

湿润亚热带典型白云岩流域的水文水化学动态特征初步研究——以贵州施秉黄洲河流域为例

何春¹, 曾成^{1,*}, 肖时珍^{2,*}, 何江湖², 狄永宁², 龚效宇¹, 肖华²

(1.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;

2.贵州师范大学 喀斯特研究院 国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵阳 550001)

摘要: 利用水文水化学自动监测仪,于2018年5月18日至2018年12月3日期间对地处湿润亚热带季风气候条件下的贵州省施秉世界自然遗产地境内的黄洲河白云岩小流域进行了高时间分辨率的连续监测,目的是为了揭示湿润亚热带季风气候区典型白云岩小流域不同时间尺度与不同降雨强度下水文水化学动态特征。研究获得了黄洲河白云岩小流域的降雨量、出口流量、水温、电导率、pH、方解石及白云石饱和指数、CO₂分压等连续数据。结果表明:(1)黄洲河流域出口河水的pH、电导率、CO₂分压、方解石及白云石饱和指数等指标具有明显的日周期变化规律,即水温、pH、方解石及白云石饱和指数与气温的昼夜周期变化曲线相似,而电导率、CO₂分压与气温的日周期变化曲线相反;(2)黄洲河流域出口河水的水化学指标对不同强度的降雨会产生不同变幅与变化方向的响应特征,暴雨会显著干扰河水水化学指标的日周期变化规律,主要表现在随着降雨强度的增大,电导率与CO₂分压呈现显著下降;(3)白云岩流域具有明显的化学稳态行为。

关键词: 湿润亚热带;白云岩小流域;自动监测;水文水化学动态;流域化学稳态行为;贵州施秉

中图分类号: P641.2 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2020)03-0279-15 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.034

自从温室气体排放所致气候变化成为重要的国际议题后,与碳酸盐岩相关的岩溶碳汇备受关注,相关的研究也愈加丰富。在以往的研究中,因为石灰岩的溶解速率远大于白云岩^[1],加上白云岩的分布较为零星,所以人们的研究常偏重于石灰岩流域,这也使得纯白云岩流域的化学剥蚀与岩溶碳汇研究较为缺乏。然而,近期的研究表明,在自然条件下,白云岩的溶解度远高于石灰岩^[2];基于水文水化学的月值数据,初步发现湿润亚热带季风气候下的施秉黄洲河白云岩小流域的化学剥蚀速率远大于以石灰岩为主的碳酸盐岩流域^[3]。水文水化学自动监测技术的发展,使我们能在更短的时间尺度上考察碳酸盐岩流域的水文水化学变化机制。前人利用这一技术,已对中国南方众多的岩溶水系统进行了研究。结果表明:表层岩溶系统存在明显的季节性变化和昼夜变化,以及暴雨稀释作用等^[4-5];岩溶水化学的变化不仅与水-岩相互作用有

关,还与CO₂气体有关,构建了水-岩-气相互作用模式^[6];岩溶流域的径流量是岩溶碳汇的主控因子^[7];暴雨稀释作用是雨季表层岩溶泉水化学动态变化的主要影响因素^[8-9];洞穴滴水的水化学与降雨存在良好的响应关系^[10-11]等。然而,上述研究主要在石灰岩流域开展。总体而言,目前在纯白云岩流域开展的水文水化学自动监测研究较为缺乏。

相比于石灰岩,白云岩具有较高的溶解度和较低的溶解速率。较高的溶解度意味着白云岩含水层在近于溶解平衡状态时可产生更多的溶解无机碳,也即可以捕获更多的大气CO₂;然而,白云岩较低的溶解速率也可能会限制白云岩含水层在暴雨期间达到溶解平衡状态,即可能产生剧烈的暴雨稀释现象。为了弄清上述过程,分析白云岩流域内暴雨事件能将河水中的溶解无机碳等与碳酸盐岩风化有关的重要离子稀释到哪一个程度,以及其它水化学指标的动态特征,本文拟利用水文水化学自动

收稿日期: 2019-03-01; 改回日期: 2019-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673129); 国家重点研发计划项目子课题[2016YFC0502606-01]; 贵州省科技合作计划项目(黔科合LH字[2015]7775号); 贵州师范大学资助博士科研项目(GZNUD[2017]12号)。

第一作者简介: 何春(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为岩溶水文地质。E-mail: 1911733565@qq.com。

* 通讯作者: 曾成(1979-),男,博士,副教授,研究方向为岩溶水文地质。E-mail: zcchampion@qq.com。
肖时珍(1981-),女,博士,副教授,研究方向为岩溶环境与地质生态。E-mail: xiaoshizhen@gznu.edu.cn。

监测技术,以贵州省施秉县黄洲河白云岩小流域作为典型研究区,开展水文水化学动态特征的初步研究工作。

1 研究区概况

研究区黄洲河白云岩小流域位于贵州省施秉白云岩世界自然遗产地境内,为杉木河的一级支流。杉木河是沅江水系舞阳河的一条支流。杉木河流域在2014年以全球最为典型的亚热带白云岩岩溶而被列入世界遗产名录,是白云岩岩溶地貌形态及地貌演化的模式地,同时也是研究白云岩岩溶的一个理想的天然实验场。因此,选择黄洲河小流域作为研究区,具有一定的典型性和代表性。

本区气候为雨热同期、降水丰沛的湿润亚热带季风气候,年平均降雨量约为1220 mm,其中每年5月至10月间的降水量占全年降水量的85%左右,年平均气温为16℃^[2]。

黄洲河流域整体地势为东北高、西南低(图1),流域最高海拔为1250 m,出口海拔为640 m,平均海拔为912 m。水文水化学自动监测站设置在黄洲河汇入杉木河的河口处,坐标为108°5′4″N、27°1′

56″E,海拔642 m。流域内侵蚀强烈,地形破碎,下游形成河流深切的中亚热带岩溶峡谷地貌,区内植被覆盖率达87%以上,发育和保存了大面积的原生林和多样性生态系统^[2]。流域集雨面积约49.20 km²,为一完整的小流域。该流域的岩性绝大部分(45.27 km²,92%)为寒武系娄山关组、石冷水组和高台组白云岩,以及少量清虚洞组上段细粒白云岩或灰质白云岩^[12-13](图2和表1)。

经调查,黄洲河白云岩流域内未见岩溶洼地、溶洞和地下河,仅零星分布一些表层岩溶泉(图2)。主要由寒武系上统娄山关组和石冷水组白云岩发育形成碳酸盐岩裂隙溶隙含水层,地下水主要向黄洲河泄流排泄。流域可分为两个子系统,一是位于东北部的白垛乡残留高原面(海拔>950 m),地表河多发育于宽谷中,河旁地块中的地下水埋藏较浅,常分布有民井开采地下水;二是位于黄洲河流域西南部呈狭长状的深切峡谷区,河流深切300 m左右,由于两岸集雨面积较小,且地势陡峻,所以河流两岸未能形成具规模性的含水层。本文将白垛上游区视为黄洲河流域的主要产流区,而将下游的峡谷区定为主要地表河。

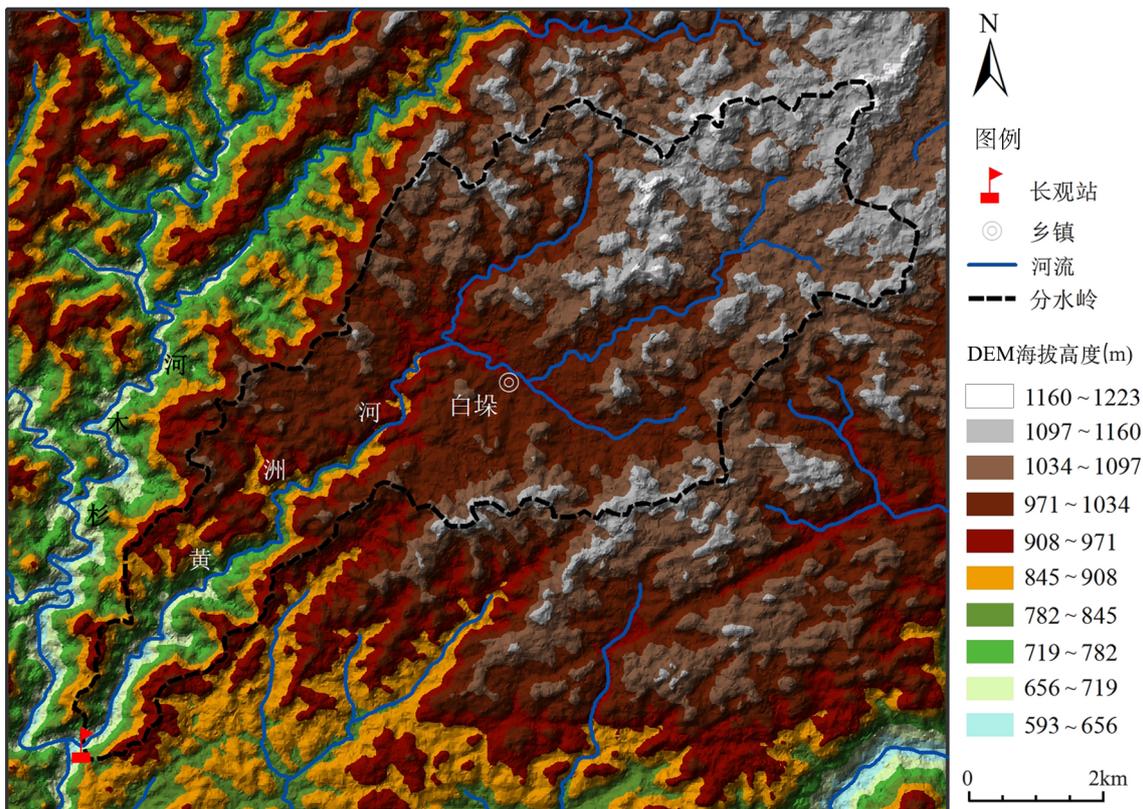


图1 黄洲河流域的数字高程模型图

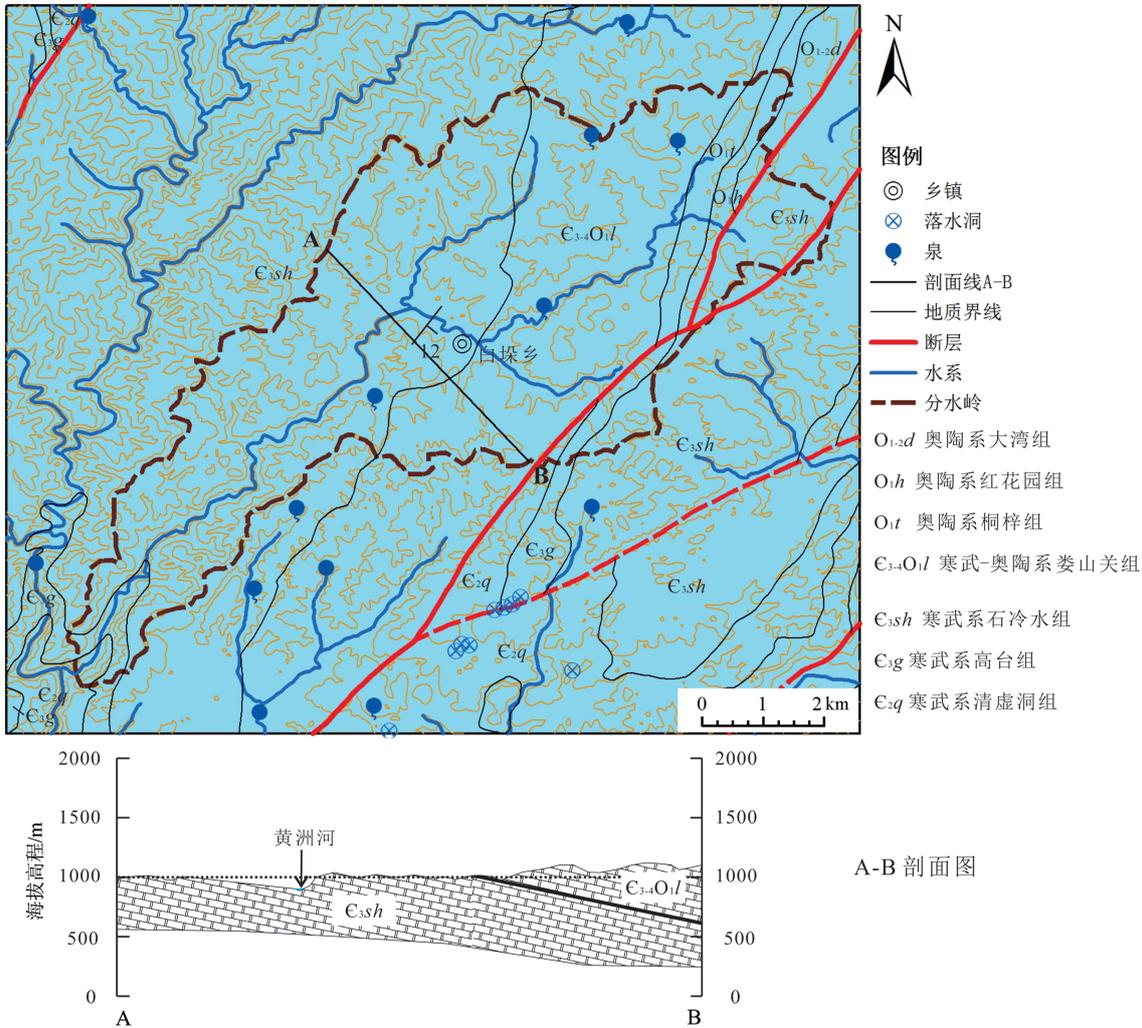


图 2 黄洲河流域水文地质简图(文献[12-13])

Fig.2 Hydrogeological map of the Huangzhou River Basin (From ref. [12-13])

表 1 黄洲河流域地层及白云岩分布统计表

Table 1 The strata and rock types in the Huangzhou River Catchment

名称	代号	厚度/m	岩性摘要	面积/hm ²	地层分布/%	白云岩分布/%
大湾组	O _{1-2d}	222~228	砂质泥质灰岩、生物碎屑瘤状灰岩	27.38	0.56	/
红花园组	O _{1h}	30~65	灰岩	119.53	2.43	/
桐梓组	O _{1t}	107~207	下部生物碎屑灰岩、上部白云岩	230.82	4.69	2.85
娄山关组	C _{3-4O1l}	528~1141	白云岩	1744.61	35.47	35.47
冷水组	C _{3sh}	200~438	白云岩	2481.82	50.46	50.46
高台组	C _{3g}	2~12	白云质粘土岩	77.97	1.59	/
清虚洞组	C _{2q}	28~398	下部灰岩为主,上部白云岩为主	236.48	4.81	3.23
合计				4918.62	100.00	92.01

注:地层分类来源于《中国地层表》(2014)。

经过对黄洲河流域土地利用现状的遥感解译(各种土地利用类型的面积见表2),发现本区最主要的土地类型为林地,占全流域面积的74.4%;其次为旱地,面积占比为18.2%,主要分布于流域北东部的白垛乡残留高原面上。

表 2 黄洲河流域土地利用类型统计

Table 2 Statistics on land use types in the Huangzhou River Basin

土地利用类型	水田	旱地	林地	草地	建设用地	水域	合计
面积/km ²	2.08	8.96	36.59	0.48	0.98	0.10	49.19
占比/%	4.2	18.2	74.4	1.0	2.0	0.2	100.0

2 研究方法

2.1 水文水化学自动监测

采用美国 Campbell 公司产 CR200X 数据采集器,集成 DAVIS 公司产 7852 型翻斗式雨量计、Campbell 公司产 CS451 型气压补偿式水位传感器、Ponsel 公司产 pH 和电导率探头,组装成水文水化学自动监测仪。放置于黄洲河流域出口处,自动记录降雨量(P)、河水的相对水位(H)、水温(t)、pH 和电导率(EC),测量精度分别为 0.2 mm、0.2 cm、0.01 °C、0.01 个 pH 值单位和 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。在水文水化学巡测期间,利用手持式水质监测仪按月对上述自动监测仪进行参数校正。流量(Q)由自动记录的黄洲河出口相对水位值,结合巡测时获得的实测流量,通过流量-水位关系换算获得。水文水化学自动监测仪于 2018 年 5 月 18 日开始记录数据,动态观测数据的采集时间间隔为 15 min。

2.2 水样采集及室内测试分析

野外巡测工作始于 2016 年 10 月,一般按月对黄洲河出口的河水进行采样。水样的室内测试分析项目主要包括 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等的浓度,由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测试。其中阴离子由美国 Dionex 公司产的 ICS-90 型离子色谱仪测定;阳离子由美国 Varian 公司产的 VBTA MPX 型电感耦合等离子体-光发射光谱仪测定,在测试前,需向水样中滴加 1:1 浓度的 HNO_3 进行酸化(使 $\text{pH}<2$)。

由于岩溶水的 pH、水温、电导率、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度随环境变化迅速,因此这些参数应在野外现场测定。其中,水温、pH、电导率等参数利用手持式水质监测仪(PONSEL Multy 8330)现场测定。与此同时,将这些巡测数据与自动监测数据中同时刻相对应的参数进行对比,用于校正自动记录数据。利用德国 Merck 公司生产的碱度测试盒和 Ca^{2+} 测试盒在野外现场滴定河水中的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的浓度(精度分别达到 0.1 mmol/L 和 2 mg/L)。因为天然状态

下岩溶水的 pH 通常为 7、8 左右,这时水中的溶解无机碳主要为 HCO_3^- ,所以采用碱度测试盒滴定水中的 HCO_3^- 浓度是满足精度要求的。

2.3 流量测算

采用经纬仪和水准仪测量黄洲河河口的横断面(图 3),确定水文水化学自动监测仪记录的水位与实测相对水位之间的换算关系,建立实测流量(Q)与相对水位(H)的关系曲线,采用谢才公式和曼宁公式^[14]外推,并根据实测的水位流量关系按照拟合的趋势线进行复核。

$$Q = CA\sqrt{RJ} \quad (1)$$

$$C = \frac{1}{n}R^{1/6} \quad (2)$$

式中 Q 为流量(m^3/s), C 为谢才系数, A 为过水断面面积(m^2), R 为水力半径(m), J 为水力坡度, n 为河床糙率系数。

2.4 水中 CO_2 分压、方解石与白云石饱和指数计算

利用 PHREEQC 程序批量计算水中 CO_2 分压(pCO_2)、方解石饱和指数(SI_c)与白云石饱和指数(SI_d)。

水中 CO_2 计算公式:

$$\text{pCO}_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_1K_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

式中 K_1 和 K_{CO_2} 分别为 H_2CO_3 和 CO_2 的平衡常数; $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 为离子的摩尔活度。

方解石饱和指数(SI_c)计算公式:

$$SI_c = \lg\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_c}\right) \quad (4)$$

式中 K_c 是方解石平衡常数, $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为钙和碳酸根离子的摩尔活度。当 $SI_c = 0$ 时,表示溶液中的方解石呈平衡态;当 $SI_c > 0$ 时,表示溶液中的方解石浓度超过饱和,可能发生方解石沉淀;当 $SI_c < 0$ 时,表示溶液中的方解石尚未饱和,可以溶解更多的方解石。

白云石饱和指数(SI_d)计算公式:

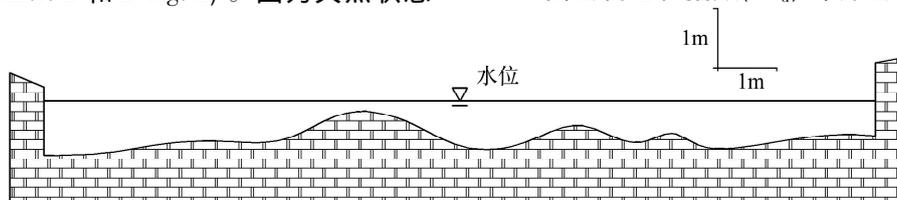


图 3 黄洲河河口测流断面

$$SI_d = \left(\frac{[Ca^{2+}] \times [Mg^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{K_d} \right) \quad (5)$$

式中, K_d 是白云石平衡常数, $[Ca^{2+}]$ 、 $[Mg^{2+}]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ 为钙、镁和碳酸根离子的摩尔活度。当 $SI_d = 0$ 时, 表示溶液中的白云石呈平衡态; 当 $SI_d > 0$ 时, 表示溶液中的白云石浓度超过饱和, 可能发生白云石沉淀; 当 $SI_d < 0$ 时, 表示溶液中的白云石尚未饱和, 可以溶解更多的白云石。

利用水文水化学自动监测仪记录的水温 (t) 和 pH 结合按月尺度巡测获得水样的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等的平均浓度值, 以及由自动监测仪所记录的电导率数据经线性相关关系计算出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 浓度^[7,15], 通过 PHREEQC 程序批量计算出高时间分辨率的 CO_2 分压、方解石饱和指数和白云石饱和指数。

3 结果及分析讨论

3.1 黄洲河出口的水化学特征

水文水化学巡测自 2016 年 10 月陆续开展, 获得了 19 组水化学数据(表 3)。数据表明, 黄洲河出口河水的主要阴离子是 HCO_3^- , 其均值为 256.74 mg/L, 约占阴离子总量的 94%; 主要阳离子是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 其中 Ca^{2+} 浓度平均值为 51.8 mg/L, 约占阳离子总量的 67%, Mg^{2+} 浓度平均值为 19.86 mg/L, 占阳离子总量的 26%。河水的水化学类型为 $HCO_3^- - Ca \cdot Mg$ 型。

对在巡测期间所获水化学数据进行分析, 发现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 与电导率 (EC) 呈现一定的线性相关关系。为了使它们之间的相关关系更为精确, 采用稀释法建立了主要化学成分与 EC 之间的线性关系。

$$[HCO_3^-] = 0.0112 \times EC - 0.0274 \quad (R^2 = 0.9994) \quad (6)$$

$$[Ca^{2+}] = 0.1267 \times EC - 0.445 \quad (R^2 = 0.9992) \quad (7)$$

$$[Mg^{2+}] = 0.0487 \times EC - 0.2202 \quad (R^2 = 0.9993) \quad (8)$$

基于以上相关关系, 可将自动记录的电导率数据换算成连续的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度数据。结合自动监测仪记录的水温、pH 数据, 以及 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的浓度平均值, 利用 PHREEQC 软件计算获得了高时间分辨率的 SI_c 、 SI_d 和 pCO_2 数据(图 4、表 4)。

表 3 黄洲河出口的水文水化学巡测结果统计

Table 3 Statistics on hydrological and hydrochemical indexes of the Huangzhou River Outlet from tour gauging

指标	范围	均值	变异系数 c.v.
水温/°C	10.37~25.17	17.4	0.05
pH	8.39~8.67	8.52	0.03
K^+ /(mg/L)	0.12~1.48	0.73	0.48
Na^+ /(mg/L)	0.05~0.83	0.57	0.43
Ca^{2+} /(mg/L)	40.0~58.0	51.8	0.05
Mg^{2+} /(mg/L)	6.6~27.4	19.9	0.1
Cl^- /(mg/L)	0.69~1.81	1.28	0.03
SO_4^{2-} /(mg/L)	5.52~13.58	10.62	0.04
HCO_3^- /(mg/L)	228.0~282.0	256.7	0.07
EC /($\mu S/cm$)	373.1~411.5	392.69	0.05
SI_c	0.15~1.3	0.99	0.07
SI_d	0.13~2.33	1.77	0.004
pCO_2 /Pa	424.82~3912.88	920.34	0.11

3.2 黄洲河出口的水文水化学动态

3.2.1 监测期水文水化学动态的总体特征

黄洲河白云岩流域出口的水文水化学自动监测成果见图 4 相对应的统计特征值见表 4。由图 4 可见, 黄洲河出口的流量呈现动态变幅大、对降雨响应迅速的特点, 监测期间的流量不稳定系数可达 246, 呈现出显著的山区雨源型河流特征。总体上, 河水电导率值的变化较为平稳, 但在洪水过程中, 电导率出现一定的降低, 显示出明显的雨水稀释效应。水温在监测期内的总体变化趋势与气温相似, 水温变幅虽然明显小于气温变幅, 但是仍然保留着显著的高频信号(日动态)特征。受环境温度的影响, 河水的 pH、方解石和白云石饱和指数、水中 CO_2 分压也都表现出含有高频信号的特点。

表 4 黄洲河出口水文水化学自动监测数据的统计值

Table 4 Statistics on the temporal variations of the continuous hydrological and hydrochemical parameters of the Huangzhou River Outlet

指标	最小值-最大值	均值	C.V. $n = 19076$
气温/°C	5.34~34.51	19.72	0.18
水温/°C	10.74~23.93	18.53	0.27
pH	7.96~8.76	8.3	0.03
Ca^{2+} /(mg/L)	8.3~53.0	47.0	0.04
Mg^{2+} /(mg/L)	3.1~20.3	18.0	0.04
HCO_3^- /(mg/L)	44.5~281.7	249.9	0.04
电导率/($\mu S/cm$)	68.72~421.63	374.32	0.04
SI_c	-0.559~1.319	0.85	0.35
SI_d	-1.246~2.554	1.5	0.43
pCO_2 /Pa	278.55~3239.66	1379.95	0.68
流量/(m^3/s)	0.128~31.466	0.383	0.026

注: n 为采集水样样本个数; C.V. 为变异系数, C.V. = 标准差/均值。

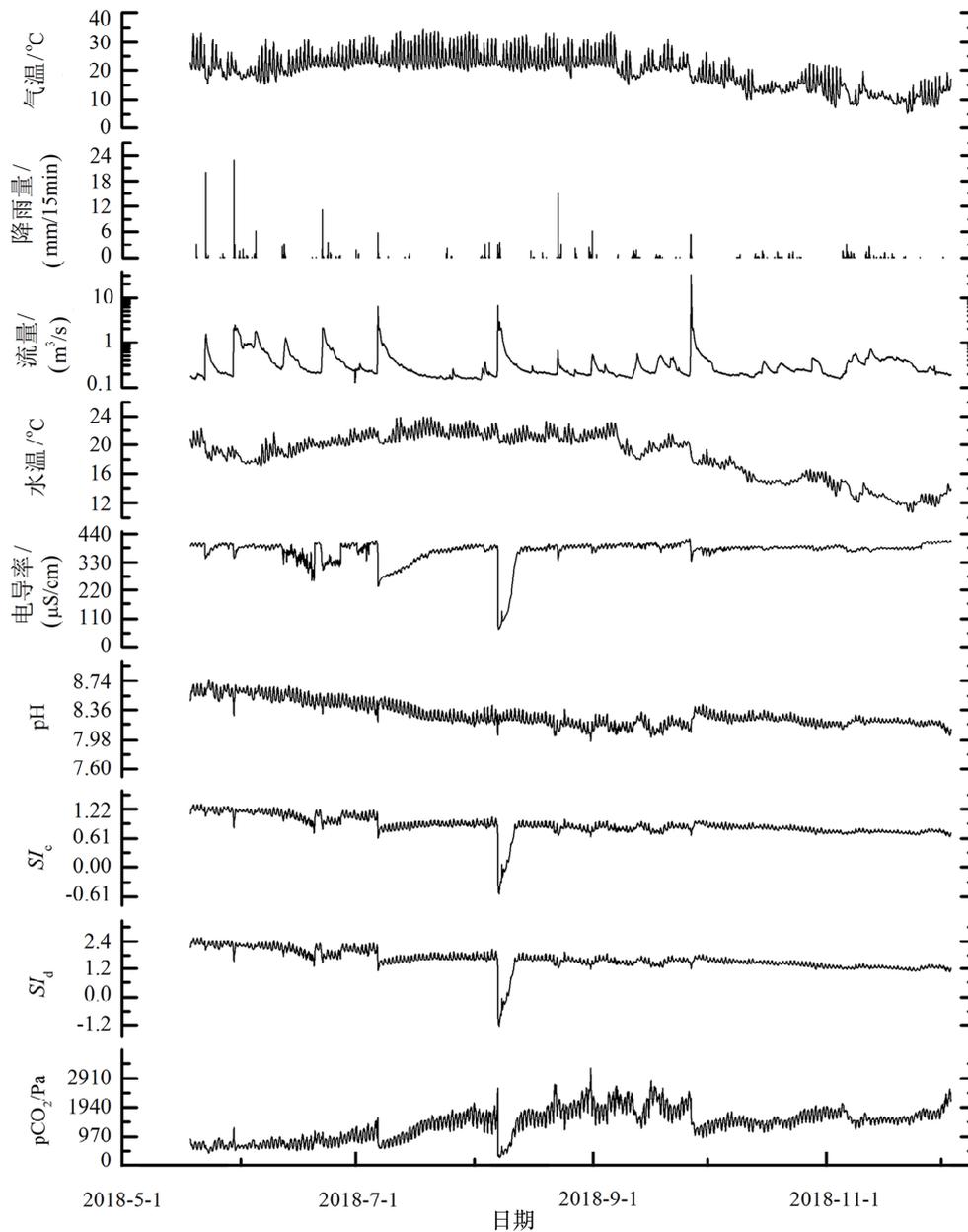


图4 监测期间黄洲河流域出口的水文水化学动态

Fig.4 Hydrological and Hydrochemical regime of the Huangzhou River Outlet during the monitoring period

3.2.2 水化学日动态特征

本文主要讨论无降雨期间黄洲河出口的水化学日动态特征。2018年7月15日0:00至7月22日0:00期间未发生降雨,由该时段黄洲河出口的水文水化学变化(图5)可见:水温、pH、 SI_c 、 SI_d 和 pCO_2 等物理化学指标具有显著的日周期变化特征;河水的电导率在具有缓慢上升趋势的基础上,同时叠加了日周期特征;pH、 SI_c 和 SI_d 与气温呈同相变化,而 pCO_2 与气温呈反相变化。这些水化学指标的日动态特征可总结为以日为周期的正弦变化,其原因是气温的昼夜变化。如研究区概况所述,黄洲

河流域内主要发育地表河,上游产流区形成的河水在下游河流内的长距离流动过程中会与大气发生热量交换,从而使得河口水温显著记录了气温变化的信号。

气温的多日平均最高值为 $32.6^{\circ}C$,平均最低值为 $21.1^{\circ}C$,振幅为 $5.7^{\circ}C$ 。水温的多日平均最高值为 $23.5^{\circ}C$,平均最低值为 $21.0^{\circ}C$,振幅仅为 $1.2^{\circ}C$ 。水温一般于每日16:45达到峰值,于次日9:30达到最低值,其变化形态与气温相似,但是水温最值的出现时间通常滞后于气温最值出现时间2.75 h。

电导率在监测期内具有缓慢上升的趋势,主要是由于前期降雨事件所致稀释效应仍在持续作用;电导率同时也表现出一定的日动态特征,与水温呈反相变化。

3.2.3 不同降雨强度下的水文水化学动态

根据日降水量的多少,降水事件可分为小雨、中雨、大雨和暴雨等多个等级^[16]。本文对监测期内黄洲河白云岩流域的降雨事件进行了统计,并且对小雨、中雨、大雨和暴雨条件下黄洲河河口的水文水化学动态进行了讨论。

(1) 小雨

2018年7月24日和25日分别降雨5.4和1.6

mm,均属于小雨等级。两次降雨后,形成了两个小的流量峰值,流量增幅分别为0.024和0.091 m³/s(相对增幅分别为14.6%和55.3%),流量峰值的滞后时间分别约为23h和14h(图6)。25日的降雨量较小,但是产生的峰值流量大于24日降雨所致峰值流量,而且25日的流量峰值滞后时间小于24日的,造成这一现象的原因主要是24日的降雨事件,会以前期影响雨量的方式影响25日的流域蓄水量,25日降雨事件发生前,黄洲河流域蓄水量接近其上限值,以至于1.6mm的小雨即可快速产生地下径流。河水电导率的变化情况也可佐证这一过程,即在25日降雨所致流量峰值出现后,电导率总体上略

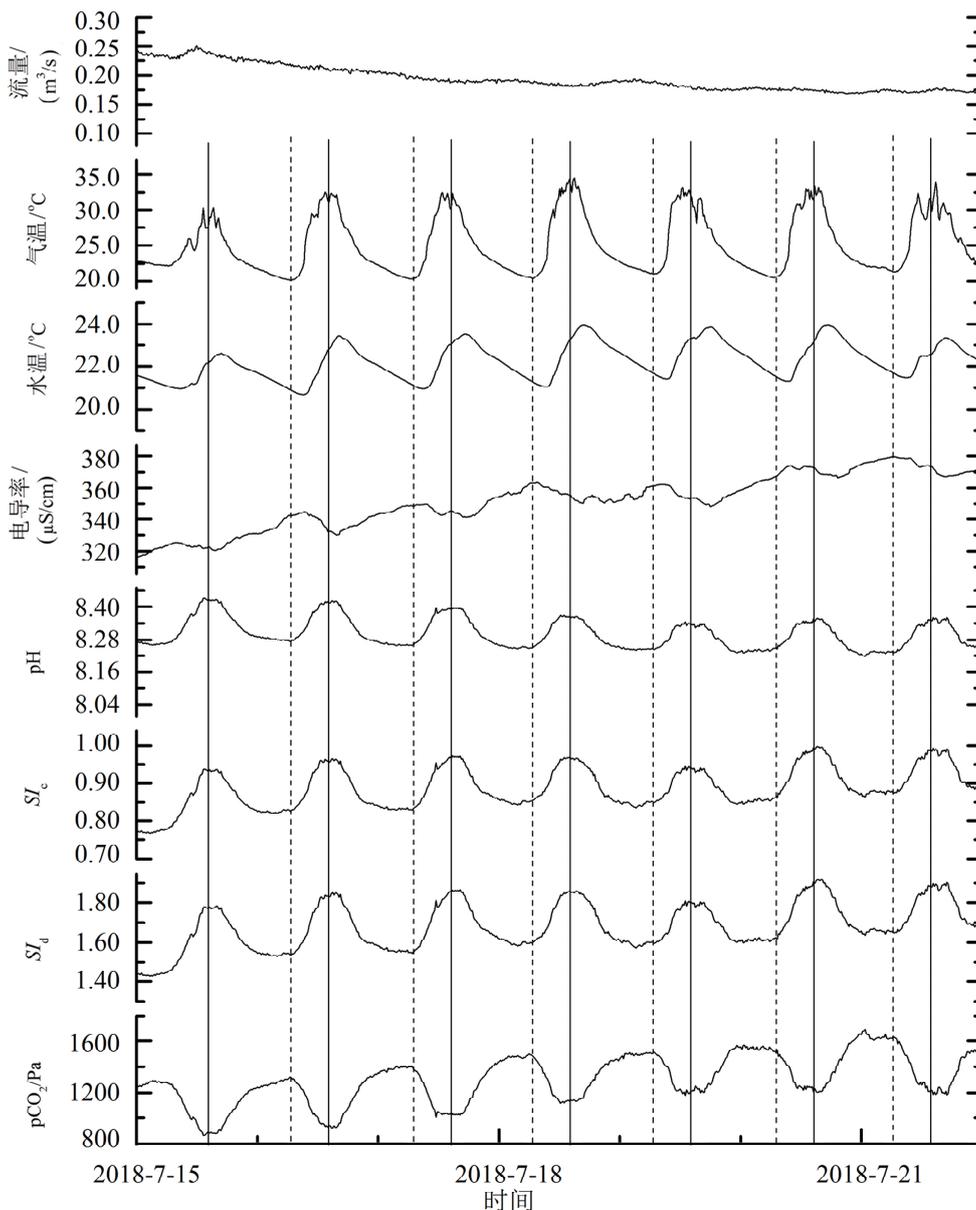


图5 无雨条件下黄洲河流域出口河水的水文水化学动态

有小幅上升,并持续稳定了几天,这表明黄洲河流域内白云岩含水层中近于平衡状态的地下水增大了向黄洲河的泄流量。其余指标,如水温、pH、 SI_c 、 SI_d 和 pCO_2 ,在小雨期间的变幅不明显,依然呈现显著的日动态特征。总之,在小雨情况下,河水的水化学动态接近于无雨情况下的日动态。

(2) 中雨

2018年6月4日05:45~19:45累计降雨23.2mm,降雨过程前期的雨强较小(约为0.6mm/15min),而后出现了6.2mm/15min的短暂雨强(图7)。流量对本次降雨的响应明显,流量增幅达 $1.047\text{ m}^3/\text{s}$ 。pH、 SI_c 、 SI_d 、 pCO_2 等指标的变幅并不

十分明显,仍具日动态特征。水温和电导率有一定的变化,水温在降雨期间和流量峰值附近的日动态特征明显减弱;电导率在表现出日动态特征减弱的同时,其谷底值在流量峰值期间出现比平时更低的情况。出现这一特征的可能原因是:在中雨条件下,白云岩流域内靠近部分河道处出现表层流,由于白云岩的溶解速率较慢,使得这部分表层流的电导率稍低,进而对河水产生轻微的稀释效应。

(3) 大雨

2018年6月11日15:00至6月12日11:30累计降雨31mm(图8)。流量随即增大,增幅达 $1.005\text{ m}^3/\text{s}$,相对增幅为363.6%。气温和水温的日动态

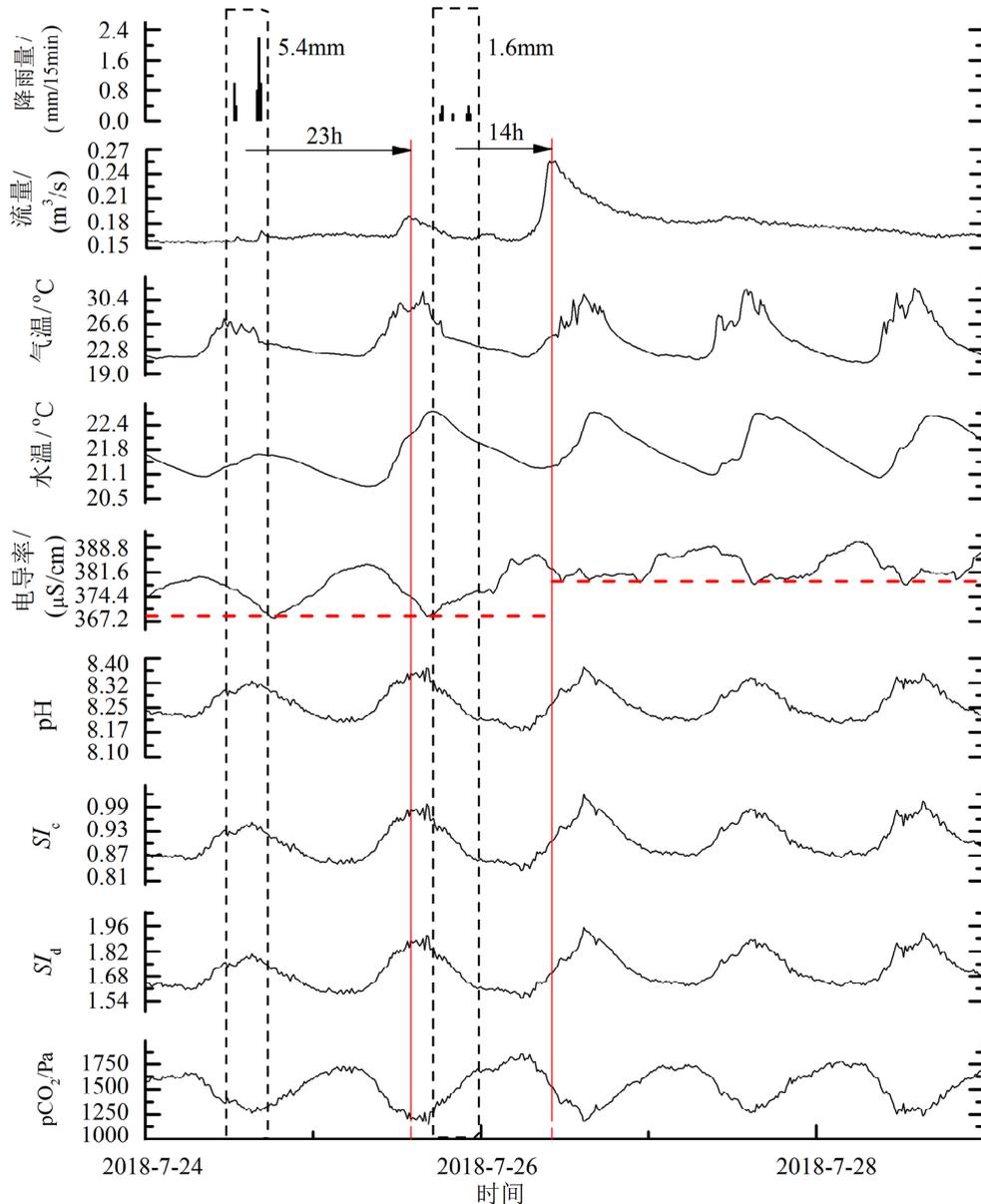


图6 小雨条件下黄洲河流域出口河水水文水化学动态

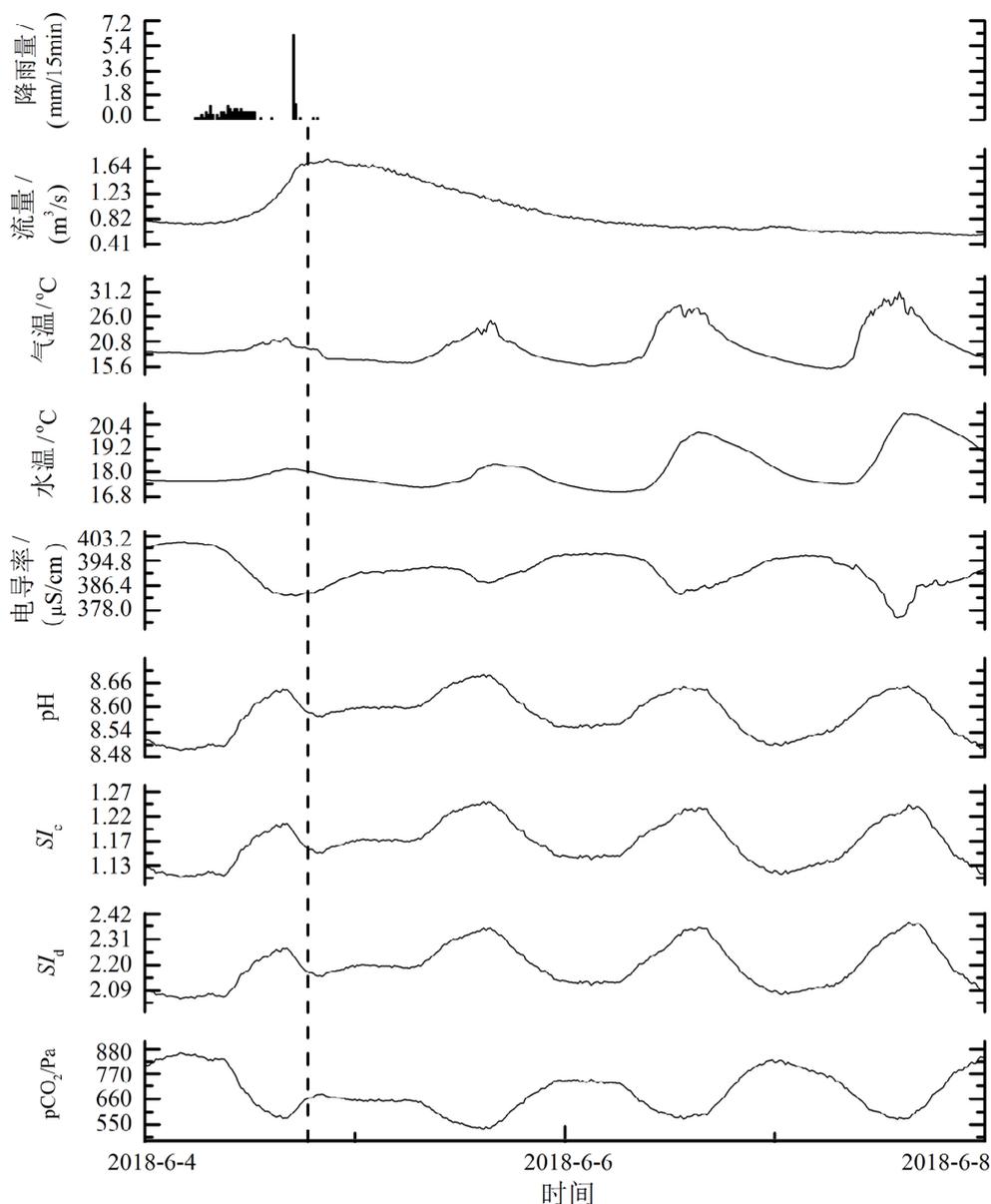


图 7 中雨条件下黄洲河流域出口河水水文水化学动态

Fig.7 Hydrological and hydrochemical regime of the Huangzhou River Outlet in moderate rains

特征在洪峰期间被削弱,其主要表现为振幅的减小。pH、 SI_c 、 SI_d 、 pCO_2 等指标的日动态特征仅在洪峰期间有轻微的减弱。电导率的日动态特征明显消失,出现了两次显著的稀释现象,第一次是 12 日 3:00 的大雨期间,第二次是 13 日 0:00 的洪峰期间,之后的锯齿状波动较多,这与短时间内汇入白云岩流域河流的水源多重性有关,如大气降水、地表径流、表层流和地下径流汇入河流的比例随时间而发生复杂的变化。

(4) 暴雨

当降雨量满足 1 h 内大于等于 16 mm 或 12 h 内大于等于 30 mm 或 24 h 内大于等于 50 mm,则其为

暴雨事件。按照以上标准,研究期间共记录了 7 次暴雨事件(表 5),7 场暴雨的累计降雨量达 298.4 mm,占监测期内总降雨量(659.4 mm)的 45%左右。10 月至 12 月 3 日的监测期内没有暴雨等级的降雨发生,开始进入枯水期。在这 7 次暴雨过程中,河水的水化学指标呈现明显的稀释效应,总体上表现为:流量、水温、电导率、pH、 SI_c 、 SI_d 、 pCO_2 等监测指标受暴雨事件影响,发生明显的波动,并且这些指标的日动态特征显著减弱。根据监测期间记录的 7 场暴雨的水文水化学动态异同,挑选出三场暴雨进行分析讨论。其中 2、3、4、6 号暴雨的水文水化学响应原因和与 1 号暴雨相似,所以在此选择 1 号暴雨作

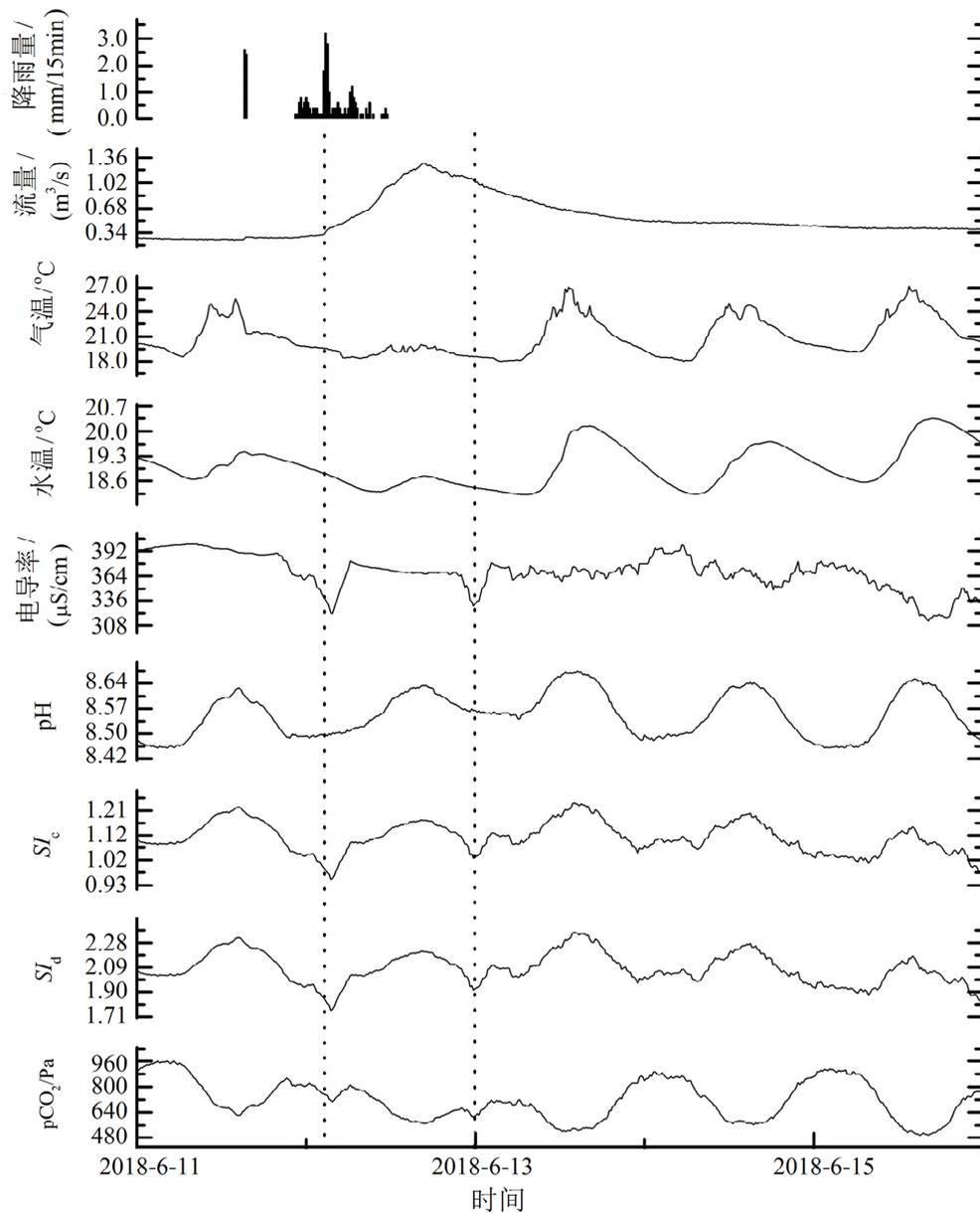


图 8 大雨条件下黄洲河流域出口河水水文水化学动态

Fig.8 Hydrological and hydrochemical regime of the Huangzhou River Outlet in heavy rains

表 5 监测期黄洲河流域的暴雨和水文响应特征统计

Table 5 Statistics on the characteristics of rainstorm and hydrological response during the monitoring period in the Huangzhou River Basin

暴雨日期	暴雨编号	前期无雨	降雨	总降	最大 60 min	平均降雨	起始响应	流量峰值
		天数/d	历时/h	雨量/mm	降雨强度/(mm/h)	强度/(mm/h)	时间/h	滞后时间/h
5月22日	1	2	4	47.8	43	11.59	0.15	7.5
5月29~30日	2	6	10	47	30	4.7	1	11.75
6月21~22日	3	8	10.25	34.8	8	2.79	0.15	8
7月6日	4	12	4.75	30.6	14.6	6.44	1.15	10.75
8月6~7日	5	1	15.75	55.6	13	3.09	1	5
8月22日	6	14	1.75	35.4	33.2	19.54	2	3.15
9月26日	7	7	9.5	47.2	14.8	4.97	1.25	8
合计	-	-	-	298.4	-	-	-	-

为代表进行分析。5号暴雨期间出现了电导率的最低值;7号暴雨后流量达到了监测期内的最高值,但电导率、pH、 SI_c 和 SI_d 等指标的稀释效应并非最显著。为此,本文将对1、5、7号暴雨事件的水文水化学动态进行分析讨论。

1号暴雨发生于5月22日14:00~17:45,累计降雨量达47.8 mm,降雨历时较短。随后,河水水化学指标的日动态特征被显著干扰,呈现暴雨稀释效应(图9)。暴雨后流量由雨前 $0.19 \text{ m}^3/\text{s}$ 上涨至最高 $1.52 \text{ m}^3/\text{s}$,水温降低约 $3 \text{ }^\circ\text{C}$,电导率值降低 $60 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$,pH下降0.2左右。随后,电导率、pH、 SI_c 、 $p\text{CO}_2$ 等指标在流量还未回落至原始值之前先行回

归至常规状态值,并重新表现出明显的日动态特征。整体上具有响应迅速的特点。

5号暴雨发生于8月6日23:15至8月7日15:00,降雨历时16 h,总降雨量达55.6 mm。本次降雨的雨强呈高-低-高模式,前4 h降雨20.6 mm,中间7 h降雨仅5.8 mm,后5 h降雨29 mm,流量过程线的形态也呈双峰形(图10)。降雨过程中,河水的电导率达到了监测期内的最低值,远低于其他暴雨事件中的电导率最低值。电导率由降雨前的 $379.91 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ 暴跌至监测期内的最低值 $68.72 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ 。流量经过了无有效降雨的15天后才回到基流量。在暴雨过程中,各水文水化学指标变化非常

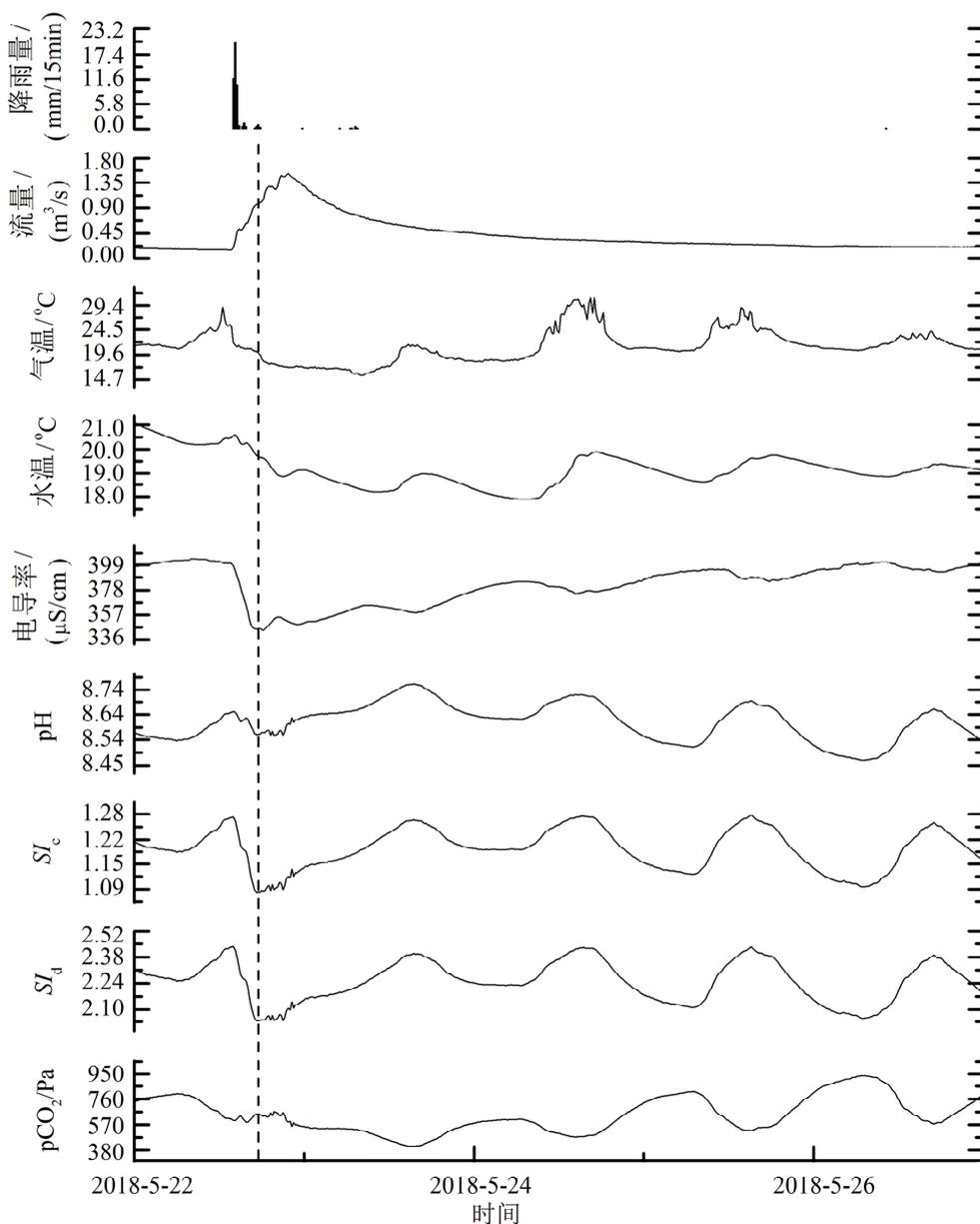


图9 暴雨1条件下黄洲河出口河水的水文水化学动态

明显,流量峰值滞后时间为5 h,流量由雨前的 $0.23 \text{ m}^3/\text{s}$ 上涨至 $6.3 \text{ m}^3/\text{s}$ 。 SI_c 、 SI_d 指标在该次暴雨过程中,分别由雨前的 0.89 、 1.69 降到雨后的 -0.56 、 -1.23 ,河水受到强烈的稀释。出现以上水文水化学动态特征的原因主要为:本次降雨之前有前期连续性降雨,加上本次降雨的两头高特点,流域蓄水量可迅速提高;其次,本次暴雨是所有暴雨中总降雨量最大的,且降雨历时最长,所以使得暴雨径流过程中的地面径流与表层流的占比较高,加上白云岩较慢的溶解速率,致使新近产生的非饱和状态的水大量泄流入黄洲河,最终形成显著的稀释效应。

7号暴雨发生在9月26日6:15~15:15,总降雨量为 47.2 mm ,降雨历时9 h,降雨过程线近似单

峰形。水文水化学动态的特点是流量涨幅大、洪水历时短,电导率、pH等指标的变化幅度相对较弱(图11)。流量由雨前的 $0.19 \text{ m}^3/\text{s}$ 经8 h涨到监测期最大流量 $31.466 \text{ m}^3/\text{s}$;电导率的跌幅为 $86.56 \mu\text{S}/\text{cm}$,而 SI_c 、 SI_d 仍然大于零,河水依然为饱和状态。根据暴雨雨强及其历时,可以认为在此次暴雨过程中,径流中汇入了河口上游流域田间水、拱坝水等高矿化度的老水,此时河水受到稀释效应和 CO_2 效应共同作用,稀释效应受到一定的制约。

3.3 讨论

前人的研究表明^[17-18],自然界的众多流域存在着化学风化产物(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} 等)的浓度变幅远小于流量变幅(通常为几个数量级)的现象,

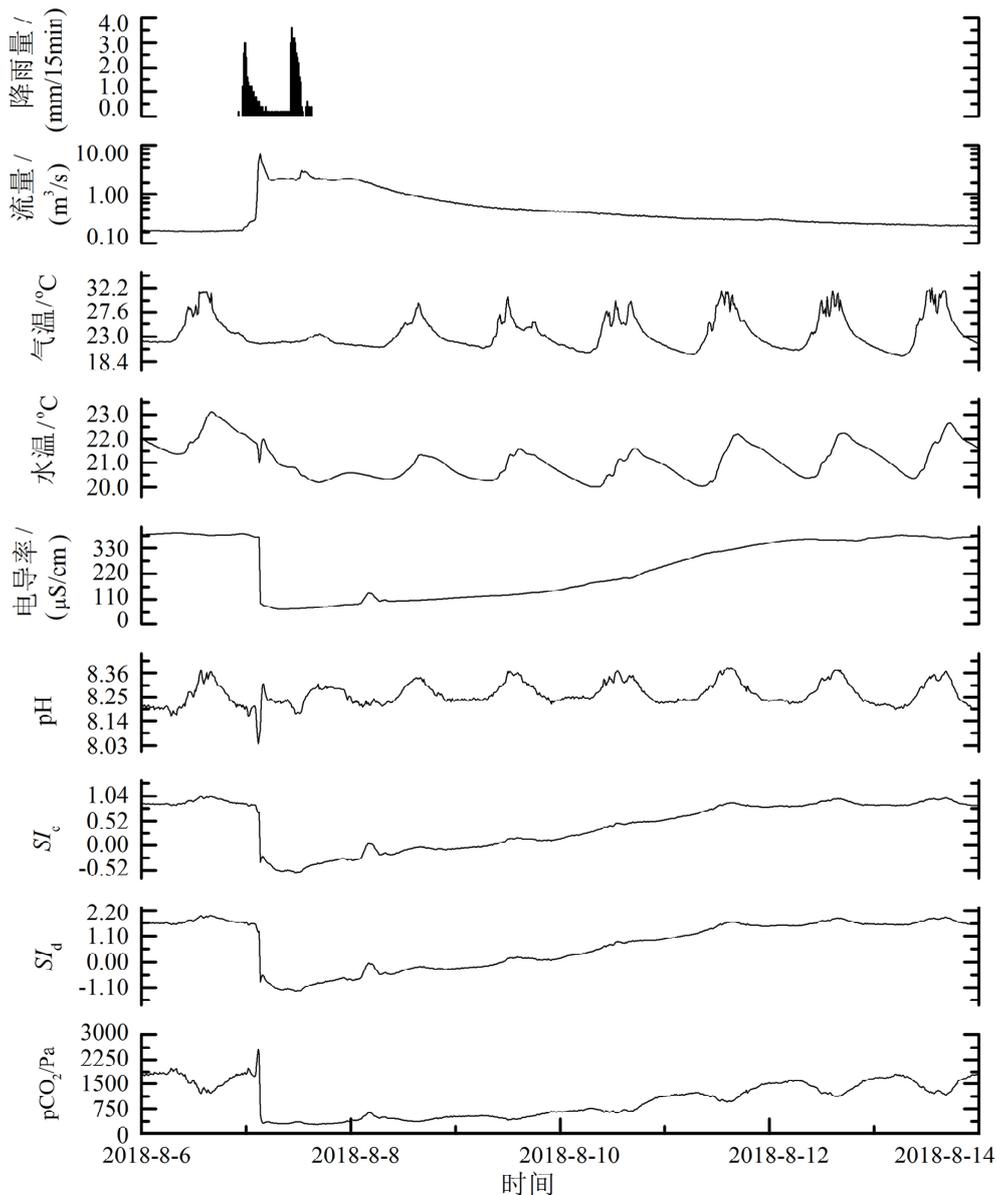


图10 暴雨5条件下黄洲河出口河水的水文水化学动态

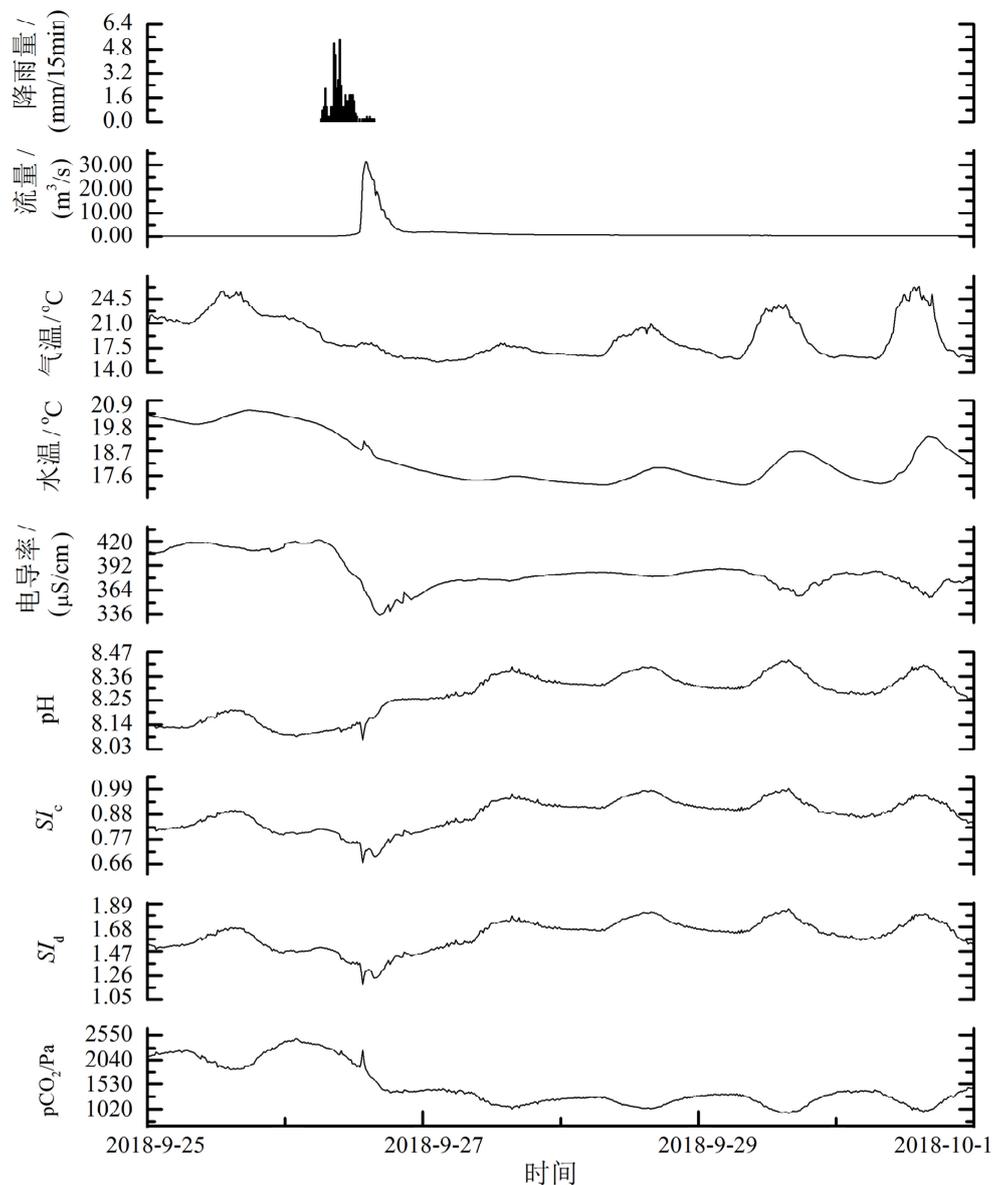


图 11 暴雨 7 条件下黄洲河出口河水的水文水化学动态

Fig.11 Hydrological and hydrochemical variations at the Huangzhou River Outlet during the rainstorm 7

即流域化学稳态行为(Chemostatic behaviour, 简称流域化稳性)。国内学者在对湿润亚热带石灰岩流域的岩溶碳汇通量进行研究时,给出了流量和水中碳酸氢根离子浓度的变化模式,即在暴雨事件中,流量的相对增幅远远大于离子浓度的相对减幅^[7]。

已有研究^[3]通过对黄洲河白云岩流域出口的月平均流量和钙、镁、碳酸氢根离子浓度变系数的分析,认为湿润亚热带白云岩流域具有流域化稳性。然而,由于在该研究中所用的钙、镁、碳酸氢根离子浓度数据来自于每月一次的野外巡测,因此我们对于暴雨过程中的流量与主要离子浓度的变化模式仍不甚清楚。

本研究通过水文水化学自动监测仪,得以在高时间分辨率(15 min)上了解黄洲河白云岩流域的暴雨过程细节。表 6 列出了黄洲河出口流量与电导率在不同降雨条件下的相对变幅,表明除了在小雨条件下黄洲河流域会因地下径流的增加而使电导率小幅增大外,中雨、大雨和暴雨事件过程中,流量的相对涨幅远远大于电导率因稀释效应所致的相对跌幅,相差 1~2 个数量级。从而明确了湿润亚热带白云岩小流域存在着显著的流域化学稳态行为,但研究结果可能仅限于黄州河流域。

此外,与石灰岩流域主要发育地下河系的情况

表6 不同降雨条件下黄洲河出口的流量与电导率的相对变幅表

Table 6 Relative variation amplitudes of discharge and electrical conductivity under different rainfall conditions at the Huangzhou River Outlet

降雨类型	降雨量/mm	流量相对涨幅/%	电导率相对跌幅/%	流量与电导率的相对变化幅度比	水化学日动态特征
小雨	1.4	55.3	-2.3	-24	显著
中雨	23.2	137.1	1.1	125	明显
大雨	31	363.6	14.5	25	微弱
1号暴雨	47.8	878.1	14.7	60	无
5号暴雨	55.6	3 564.3	82.5	43	无
7号暴雨	47.2	16 848	20.5	822	无

注: 在电导率相对跌幅一列出现负数, 表示的是电导率的相对增幅。

不同, 白云岩流域可能以发育地表水系为主要特征。白云岩流域内河流两侧的地块, 发育有白云岩裂隙溶隙水含水层, 含水介质均匀, 常形成扩散流系统, 地下水向地表河流进行缓慢地泄流排泄。无雨条件下, 当地下水出露于地表河后, 水体迅速受到外界环境的影响, 从而使河水出现典型的物理化学指标日动态特征。

而在降雨时, 从小雨到暴雨的不同降雨条件, 对白云岩流域出口河水的水文水化学动态的影响, 总体上可以归结为水化学指标的稀释效应增强、正弦式日动态逐渐消弱。这一现象的形成与河流两岸白云岩地块的产流机制有关。即从小雨到暴雨, 地表河中地表径流的成分逐渐增大, 这会对地下基流产生稀释, 并且河流流量的增大, 会使河水的流速变大, 进而使地表河中的流动水体来不及建立与大气环境之间的热量平衡, 最终使得日动态特征被显著减弱。

4 结论

贵州施秉黄洲河白云岩流域, 主要发育地表河, 河流两岸分布有白云岩裂隙溶隙型相对均匀含水层。这种流域结构特征, 使得流域出口的水文水化学动态具有:

1) 在无雨条件下, 湿润亚热带白云岩小流域出口河水的物理化学指标(水温、pH、电导率、 SI_c 、 SI_d 和 pCO_2)具有显著的以日为周期的正弦曲线式日动态特征。

2) 不同强度的降雨事件会削弱湿润亚热带白云岩小流域出口河水的物理化学日动态特征, 削弱的程度依小雨、中雨、大雨和暴雨的等级而增加。

3) 虽然白云岩的溶解速率显著低于石灰岩, 但在流域尺度上, 湿润亚热带白云岩流域仍旧呈现出显著的流域化学稳态行为。

参 考 文 献

- [1] 赵文智, 沈安江, 郑剑锋, 等. 塔里木、四川及鄂尔多斯盆地白云岩储层孔隙成因探讨及对储层预测的指导意义[J]. 中国科学(地球科学), 2014, 44(9): 1925-1939.
- [2] 肖时珍. 亚热带典型白云岩流域化学剥蚀速率及碳汇潜力[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [3] 何江湖, 肖时珍, 曾成, 等. 湿润亚热带典型白云岩流域的化学剥蚀速率——以贵州施秉黄洲河流域为例[J]. 地球与环境, 2018, 46(3): 274-281.
- [4] Liu Z, Li Q, Sun H, et al. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO_2 and dilution effects [J]. Journal of Hydrology, 2007, 337(1): 207-223.
- [5] Yang P H, Yuan D X, Ye X C, et al. Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(20): 2488-2496.
- [6] 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(4): 13-18.
- [7] 曾成, 赵敏, 杨睿, 等. 贵州典型岩溶流域水循环驱动的岩溶碳汇通量及其主控因素分析[J]. 地球与环境, 2017, 45(1): 74-83.
- [8] 李强, 孙海龙, 汪进良. 典型表层岩溶泉水化学对暴雨响应特征研究——以广西马山弄拉兰电堂泉为例[J]. 水资源保护, 2008(2): 14-17.
- [9] 苟鹏飞, 蒋勇军, 扈志勇, 等. 典型岩溶地下河系统暴雨条件下水文水化学动态变化研究[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(5): 20-25+37.
- [10] 周文亮. 岩溶山区包气带洞穴滴水水文水化学过程与水量研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [11] 庞征, 王天阳, 李凤全, 等. 金华北山洞穴滴水的水文水化学动态变化及意义[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2016, 39(4): 449-456.

- [12] 贵州省地质调查院. 贵州 1/25 万铜仁市幅(g49c001001) 区域地质调查(修测) 报告[R].2006
- [13] 贵州省地质调查院. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 147-248.
- [14] 吴持恭. 水力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982: 183-187.
- [15] Liu Z, Groves C, Yuan D, et al. Hydrochemical variations during flood pulses in the south-west China peak cluster karst: Impacts of CaCO_3 - H_2O - CO_2 interactions [J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18(13) : 2423-2437.
- [16] 詹道江, 叶守泽. 工程水文学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2000: 12-30.
- [17] Godsey S E, Kirchner J W, Clow D W. Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments [J]. *Hydrological Processes*, 2010, 23(13) : 1844-1864.
- [18] Clow D W, Mast M A. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO_2 consumption by mineral weathering [J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(1) : 40-51.

Preliminary Study on Hydrological and Hydrochemical Regime of a Typical Humid Subtropical Dolomite Catchment , A Case Study in the Huangzhou River Basin , Shibing County , Guizhou Province

HE Chun¹ , ZENG Cheng¹ , XIAO Shizhen² , HE Jianghu² , DI Yongning² ,
GONG Xiaoyu¹ , XIAO Hua²

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. School of Karst Science , Guizhou Normal University State Engineering Technology Institute for Karst Desertification Control , Guiyang 550001 , China)

Abstract: A hydrological and hydrochemical automatic monitoring with high temporal resolution was conducted at the outlet of the Huangzhou River Basin from May 18th to December 3rd, 2018. The Huangzhou River Basin , a typical dolomite catchment in the humid subtropical monsoon climate region , is located in the Shibing World Natural Heritage Site , Guizhou Province. The objective of the study was to understand the hydrological and hydrochemical regime of the typical dolomite catchment with humid subtropical climate. The continuous data of rainfall , discharge , water temperature , electric conductivity , pH and saturation indexes of calcite/dolomite were obtained from the Huangzhou River Outlet. Results showed that: (1) Parameters , pH , electric conductivity , CO_2 partial pressure , calcite and dolomite saturation indexes of the outlet river water of the Huangzhou River Basin showed diurnal periodic fluctuations obviously , detailly , the diurnal variation curves of water temperature , pH , calcite and dolomite saturation indexes were similar to those of air temperature , while the diurnal variation curves of electric conductivity and CO_2 partial pressure were opposite to those of air temperature. (2) The hydrochemical indexes of the outlet river water in the Huangzhou River Basin had different responding characteristics to different intensities of rainfall , and rainstorm interfered significantly the diurnal periodic fluctuation of the hydrochemical indexes of the river water , the electric conductivity and the partial pressure of CO_2 decreased significantly during heavy rainfalls due to the dilution effect. (3) The clear chemostatic behavior was found in the dolomite basin.

Key words: humid subtropical zone; dolomite catchment; automatic monitoring; hydrological and hydrochemical regime; basin chemostatic behavior; Shibing county , Guizhou province