Zai-hua², ZHAO Min², YAN Zhi-wei³, JIANG Li-juan⁴, YE Wen-bing³, ZHANG Zhi-wei³

- (1. *Karst Dynamics Laboratory, MLR, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin 541004, China*;
- 2. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China*;
- 3. *Department of Resources and Environmental Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, China*;
- 4. *Observatory of Guilin Weather Bureau, Guilin 541001, China*)

Abstract: In normal days of no rainfall, the hydrochemical variation of the exit of a karst ground river system has a remarkable diurnal periodicity on a short time scale (about 10 days) and the periodicity can be identified using continuous power spectrum analysis and cross spectrum analysis. In this article, taking the outlet of the Banzhai karst ground river system in the Maolan Nature Reserve as an example and using the method of spectrum analysis, the authors investigate the data of meteorological factors and hydrochemistry which were continuously monitored for about ten days of no rainfall in the middle October in 2007. The results indicate that the hydrochemical variation of outlet of the karst ground river system covered with virgin forest shows a remarkable diurnal periodicity. The water pH rose, whereas CO₂ partial pressure, electric conductivity and calcite saturation index drop during daytime when the air temperature rose. The response of water pH to meteorological factors and the response of CO₂ partial pressure to water temperature are most sensitive.

Key words: karst ground river; hydrochemistry; diurnal variations; spectrum analysis; cross spectrum analysis

责任编辑:汪美华