

中国西南河流碳、氮运移机制及其对水文条件变化的响应: 以西江为例

李思亮^{1*} 钟君¹ 李彩¹ 刘静² 岳甫均³ 任奕蒙¹ 徐森¹

1. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072; 2. 贵州财经大学 管理科学学院, 贵阳 550025;
3. 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 550081

摘要: 流域碳、氮的生物地球化学循环过程关联着区域/全球尺度的气候变化, 同时受到气候条件变化的影响。本次研究以我国西南喀斯特地区的西江为例, 通过时间序列的高频次样品采集和分析, 揭示水文条件变化对河流碳、氮动态变化的影响及其控制机制。结果表明, 在高流量条件下, 化学风化的加速、土壤 CO₂ 的汇入及流域内有机质的降解导致了水体 δ¹³C_{DIC} 偏负, 碳酸盐矿物的快速风化致使河水 HCO₃⁻ 浓度表现出强烈的“化学稳定性”; 对 DIC、δ¹³C_{DIC}、流量、温度的联合分析表明, 矿物溶解、土壤 CO₂ 的汇入与河流中有机质降解的共同作用导致了西江河水碳动态的季节变化; 河水 NO₃⁻ 浓度在高流量条件下并未表现出明显的稀释效应, 反应了人为输入和化学转化过程对 NO₃⁻ 浓度的影响; 硝酸盐氮、氧同位素的分析结果表明, 西江 NO₃⁻ 来源受人为活动影响较大, 主要转化过程为硝化作用; 同位素和水化学证据表明碳酸、硫酸、硝酸共同参与流域岩石化学风化, 雨季外源酸参与风化的减弱是河流中 HCO₃⁻ 稀释的重要原因。

关键词: 碳同位素; 氮同位素; 化学风化; 水文条件

中图分类号: P592 文章编号: 1007-2802(2019) 03-0499-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.055

The Transport Processes of Carbon and Nitrogen under Various Hydrological Conditions in the Carbonate-rich Areas, Southwest China: Example from the Xijiang River

LI Si-liang^{1*}, ZHONG Jun¹, LI Cai¹, LIU Jing², YUE Fu-jun³, REN Yi-meng¹, XU Sen¹

1. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. School of Management Science, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: The biogeochemical cycle of carbon/nitrogen in the catchment are related with the climate change on regional/global scale and are also affected by changes in climatic conditions. In the karst area of Southwest China, high-frequency sampling campaigns and analyses were conducted to elucidate carbon/nitrogen dynamics under various hydrological processes in the Xijiang River. The main conclusions are listed below. Higher contributions of δ¹³C-depleted soil CO₂ fluxing into the river, induced by high discharge, would shift δ¹³C_{DIC} to more negative values, whereas HCO₃⁻ would exhibit stronger chemostatic responses due to fast carbonate dissolution. Mineral weathering, soil CO₂ influx, and organic matter degradation in the river are responsible for the carbon temporal dynamics in the Xijiang River through the combined analyses of DIC, δ¹³C_{DIC}, discharge and water temperature. Dilution effects were not observed for NO₃⁻ with high-discharge conditions, indicating the attribution of anthropogenic activities and transformation. Carbonic acid, sulfuric acid and nitric acid participate in the chemical weathering of the catchment. The ions produced by the weathering of carbonate rock show obvious chemostatic responses for the increase in discharge, while the decrease in exogenous acid involved in weathering play an important role in the dilution of HCO₃⁻ in the river.

Key words: carbon isotope; nitrogen isotope; chemical weathering; hydrological condition

收稿编号: 2018-179 2018-08-31 收到 2018-11-01 改回

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目(41422303); 国家重点研发计划项目(2016YFA0601002)

第一作者及通信作者简介: 李思亮(1978-), 男, 教授, 获第17届侯德封奖, 研究方向: 流域风化和地表过程. E-mail: siliang.li@tju.edu.cn.

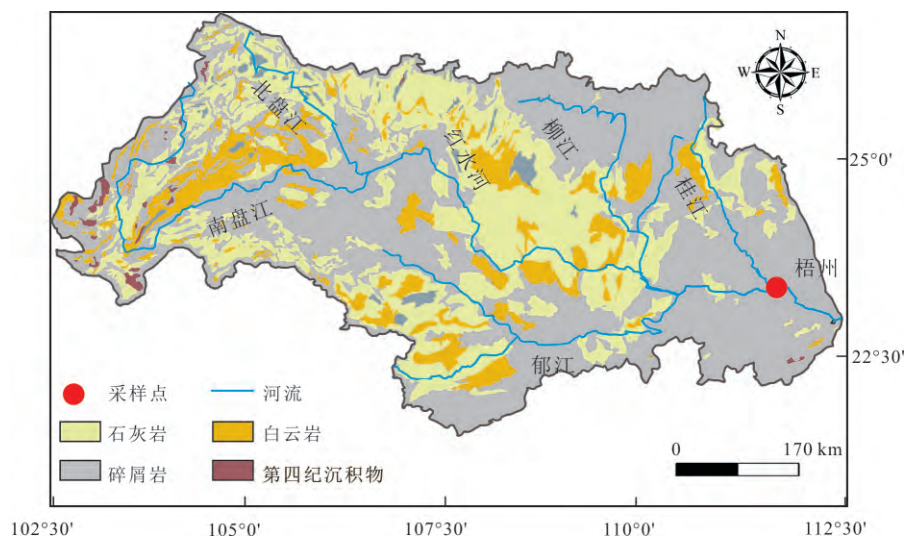
河流是连接陆地和海洋的纽带,也是陆地水生生态系统重要的组成部分,河流的生源物质输送是区域/全球物质生物地球化学循环中的重要环节。河流化学对于在流域或区域尺度上了解矿物溶解和沉淀、离子交换、养分运移等河流生物地球化学过程具有重要的作用(Li *et al.*, 2010a, 2010b; Maher and Chamberlain, 2014; Torres *et al.*, 2016)。流域碳和营养元素循环受到水文条件和生物地球化学过程的控制,这些过程可通过复杂的反馈机制调节地球长时间尺度的气候变化(Burt *et al.*, 2015)。

基于低频次的河流样品采集分析对于河流物质迁及流域化学风化的准确评估具有局限性(Moon *et al.*, 2014)。河流物质输出的季节变化以及极端天气事件中的物质输出变化非常大,研究表明,碳、氮流失对不同强度降雨的响应过程具有明显的差异。Raymond 和 Oh(2007)对美国密西西比河流域多年的流量和碳形态(DIC, DOC, POC)进行的联合分析发现,随着降雨和流量的增加,流域输出的各种形态的碳都呈增长趋势,而输入水体的土壤有机质通过降解将向水体补充碳氮等无机物和营养盐,水土界面也可直接向水体输送氮磷等营养物,这些都将影响河流水质的变化。Iqbal(2002)的研究表明,暴雨数小时后 Cedar 河 NO_3^- 浓度高于暴雨前的 3 倍,而随后一天内 NO_3^- 浓度又恢复到暴雨前的水平。这些研究均证明不同季节和极端天气事件中水文条件变化对河流碳、氮等物质输送的影响十分巨大,不可忽略。

中国西南的西江流域位于世界上最大的喀斯特地貌连片分布区,流域受典型的季风气候控制,河流流量在丰水期受降雨影响较大,河流溶解质输送在丰水期也随之发生明显变化。前人对西江流域的研究主要涉及河流的水化学组成和碳、氮通量(Gao *et al.*, 2009; 刘凌和贺国庆, 2005)、化学风化过程(Li *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2014)以及极端降雨条件对河流碳动态变化的影响(Sun *et al.*, 2007)等。前人的研究发现流域河水的主要离子具有显著的时间变化特征,并且证明了极端降雨事件对河流水化学具有重要影响。然而,水文条件变化对河流碳、氮动态变化的影响机制亟待进一步明确。本次研究在前人研究的基础上,通过对西江河口进行高时间频率的采样,分析了河流水化学与碳、氮稳定同位素组成,探讨季风气候区流域碳、氮输出的动态变化与化学风化及其影响机制,以期加深对流域碳、氮的生物地球化学循环过程与流域侵蚀的认识。

1 研究区概况

西江起源于云贵高原西部的马雄山,向东南流经喀斯特地区,最后汇入中国南海(图 1)。西江流经世界上连片分布面积最大的喀斯特地区——云贵高原和广西丘陵盆地,流域内碳酸盐岩出露广泛,出露面积约占流域总面积的 50%。西江是珠江的主要支流,干流全长 2075 km,流域面积 353 120 km^2 ,占珠江流域面积的 77.8%。西江流域属于亚热带湿润季风气候区,年平均气温为 14~22 $^{\circ}\text{C}$,年



修改自 Zhong 等(2018)

图 1 西江流域采样图

Fig.1 The sampling map of the Xijiang River catchment

降水量为 1200~2200 mm 降水主要集中在每年的 4~9 月(丰水期)(Han *et al.*, 2018; 刘丛强, 2007)。

西江上游流域的岩性主要为前寒武系至第四系碳酸盐岩(Gao *et al.*, 2009)。流域中上游暴露的地层主要为二叠系和三叠系碳酸盐岩(如石灰岩和白云岩)以及含煤地层,含煤地层通常富含硫化物(Li *et al.*, 2008);中下游主要分布前寒武系变质岩(如片岩和片麻岩)和岩浆岩(主要是花岗岩)。流域分布有少量的蒸发岩,但未见含盐地层的记录(Gao *et al.*, 2009)。西江流域土壤类型主要为红壤、石灰红壤和红土红壤(Xu and Liu, 2010)。

2 样品采集与分析

本次研究采样时间为 2013 年 10 月至 2014 年 9 月,基于时间序列每月对西江河口进行河水样品采集(图 1)并在丰水期根据流量变化进行择日采样。河水样品均通过乘船到河道中间采集,以最大限度减少陆地污染的影响。样品采集后储存在高密度聚乙烯瓶中,并短时间通过 0.45 μm 的 Millipore 醋酸纤维素滤膜过滤。采样瓶在使用前预先在实验室内使用盐酸清洗,并使用 Milli-Q 水冲洗。

河水的温度(*t*)、pH、电导率(EC)均在野外现场测定。河水碱度在样品采集后尽快用 0.02 mol/L 的稀盐酸滴定测得。用于测定阳离子的样品过滤后加入硝酸酸化至样品 pH ≤ 2。阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定,阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)使用离子色谱仪测定,测试结果的标准偏差为 5%。溶解性无机碳的碳同位素(δ¹³C_{DIC})值采用 Li 等(2010b)

改进的测试方法测定。首先用磷酸将水样中的 DIC 转化为 CO₂,然后利用真空管线提取并使用 MAT 252 质谱仪测定 CO₂ 的 δ¹³C 值。测试结果相对于标准 V-PDB 使用符号 δ 表示,测试精度为 0.1‰。

河水硝酸盐的氮、氧同位素测试采用反硝化细菌法(Sigman *et al.*, 2001; Yue *et al.*, 2017)。反硝化细菌(致金色假单胞菌 *Pseudomonas aureofaciens* ATCC 13985)在厌氧环境下将 NO₃⁻ 全部转化为 N₂O,通过同位素质谱仪测定 N₂O 的 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O (IsoPrime, GV, UK)。采用国际标准(USGS-32, USGS-34, USGS-35, IAEA-N3)校准样品(Casciotti *et al.*, 2002),每个样品测试两次,δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 的标准偏差分别小于 0.3‰和 0.5‰。

3 结果

3.1 DIC 浓度与 δ¹³C_{DIC} 变化特征

西江河水的 DIC 浓度为 1090~2282 μmol/L,其中枯水期 DIC 浓度高于丰水期(图 2)。δ¹³C_{DIC} 值具有明显的季节变化规律,其中丰水期较枯水期偏负,δ¹³C_{DIC} 值为 -15.6‰~-9.1‰,低于以往对西江干流(-13‰~-6.6‰, Wei *et al.*, 2013)和支流北盘江(-11.1‰~-2.4‰, Li *et al.*, 2008)的研究,具体见 Zhong 等(2018)。

3.2 NO₃-N 浓度与其 δ¹⁵N、δ¹⁸O 变化特征

西江河水 NO₃-N 浓度为 0.46~1.87 mg/L,枯水期和丰水期的均值分别为(1.31±0.36) mg/L 和 (1.20±0.44) mg/L(图 3)。枯水期 NO₃⁻ 浓度变化幅度较小,随河流流量增长而略有增长,而在降雨

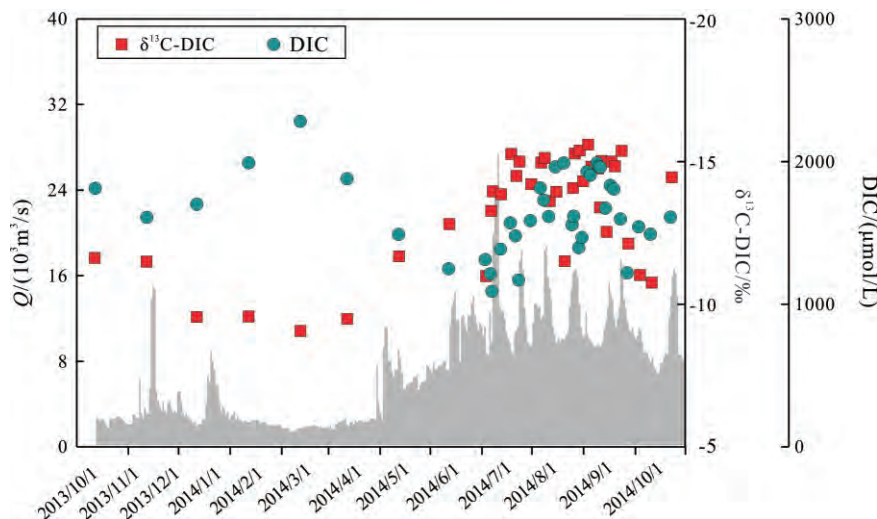


图 2 西江河水 DIC 浓度及 δ¹³C_{DIC} 随流量的变化特征

Fig.2 Variations in DIC concentrations and δ¹³C_{DIC} in the Xijiang River along with discharge

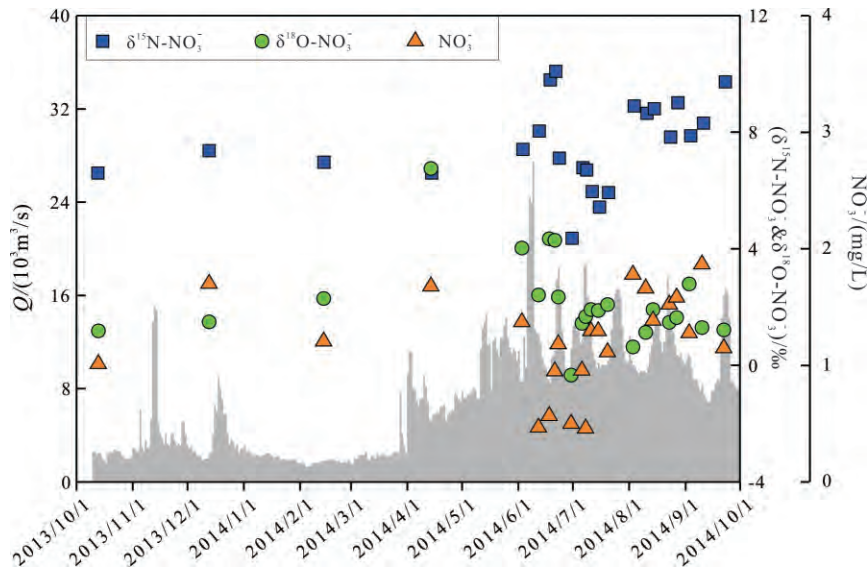


图3 西江河水 NO₃⁻ 浓度及其氮氧同位素随流量的变化特征

Fig.3 Variations in NO₃⁻ concentrations and dual isotopes of NO₃⁻ in the Xijiang River along with discharge

多发的6月和7月份, NO₃⁻ 浓度随流量变化波动幅度较大, 在8~9月份河流流量增加时, NO₃⁻ 浓度明显增大。δ¹⁵N-NO₃⁻ 值为 4.4‰~10.1‰, 其中枯水期和丰水的平均值分别为 7.0‰±0.4‰和 7.7‰±1.6‰。与 NO₃⁻ 浓度变化相似, 丰水期 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值较枯水期变化幅度较大, 并且在几次降雨事件后 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值达到最高值。δ¹⁸O-NO₃⁻ 值为 -0.3‰~6.8‰, 枯水期和丰水期的平均值分别为 1.7‰±0.6‰和 2.2‰±1.6‰。丰水期 δ¹⁸O-NO₃⁻ 值变化较大, 而枯水期变化不明显, 结果见 Li 等(2019)。

4 讨论

4.1 DIC、NO₃⁻ 浓度和流量关系

研究表明, 中国西南季风区河流溶解质浓度的

变化和流量的变化具有显著的相关性 (Li *et al.*, 2010b; Wei *et al.*, 2013; Zhong *et al.*, 2017b)。与丰水期相比, 枯水期流域内物质从陆地被输送至河流的时间更长, 因此枯水期溶质浓度较高而丰水期溶质浓度更低。较低的离子浓度可归因于稀释效应影响, 这与亚热带河流中流量增加导致的离子变化模式一致 (Mortatti and Probst, 2003; Rai *et al.*, 2010)。Tipper 等 (2006) 研究表明, 当径流的排放超过基流时, 大多数溶解质的风化来源被限制, 从而导致适度的稀释效应。此外, 河水与岩石的相互作用是影响水化学的另一个因素, 富含离子的土壤水的输入可以引发岩石风化反应 (Clow and Mast, 2010; Maher and Chamberlain, 2014)。DIC、NO₃⁻ 离子浓度对河流流量变化的响应如图 4 所示。溶解质

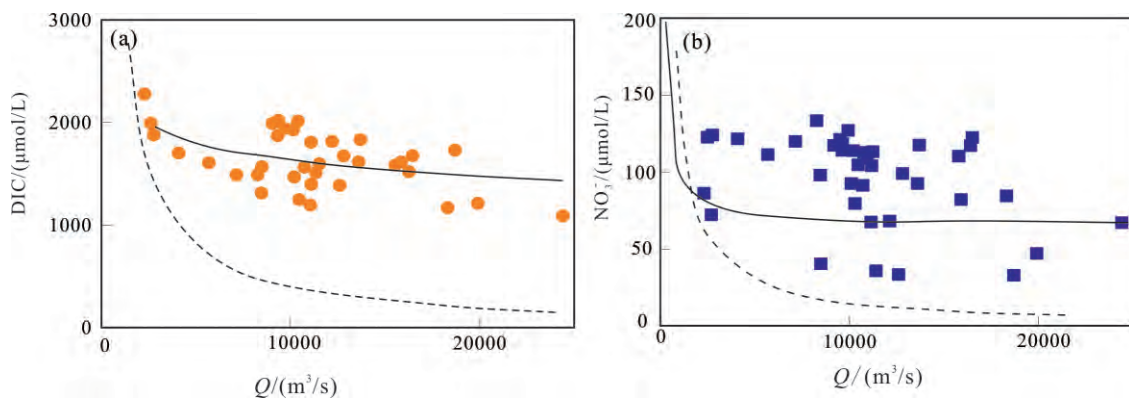


图4 DIC 浓度(a)、NO₃⁻ 浓度(b)和流量的变化关系

Fig.4 Plots showing the relationship between discharge and DIC concentration (a), and Plots showing the relationship between discharge and NO₃⁻ concentration (b)

的浓度与河流流量呈负相关,可以用幂函数关系来表示(Godsey *et al.*, 2009; Clow and Mast, 2010):

$$C = a \times Q^b \quad (1)$$

式中 a 是常数, b 为稀释效应的偏差。“化学稳定性”被定义为离子的变化随流量变化的相对稳定的行为。当 $b = 0$, 则溶质表现为完全的化学稳定性; 当 $b = -1$, 则表明离子浓度完全受流量稀释控制, 并且溶质通量表现为恒定值; 当 $-1 < b < 0$, 稀释效应和化学稳定性行为都会影响溶质浓度; 当 $b > 0$ 时, 较高流量带来更多的陆源物质的输入, 导致溶质浓度随流量增加(Zhong *et al.*, 2017a)。

$C-Q$ 关系的差异表明, 不同主离子受到不同的生物地球化学过程的影响。如图 4a 所示, DIC 浓度随时间的变化较小, 表现出强烈的化学稳定性行为。 NO_3^- 浓度和流量没有明显的关系(图 4b), 可能是因为外源性人为来源和相关的生物地球化学过程(例如硝化和反硝化)抵消了部分稀释效应的影响。一些河水样品的 NO_3^- 浓度接近或低于理论稀释曲线(图 4 中虚线), 表明外源和生物过程可能在改变 NO_3^- 浓度中起到了重要的作用。

4.2 河流碳动态变化及其控制因素

西江河水 DIC 通量占总碳(TC)通量的 80.7%~89.3%(Zhong *et al.*, 2018)。因此, 辨析 DIC 的动态变化对于理解西江流域碳循环具有重要的作用。DIC 浓度的动态变化既反映了其混合体系的相对含量的变化, 也反映了 DIC 组成成分的改变(Waldron *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2010b; Liu and Xing, 2012; Zhong *et al.*, 2017b)。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 能够有效表征 DIC 来源, 对流量变化的响应更为敏感, 可用于研究不同流量变化下河流碳的生物地球化学过程(Waldron *et al.*, 2007; Liu and Xing, 2012)。因此, 本次研究通

过高时间分辨率下的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化来分析 DIC 的不同来源的混合和相关的生物地球化学过程。在高流量的条件下 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负, 而在低流量条件下出现偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 这是因为在高流量条件下, 大量的降水会导致更多的土壤水携带土壤 CO_2 进入河流(Waldron *et al.*, 2007)。这些研究结果与前人的研究一致(Hélie *et al.*, 2002; Waldron *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2010b; Liu and Xing, 2012; Zhong *et al.*, 2017b)。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与流量之间呈负相关关系(图 5a), 表明较低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值出现在高径流条件下。随着流量的增加, 具有较长迁移时间的地下水流将会转变为快速的近地表径流(Calmels *et al.*, 2011), 亏损 ^{13}C 的 DIC 储存在土壤水中(Li *et al.*, 2010b), 随着流量的增加进入河流, 同时, 高浓度的土壤 CO_2 被释放, 随雨水冲刷进入河流, 导致具有更多的富含 ^{12}C 的土壤 CO_2 进入河流, 使河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 更为偏负。西江河水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与温度呈显著负相关(图 5b), 随着温度的升高, 植被覆盖率增加, 微生物活性增强, 土壤有机物分解也相应增加(Liu and Xing, 2012)。因此, 土壤 CO_2 的生产力随着温度的升高而增加, 导致在丰水期土壤 CO_2 对河流水体碳的来源具有较大的贡献。

ΔDIC 被定义为测试的 DIC 值和理论的 DIC 值(从理论稀释曲线计算所得)之间的差异, 用于预测外部来源:

$$\Delta\text{DIC} = \text{DIC}_{\text{测试值}} - \text{DIC}_{\text{理论值}} \quad (2)$$

DIC 浓度对流量变化表现出强烈的化学稳定性行为, 表明当流量增加时, 较高含量的外源 DIC 进入河流。 ΔDIC 浓度与温度呈正相关关系(图 6a), 表明温度对控制外源性 DIC 输入起着重要作用。

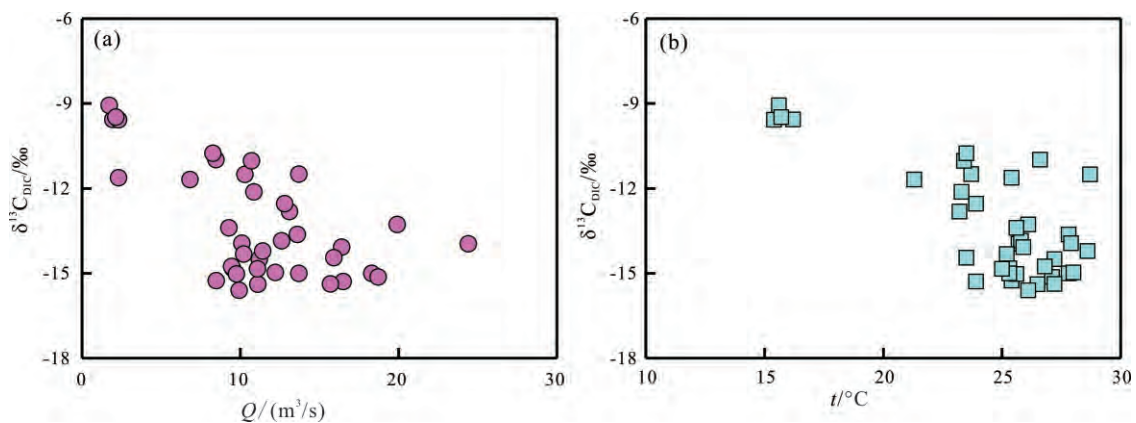
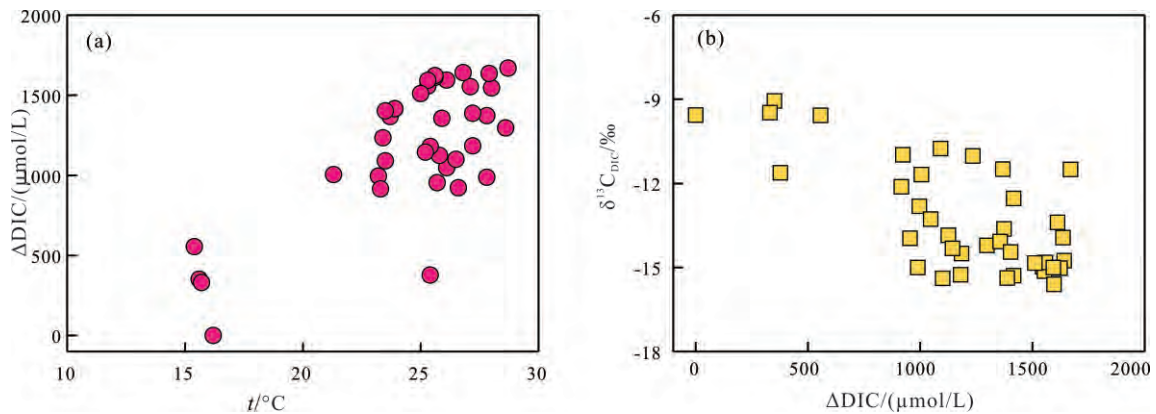


图 5 流量(a)、温度(b)和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化关系

Fig.5 Plots showing the relationship between discharge and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (a), and temperature and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (b)

图6 温度与 ΔDIC (a) 和 ΔDIC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (b) 变化关系Fig.6 Plot between ΔDIC and temperature(a) , and plot between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and ΔDIC (b)

西江河水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 ΔDIC 浓度呈负相关关系(图6b) 表明具有亏损 ^{13}C 的外源 DIC 的输入对 DIC 浓度的变化具有较大的影响。中国西南部的强降水通常伴随着高温,夏季的降雨径流可以冲走土壤基质孔隙中的具有偏负 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的土壤水(Li *et al.*, 2010b)。中国西南地区夏季土壤 CO_2 浓度高于 $300\,000 \times 10^{-6}$, 冬季高于 4000×10^{-6} (刘丛强, 2007)。在高流量条件下,偏负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的土壤 CO_2 的溶解是影响西江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的主要因素。此外,在高流量条件下,大量陆地有机物通过冲刷过程汇入河流(Gao *et al.*, 2009), 河水中存留的大量有机物质被降解为 DIC(Ward *et al.*, 2013)。总体而言,矿物溶解作用、土壤 CO_2 的汇入与河流中有机质降解的共同作用导致了西江河水碳动态的季节变化。

4.3 硝态氮动态变化及其对水文条件的响应

如图7所示,大部分 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值分布在土壤 N 和粪肥/生活污水氮同位素取值范围内。丰水期的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较低,表明丰水期大量的降水导致富含 ^{14}N 的土壤 NO_3^- 进入河流,从而导致河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值偏低(Berhe and Torn, 2017; Liu *et al.*, 2006)。尽管西江河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值不在化肥端元范围内,但化肥的影响也不能完全排除,因为氨挥发过程可能导致农田土中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值接近 4.2‰ (Zhen and Zhu, 2016), 而这一同位素分馏过程可能掩盖了化肥来源的影响。通常大气降水对河流 NO_3^- 的直接贡献不大,因此大气降水对 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的季节变化影响可以忽略(Li *et al.*, 2010a; Yue *et al.*, 2017)。 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 已成功应用于区分硝化作用产生的 NO_3^- 与大气降水来源的 NO_3^- (Kendall *et al.*, 2007), 通常利用反硝化细菌法测得的降水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- > 60\text{‰}$, 而硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值(-10‰

$\sim 10\text{‰}$) 较负(Kendall *et al.*, 2007), 西江河水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值落在硝化作用范围内,指示硝化作用为 NO_3^- 的主要转化过程。

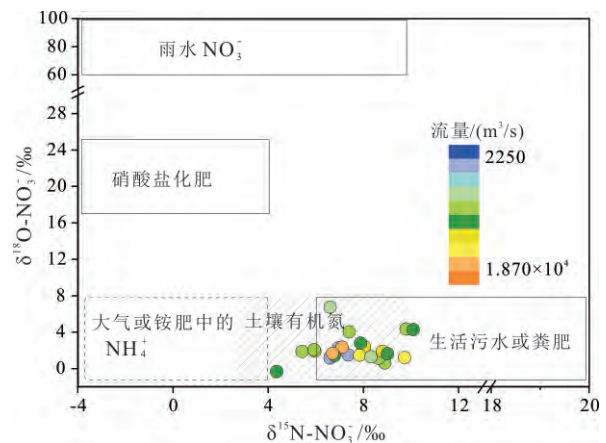


图7 西江河水硝酸盐氮氧同位素值变化特征

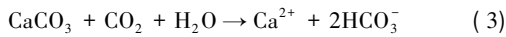
Fig.7 Variation of nitrogen and oxygen isotope of nitrate in the Xi Jiang River

本研究通过西江河口不同水文条件下硝酸盐同位素的变化特征来研究硝酸盐的动态变化。在枯水期,河流补给以地下水为主,硝酸盐氮、氧同位素反映了地表水和地下水共同作用的影响。此推断也由支流同位素值的变化得到证实: 枯水期北盘江河水的硝酸盐氮、氧同位素值分别为 $7.4\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$ 和 $1.3\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$ (Li *et al.*, 2019), 接近贵州省西北部的后寨流域的地下水的硝酸盐氮氧同位素值($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 $8.2\text{‰} \pm 3.6\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为 $3.6\text{‰} \pm 2.0\text{‰}$, Yue *et al.*, 2015)。北盘江流经贵州省西北部,两采样点水体中相近的硝酸盐的氮、氧同位素值反映了地下水 NO_3^- 对河流 NO_3^- 的影响。在枯水期末(4月)观察到 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值突然增大,反映了春季初次强降雨期间在地表大面积裸露的情况下,大

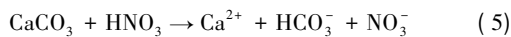
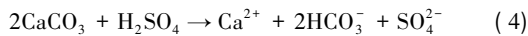
气降水对河流 NO_3^- 的直接贡献增加。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值在6月中旬出现突增,并且伴随着 NO_3^- 浓度的降低,表明该时期可能发生了反硝化作用。在2014年5月期间发生了12场降雨,导致土壤在淹水条件下更有利于反硝化作用的发生(Wexler *et al.*, 2012)。因此,氮氧同位素值的突增可能是表层土壤与亚表层土壤内反硝化残余的 NO_3^- 随降雨径流汇入河流所致。此外,暴雨事件可能导致污水管道溢流,从而增加粪肥/污水的贡献,这与8~9月期间 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值与 NO_3^- 浓度增大相一致。

4.4 河流溶解无机碳质量平衡与元素耦合

在喀斯特地区,碳酸盐岩风化是河流中主离子的主要来源。一般认为河流中的 HCO_3^- 主要来源于 CO_2 驱动的碳酸盐岩和硅酸岩的风化(Gaillardet *et al.*, 1999):



理论上,在碳酸盐岩地区河流中 HCO_3^- 一半来自岩石,一半来自生物来源 CO_2 。如图8所示, HCO_3^- 并不能与 $2\text{Ca}^{2+}+2\text{Mg}^{2+}$ 达到电荷平衡,表明河流中水化学并非完全受碳酸风化碳酸盐岩的控制。而 $\text{HCO}_3^-+2\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ 与 $2\text{Ca}^{2+}+2\text{Mg}^{2+}$ 达到极好的电荷平衡,说明硫酸与硝酸参与的风化是中国西南喀斯特河流中离子的重要来源。



据估算,约70%的 SO_4^{2-} (Li *et al.*, 2008) 与69%~74%的 NO_3^- 参与到碳酸盐岩的风化中(Li *et al.*, 2019)。在西江中,外源酸(硫酸与硝酸)参与碳酸

盐岩的风化所产生的 HCO_3^- 为180~476 $\mu\text{mol/L}$,均值为281 $\mu\text{mol/L}$ 。外源酸风化产生的 HCO_3^- 占总 HCO_3^- 的比例为0.12~0.25,均值为0.17。随着流量增加,碳酸盐岩风化产生的离子表现出明显的“化学稳定性”。在丰水期,流量高的同时伴随着温度的升高、土壤 CO_2 含量的增加,促进了碳酸参与碳酸盐岩风化。而来自于外源酸参与碳酸盐岩风化产生的 HCO_3^- 随着流量增加,表现出明显的减少趋势。同时外源酸风化产生的 HCO_3^- 所占河流中 HCO_3^- 的比例也随着流量的增加而减少,表明外源酸参与风化的减少是河流中 HCO_3^- 表现出的稀释现象的重要原因。

溶质浓度与流量之间的协同变化导致了 CO_2 消耗速率(R_{CO_2})的估算存在很大不确定性(Moon *et al.*, 2014)。本研究通过时间序列样品采集和分析,可以减少 CO_2 消耗速率估算的不确定性。 R_{CO_2} 通过USGS的LoadEst程序计算(Runkel *et al.*, 2004),数据文件由LoadRunner程序进行处理(Booth *et al.*, 2007)。根据Akaike信息标准(Booth *et al.*, 2007),笔者选择了以下模型来估计西江的 CO_2 消耗速率:

$$\ln \text{Load} = a_0 + a_1 \ln Q + a_2 \sin(2\pi dt) + a_3 \cos(2\pi dt) \quad (6)$$

式中 Load 为持续的通量(kg/d), $\ln Q = \ln(Q_S) - \ln(Q_M)$ 的中值, Q_s 是某个时间的流量, Q_M 为流量的中值,计算得到的 $[R_{\text{CO}_2}]_{\text{carb}}$ (碳酸盐岩风化的年均 CO_2 消耗速率)为 $(6.8 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ t/a}$, $[R_{\text{CO}_2}]_{\text{sil}}$ (硅酸盐岩风化的年均 CO_2 消耗速率)为 $(2.4 \pm 0.3) \times$

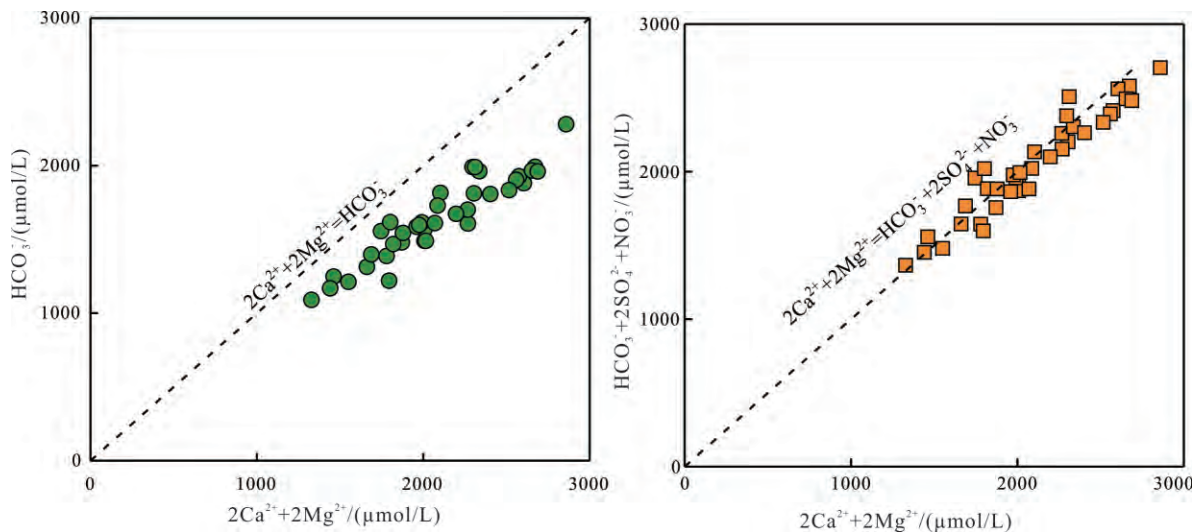


图8 西江河水中 HCO_3^- 与 $(2\text{Ca}^{2+}+2\text{Mg}^{2+})$ (a) 和 $(\text{HCO}_3^-+2\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$ 与 $(2\text{Ca}^{2+}+2\text{Mg}^{2+})$ (b) 之间的关系

Fig.8 The relationship between HCO_3^- and $(2\text{Ca}^{2+}+2\text{Mg}^{2+})$ (a), $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ and $(2\text{Ca}^{2+}+2\text{Mg}^{2+})$ (b) in the Xijiang River

10^6 t/a, 分别约占全球 $[R_{CO_2}]_{Carb}$ 的 1.26%, $[R_{CO_2}]_{Sil}$ 的 0.47% (Gaillardet *et al.*, 1999) 结果表明仅占世界陆地面积约 0.2% 的西江流域风化贡献在全球占比中不容忽视, 其动态变化将影响全球二氧化碳消耗速率的准确评估。

5 结论

通过对西南喀斯特河流中化学元素及碳氮同位素的时间序列的高频次监测, 可以更准确的获得河流中元素的输出通量, 并且解析碳氮动态变化对不同水文条件变化的响应以及化学风化过程的变化。通过对 DIC、 $\delta^{13}C_{DIC}$ 、流量、温度的联合分析表明, 矿物溶解作用、土壤 CO_2 的汇入与河流中有机质降解的共同作用导致了西江河水碳动态的变化; 硝酸盐氮、氧同位素分析结果表明, 西江 NO_3^- 来源受人为活动影响大, 主要转化过程为硝化作用。在西江中, 外源酸 (硫酸及硝酸) 来源的 HCO_3^- 占总 HCO_3^- 的比例为 0.12~0.25, 均值为 0.17。硫酸及硝酸参与的流域岩石化学风化在西南喀斯特流域的化学风化中占重要作用, 可能影响区域乃至全球碳循环的准确估算。

参考文献 (References):

- Berhe A A, Torn M S. 2017. Erosional redistribution of topsoil controls soil nitrogen dynamics. *Biogeochemistry*, 132(1-2): 37-54
- Booth G, Raymond P, Oh N H Load Runner. New Haven, CT. 2007, <http://environment.yale.edu/raymond/loadrunner>, 20180215
- Burt T P, Worrall F, Howden N J K, Anderson M G. 2015. Shifts in discharge-concentration relationships as a small catchment recovers from severe drought. *Hydrological Processes*, 29(4): 498-507
- Calmels D, Galy A, Hovius N, Bickle M, West A J, Chen M C, Chapman H. 2011. Contribution of deep groundwater to the weathering budget in a rapidly eroding mountain belt, Taiwan. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(1-2): 48-58
- Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, Böhlke J K, Hilkert A. 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Analytical Chemistry*, 74(19): 4905-4912
- Clow D W, Mast M A. 2010. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO_2 consumption by mineral weathering. *Chemical Geology*, 269(1-2): 40-51
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre C J. 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1-4): 3-30
- Gao Q Z, Tao Z, Huang X K, Na L, Yu K F, Wang Z G. 2009. Chemical weathering and CO_2 consumption in the Xijiang River basin, South China. *Geomorphology*, 106(3-4): 324-332
- Godsey S E, Kirchner J W, Clow D W. 2009. Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrological Processes*, 23(13): 1844-1864
- Han G L, Lv P, Tang Y, Song Z L. 2018. Spatial and temporal variation of H and O isotopic compositions of the Xijiang River system, Southwest China. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 54(2): 137-146
- Hélie J F, Hillaire-Marcel C, Rondeau B. 2002. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River - isotopic and chemical constraint. *Chemical Geology*, 186(1-2): 117-138
- Iqbal M Z. 2002. Nitrate flux from aquifer storage in excess of baseflow contribution during a rain event. *Water Research*, 36(3): 788-792
- Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: Michener R, Lajtha K, eds. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2nd ed. Malden, MA: Blackwell Pub., 375-449
- Li C, Li S L, Yue F J, Liu J, Zhong J, Xan Z F, Zhang R C, Wang Z J, Xu S. 2019. Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model. *Science of the Total Environment*, 646: 801-810
- Li S L, Calmels D, Han G L, Gaillardet J, Liu C Q. 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}C_{DIC}$: Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3-4): 189-199
- Li S L, Liu C Q, Li J, Liu X L, Chetelat B, Wang B L, Wang F S. 2010a. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach. *Environmental Science & Technology*, 44(5): 1573-1578
- Li S L, Liu C Q, Li J, Lang Y C, Ding H, Li L B. 2010b. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chemical Geology*, 277(3-4): 301-309
- Liu C Q, Li S L, Lang Y C, Xiao H Y. 2006. Using $\delta^{15}N$ - and $\delta^{18}O$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China. *Environmental Science & Technology*, 40(22): 6928-6933
- Liu W G, Xing M. 2012. Isotopic indicators of carbon and nitrogen cycles in river catchments during soil erosion in the arid Loess Plateau of China. *Chemical Geology*, 296-297: 66-72
- Maher K, Chamberlain C P. 2014. Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic carbon cycle. *Science*, 343(6178): 1502-1504
- Moon S, Chamberlain C P, Hilley G E. 2014. New estimates of silicate weathering rates and their uncertainties in global rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134: 257-274
- Mortatti J, Probst J L. 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO_2 uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: Seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197(1-4): 177-196
- Rai S K, Singh S K, Krishnaswami S. 2010. Chemical weathering in the plain and peninsular sub-basins of the Ganga: Impact on major ion chemistry and elemental fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2340-2355
- Raymond P A, Oh N H. 2007. An empirical study of climatic controls on

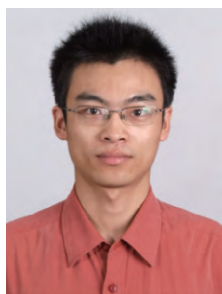
- riverine C export from three major US watersheds. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2): GB2022
- Runkel R L, Crawford C G, Cohn T A. 2004. Load Estimator (LOAD-EST): A Fortran program for estimating constituent loads in streams and rivers. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey
- Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, Barford C, Galanter M, Böhlke J K. 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*, 73(17): 4145-4153
- Sun H G, Han J T, Zhang S R, Li X X. 2007. The impacts of '05.6' extreme flood event on riverine carbon fluxes in Xijiang River. *Chinese Science Bulletin*, 52(6): 805-812
- Tipper E T, Bickle M J, Galy A, West A J, Pomiès C, Chapman H J. 2006. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11): 2737-2754
- Torres M A, Baronas J J, Clark K E, Feakins S J, West A J. 2016. Mixing as a driver of temporal variations in river hydrochemistry: 1. Insights from conservative tracers in the Andes - Amazon transition. *Water Resources Research*, 53(4): 3102-3119
- Waldron S, Scott E M, Soulsby C. 2007. Stable isotope analysis reveals lower-order river dissolved inorganic carbon pools are highly dynamic. *Environmental Science & Technology*, 41(17): 6156-6162
- Ward N D, Keil R G, Medeiros P M, Brito D C, Cunha A C, Dittmar T, Yager P L, Krusche A V, Richey J E. 2013. Degradation of terrestrially derived macromolecules in the Amazon River. *Nature Geoscience*, 6(7): 530-533
- Wei G J, Ma J L, Liu Y, Xie L H, Lu W J, Deng W F, Ren Z Y, Zeng T, Yang Y H. 2013. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering. *Chemical Geology*, 343: 67-75
- Wexler S K, Hiscock K M, Dennis P F. 2012. Microbial and hydrological influences on nitrate isotopic composition in an agricultural lowland catchment. *Journal of hydrology*, 468-469: 85-93
- Xu Z F, Liu C Q. 2010. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption. *Applied Geochemistry*, 25(10): 1603-1614
- Yue F J, Li S L, Liu C Q, Lang Y C, Ding H. 2015. Sources and transport of nitrate constrained by the isotopic technique in a karst catchment: An example from Southwest China. *Hydrological Processes*, 29(8): 1883-1893
- Yue F J, Li S L, Liu C Q, Zhao Z Q, Ding H. 2017. Tracing nitrate sources with dual isotopes and long term monitoring of nitrogen species in the Yellow River, China. *Scientific Reports*, 7: 8537
- Zhang L K, Qin X Q, Liu P Y, Huang Q B, Lan F N, Ji H B. 2014. Estimation of carbon sink fluxes in the Pearl River basin (China) based on a water-rock-gas-organism interaction model. *Environmental Earth Sciences*, 74(2): 945-952
- Zhen S C, Zhu W. 2016. Analysis of isotope tracing of domestic sewage sources in Taihu Lake—A case study of Meiliang Bay and Gonghu Bay. *Ecological indicators*, 66: 113-120
- Zhong J, Li S L, Liu J, Ding H, Sun X L, Xu S, Wang T J, Ellam R M, Liu C Q. 2018. Climate variability controls on CO₂ consumption fluxes and carbon dynamics for monsoonal rivers: Evidence from Xijiang River, Southwest China. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123(8): 2553-2567
- Zhong J, Li S L, Tao F X, Ding H, Liu J. 2017a. Impacts of hydrologic variations on chemical weathering and solute sources in the Min River basin, Himalayan-Tibetan region. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(23): 19126-19137
- Zhong J, Li S L, Tao F X, Yue F J, Liu C Q. 2017b. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river. *Scientific Reports*, 7: 42944
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环: 西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环. 北京: 科学出版社
- 刘凌, 贺国庆. 2005. 西江流域硝酸盐氮输出规律研究. *水科学进展*, 16(5): 655-660

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 高剑峰)

特约主题信息

编者按语:侯德封奖从设立至今已三十余年,共表彰了153名优秀的青年科技工作者。2018年举办了第17届侯德封奖评选,此次共评选出21名获奖人。三十多年来,我会在举办侯德封奖的过程中一直坚持“公平、公开、公正”和鼓励创新的原则,为发现人才、培养人才做出了积极的努力,并得到了社会各界的赞赏和肯定。为了宣传获奖人的成果,本刊自1997年起特辟“侯德封奖获奖者论文”栏目刊载获奖人的学术论文,产生了很好的社会效益。从2019年第1期起,本刊将陆续刊登第17届侯德封奖21位获奖人的学术论文,以飨读者。

专栏作者简介



陈仁旭,男,37岁,中国科学技术大学特任教授,博士生导师。主要从事俯冲带变质地球化学研究。确定了深俯冲陆壳折返过程中流体来源和活动方式,定量厘定出经受超高压变质的地壳内部流体活动尺度,定量确定了榴辉岩和片麻岩

岩含水性差异;建立了不同类型新生长和重结晶锆石的地球化学判别指标,揭示出俯冲陆壳在大陆碰撞过程中的熔流体活动行为;发现造山带橄榄岩中锆石为地壳交代成因,揭示出造山带橄榄岩在大陆俯冲隧道受到多期次地壳交代作用。



陈意,男,中国科学院地质与地球物理研究所副研究员。主要从事板块俯冲及其改造的变质岩石学研究。通过岩石学、热力学和地球化学综合研究,建立了俯冲洋壳密度演化曲线,提出洋壳榴辉岩折返的极限不超过120 km;揭示了俯冲大陆地壳可以强烈交代改造上覆岩石圈地幔;构建了北大别下地壳麻粒岩古元古代和三叠纪两个构造旋回的完整

变质演化过程,为大陆下地壳俯冲变质和构造演化过程提供了重要制约。



李思亮,男,天津大学教授,博士生导师。从事流域风化和地表过程研究,专注于流域生物地球化学和稳定同位素地球化学研究方向。阐述了西南河流碳迁移及其碳循环的复杂性,揭示了C-S-N耦合对

河流碳循环估算的影响,为准确评价区域或全球河流碳循环和动态变化格局提供了新的理论基础;利用硝酸盐氮氧同位素解析了多个河流硝氮来源,评估了河流反硝化过程的影响,解析了气候因素和土地利用等对流域氮归趋的空间格局影响机制。



李雄耀,男,中国科学院地球化学研究所研究员,博士生导师。从事月球与行星科学研究。主要研究月球表面环境过程和月壤特性。近年来主要解决了尘埃静电迁移、太阳风注入和微陨石轰击过程模拟问题,建立地外样品热物性和静电特性分析方法,获得月壤主要组成矿物的热导率和功函数,提出了理论

解决了尘埃静电迁移、太阳风注入和微陨石轰击过程模拟问题,建立地外样品热物性和静电特性分析方法,获得月壤主要组成矿物的热导率和功函数,提出了理论