

珠江流域水化学组成的时空变化特征 及对岩石风化碳汇估算的意义

孙海龙¹, 刘再华^{1*}, 杨睿^{1,2}, 陈波¹, 杨明星^{1,3}, 曾庆睿¹

(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. 贵州财经大学 公共管理学院, 贵阳 550025; 3. 贵州理工学院 资源与环境工程学院, 贵阳 550003)

摘要: 基于水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化碳汇模型表明, 陆地碳酸盐风化碳汇是大气 CO₂ 汇的重要组成部分; 然而, 碳酸盐风化碳汇的过程、机制和控制因素仍有待进一步的研究。本文采用野外监测、现场滴定和样品室内测试相结合的方法, 对珠江流域支流分旱季和雨季进行了 4 次野外监测取样, 研究其水化学组成的时空变化特征。结果表明: 珠江流域支流的水化学组成受流域岩石风化、气候和水生光合作用的共同影响, 并具有明显的时空变化特征。空间上, 南盘江下游双江口段至红水河上游蔗香段, 水流较慢, 水质清澈, 水生光合作用强烈, 电导率、[HCO₃⁻]和 [Ca²⁺]的空间变化主要受水生光合作用控制; 从红水河上游蔗香段至肇庆西江大桥监测点, 反映的是流域岩石风化对水化学空间变化的影响。季节变化上, 西江的电导率、[HCO₃⁻]和 [Ca²⁺]呈现出夏季低、冬春季高的特征, 主要反映稀释效应的控制。西江干流河水的溶解氧具有明显的季节变化, 在上述南盘江下游双江口段至红水河上游蔗香段, DO 是夏季高冬季低, 其他监测点是冬季高而夏季低; DO 的季节变化受水生光合作用强度的控制。在南盘江下游双江口段至红水河上游蔗香段, 温度是光合作用强度的限制因子, 而其他监测点的光合作用限制因子为浊度影响的光照。造成上述差异的原因是监测点的水文环境不同。通过对梧州水文站流量和 [HCO₃⁻]变化的分析发现, [HCO₃⁻]的季节变化幅度相对流量小得多, 显示在西江流域中, HCO₃⁻ 也存在化学稳定性行为。因此, 在西江流域中, 流量变化是岩溶碳汇通量变化的主控因子。研究还发现, 西江流域中具有强烈的生物碳泵效应, 由内源有机碳形成的碳汇通量约占传统计算模式碳汇(溶解无机碳-DIC)通量的 40%。因此, 在估算珠江流域碳酸盐风化碳汇时, 必须考虑水生生态系统光合生物对 DIC 的利用形成的有机碳的贡献。

关键词: 珠江流域; 水化学时空变化; 碳酸盐风化碳汇; 化学稳定性行为; 生物碳泵效应

中图分类号: P592 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)01-0057-09 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.01.008

大气 CO₂ 浓度在控制全球变化方面具有至关重要的作用, 全球大气 CO₂ 的收支平衡和精确评估是全球变化科学中最重要的一部分^[1-7]。然而, 关于全球 CO₂ 汇的位置、大小、变化和机制目前仍不确定, 还存在争议。

目前, 全球碳循环研究主要集中在海洋碳汇、陆地土壤和植被碳汇^[8-13], 但岩石风化碳汇也是全球碳循环研究的一个重要方向。此前, 学者普遍认为硅酸盐(岩)的化学风化作用($\text{CO}_2 + \text{CaSiO}_3 \Rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$)产生负反馈使大气 CO₂ 浓度降低, 从而控制着长时间尺度的气候变化; 而碳酸盐(岩)的化学风化作用($\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$)

不具有这一功能, 因为碳酸盐溶解过程中消耗的所有 CO₂ 又通过海洋中相对快速的碳酸盐沉积而返回大气^[14]。然而, 最新的研究发现, 碳酸盐溶解的快速动力学和硅酸盐岩流域中微量碳酸盐矿物的风化在控制流域溶解无机碳(DIC)浓度和碳汇上的重要性, 使得碳酸盐风化碳汇占整个岩石风化碳汇的 94%, 而硅酸盐风化仅占 6%左右^[15]。另一方面, 水生光合生物对 DIC 的利用及其形成的有机质(内源有机碳)的埋藏^[16-18], 使得碳酸盐风化碳汇在任何时间尺度气候变化的控制上可能都是重要的。综合考虑全球水循环、碳酸盐溶解和水生光合利用 DIC, 刘再华^[5, 15]等提出了基于水-岩-气-生相互作用

收稿日期: 2016-10-12; 改回日期: 2016-11-22

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(2013CB956703); 国家自然科学基金项目(41372263, 41430753)。

第一作者简介: 孙海龙(1980-), 男, 副研究员, 主要从事岩溶作用动力学与全球变化研究。E-mail: sunhailong@vip.gyig.ac.cn。

* 通讯作者: 刘再华(1963-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事岩溶作用动力学与全球变化研究。E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn。

用的碳酸盐风化碳汇模型,并估算该岩石风化碳汇的量约为 $4.77 \times 10^8 \text{ t C/a}$,而且其碳汇强度还将随着全球变暖和全球水循环强度的加强而加强,从而为有效解决大气 CO_2 收支平衡问题提出了新的方向。此外,碳酸盐风化碳汇强度还受土地利用方式的影响^[4-5,18-19]。

目前,碳酸盐风化碳汇研究取得了大量进展^[4-5,15-32],但研究主要集中在小流域,针对大流域下碳酸盐风化碳汇的研究则相对较少,主要是基于理论的计算^[22,24,26]。为此,本研究以珠江流域为研究对象,研究大流域尺度下,河流水化学的时空变化规律及其控制机理,并探讨其对碳酸盐风化碳汇估算的意义。

1 研究区概况

珠江是中国南方最大的河流,主要由西江、北江和东江等支流组成(图1)。流域位于 $102^\circ 14' \sim 115^\circ 35' \text{E}$ 、 $21^\circ 31' \sim 26^\circ 49' \text{N}$ 之间,处于我国南方亚热带湿润地区,流域面积 $4.42 \times 10^5 \text{ km}^2$,跨云南、贵州、广西、湖南、江西、广东等6省区^[33]。流域内降水集中于4~9月份,约占全年降水量的80%;而7~9月则占全年降水的60%;10月~次年3月为干旱季节,降水只占全流域年径流量的20%左右。主流西江发源于云南省曲靖市境内的马雄山,全长

2214 km。西江由南盘江、北盘江、红水河、黔江、浔江及西江等河段所组成。思贤窖以上河长2075 km,流域面积 353120 km^2 ,占珠江流域面积的77.8%。北江发源于江西省信丰县大茅源,思贤窖以上河长468 km,流域面积 46710 km^2 ,占珠江流域面积的10.3%。东江发源于江西省寻乌县娅髻,石龙以上河长520 km,流域面积 27040 km^2 ,占珠江流域面积的5.96%。

流域内碳酸盐岩分布的面积达 $15.84 \times 10^4 \text{ km}^2$ 约占全流域面积的35.0%。珠江流域所属各省内均有较大面积的碳酸盐岩分布,东江流域以花岗岩丘陵为主,北江流域中上游地区东侧以红岩盆地为主,下游则是花岗岩丘陵广布。

2 研究方法

本研究主要采用野外现场监测和样品实验室分析相结合的方法。在西江、北江和东江的干流和支流选择了14个断面作为取样点(图1)进行野外监测,时间分别是2014年4月、2014年8月、2015年1月和2015年7月,其中2015年7月的野外监测工作在北江上游又选择了4个监测点,在东江上选择了3个监测点(图1)。野外现场监测采用德国WTW公司生产的Multi 350i/SET水质多参数仪,记录监测点河水的水温、pH值、电导率(EC)和水中溶

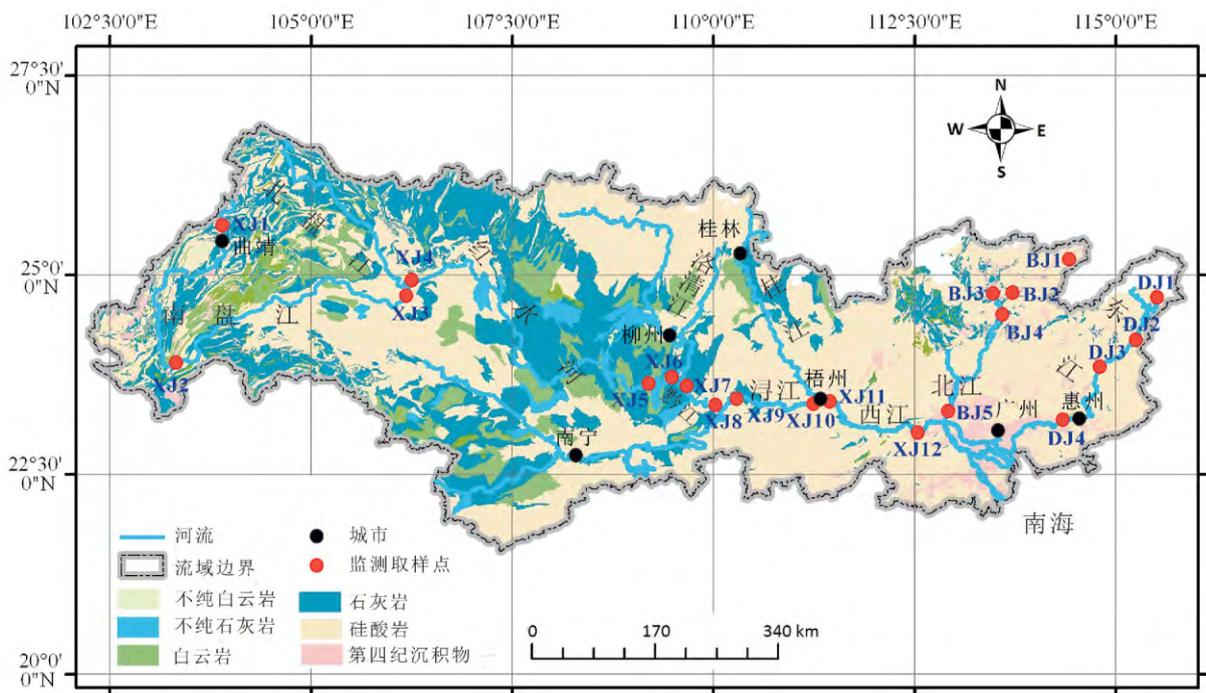


图1 珠江流域的岩性分布及取样点位置图(据文献[35]修改)

Fig.1 Geology of the Pearl River Basin and sampling locations(from ref. [35])

解氧浓度 (DO), 分辨率分别为 0.1 °C、0.01pH、1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 0.01 mg/L。仪器在野外使用之前进行校正, 其 pH 探头用 4 和 7 两种标准缓冲溶液进行校正, 电导率探头用电导率为 1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的标准校正液校正, 溶氧探头用饱和湿空气法进行校正。

现场滴定使用德国 Merck 公司生产的碱度测试盒和硬度测试盒测定水样的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度, 精度分别为 6 mg/L 和 4 mg/L。

用装有 0.45 μm 醋酸纤维滤膜的过滤器采集水样装在 60 mL 聚乙烯塑料瓶中, 密封且内部不留气泡, 用于测试水样的阴阳离子。取样瓶在实验室提前用 10% 的硝酸浸泡并用超纯水清洗后烘干处理。用作分析阳离子的水样加超纯 HNO_3 酸化至 $\text{pH}<2$ 后密封放于暗箱中保存, 用于测定阴离子的样品直接密封保存。用于分析颗粒有机碳 (POC) 和溶解有机碳 (DOC) 的水样用经酸洗的容积为 5 L 的塑料桶装取, 并加入饱和 HgCl_2 溶液灭菌。采样后尽快用 Whatman GF/F 型号的玻璃纤维微孔滤膜 (微孔径 0.7 μm) 进行过滤, 滤液装入棕色玻璃瓶中用作 DOC 浓度分析。DOC 过滤后的玻璃纤维膜待水抽干后取下, 对折后放入锡箔纸中保存, 经酸洗和冷冻干燥后, 放入烘箱中常温加热至室温的同时去除滤膜上吸附的水汽, 恒温称重。用于采集 DOC 和 POC 水样的玻璃纤维微孔滤膜和棕色玻璃瓶预先在 500 °C 条件下烘烤 4 小时。

水样的阴阳离子分析在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完成。水样的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度分析由美国 Dionex 公司 ICS-90 型离子色谱仪完成; 水样的 K^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 的浓度由美国 Vista 公司 Vista MPX 型电感耦合等离子体-光发射光谱仪测定。水样的 DOC 浓度在中国地质科学院岩溶地质研究所完成, 由德国 Analytik-Jena 公司生产的 Multi N/C 3100 总有机碳分析仪测定。POC 的浓度通过计算过滤前后滤膜重量的差值获得。总有机碳 (TOC) 的含量等于 DOC 和 POC 含量之和。

水的 CO_2 分压 (p_{CO_2}) 利用 WATSPEC^[34] 软件计算得到, CO_2 分压 (p_{CO_2}) 的计算公式:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{K_{\text{H}}K_1}$$

式中, K_1 和 K_{H} 分别是 H_2CO_3 和 CO_2 的平衡常数。

方解石饱和指数 (SI_{C}) 则由

$$SI_{\text{C}} = \log\left(\frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_{\text{C}}}\right)$$

计算得出, 式中 K_{C} 为方解石平衡常数。

3 结果与讨论

3.1 珠江流域河水主要离子的组成及 HCO_3^- 浓度的岩石风化控制

分析 2015 年 1 月和 2015 年 7 月两次野外监测取样测定的珠江流域各监测点的水温、pH、电导率、溶解氧浓度、钙离子浓度和重碳酸根离子浓度, 以及水的 CO_2 分压 (p_{CO_2}) 和方解石饱和指数 (SI_{C}) 的计算值 (表 1) 发现, 在碳酸盐岩占主导的流域 (西江), HCO_3^- 和 Ca^{2+} 为水中主要的阴阳离子, 反映了岩性对水化学类型的控制。 HCO_3^- 浓度的变化范围为 103.7~280.6 mg/L, Ca^{2+} 浓度的变化范围为 35~94 mg/L。南盘江上游取样点 XJ1 的 HCO_3^- 浓度最高, 为 280.6 mg/L, 而位于西江下游的广东省肇庆市西江大桥的监测点 (XJ12) HCO_3^- 浓度最低, 为 103.7 mg/L。在硅酸盐岩占主导的东江上游和北江上游 2015 年 7 月 BJ1 和 DJ1 取样点的 HCO_3^- 浓度均为 24.4 mg/L, Ca^{2+} 浓度的值均为 8 mg/L。碳酸盐岩占主导地位流域内的河流 HCO_3^- 浓度与硅酸盐岩占主导地位流域内的河流 HCO_3^- 浓度相差最高可达 10 倍左右。各监测点 HCO_3^- 浓度的差异主要反映的是流域岩石风化对流域水化学的影响。

3.2 西江干流水化学的时空变化及主要控制机理

3.2.1 西江干流水化学的空间变化及其控制机理

西江干流的水化学特征具有明显的空间变化 (图 2)。在空间上, 由于流域面积大, 且从上游到下游是从西北到东南方向分布的, 因此流域内从上游到下游河水的温度逐渐升高。在西江上游南盘江段 (XJ1-XJ3) 至红水河上游蔗香段 (XJ4), 从上游到下游, 随着水温的逐渐升高, 水中的 DO 逐渐升高, 到监测点 XJ3 和 XJ4 时, DO 到达最高值 (12.09 mg/L, 2014 年 8 月监测数据), 远高于 25 °C 时水中饱和溶解氧浓度 (8.25 mg/L)。随着 DO 的逐渐升高, 从监测点 XJ1-XJ4, 水的电导率、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 p_{CO_2} 也逐渐降低, p_{CO_2} 的浓度接近甚至低于大气 CO_2 浓度, 而 pH 和 SI_{C} 的值则逐渐升高 (图 2)。DO 的变化主要受水温和水生光合作用的影响。XJ3 和 XJ4 监测点的 DO 变化与水温变化呈正相关关系, 因此温度不是控制 DO 变化的因素, 水生光合作用是导致 DO 升高的原因; 这显示监测点 XJ3 和 XJ4 具有强烈的水生光合作用。同时, 水生生物光合利用 DIC 的生物碳泵效应, 导致监测点 XJ3 和

表 1 摇珠江流域各监测点水化学组成
Table 1 摇Hydro-chemical compositions of the Pearl River

| 河流 | 监测点 | 取样时间 | pH | 水温/°C | 电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | DO (mg/L) | TOC (mg/L) | K^+ | Na^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | mg/L | | | | | NO_3^- | $\text{Si}_c^{\text{①}}$ | $P_{\text{CO}_2}^{\text{②}}$ (10^{-6}) |
|-----|-------------|-------|------|-------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------|---------------|------------------|------------------|--------------------|---------------|------------------|--------------------|---------------|-----------------|--------------------------|---|
| | | | | | | | | | | | | SO_4^{2-} | Cl^- | HCO_3^- | SO_4^{2-} | Cl^- | | | |
| 南盘江 | 沾益 (XJ1) | | 8.02 | 11.6 | 564 | 7.54 | 6.37 | 2.77 | 16.19 | 88 | 19.83 | 20.89 | 32.02 | 280.6 | 28.10 | 0.52 | 2163 | | |
| | 长虹桥 (XJ2) | | 7.99 | 14.5 | 579 | 8.41 | | 5.89 | 12.49 | 94 | 20.68 | 17.04 | 56.62 | 274.5 | 29.59 | 0.52 | 2339 | | |
| | 双江口 (XJ3) | | 7.82 | 18.2 | 382 | 7.61 | 3.93 | 2.24 | 5.25 | 64 | 11.55 | 4.90 | 38.36 | 195.2 | 12.91 | 0.18 | 2630 | | |
| 红水河 | 蔗香 (XJ4) | | 7.89 | 18.4 | 381 | 7.57 | 2.94 | 2.17 | 5.42 | 64 | 11.39 | 4.49 | 40.87 | 195.2 | 12.27 | 0.28 | 2239 | | |
| | 红水河大桥 (XJ5) | | 7.94 | 18.6 | 348 | 9.26 | 2.92 | 1.80 | 3.87 | 66 | 8.74 | 3.53 | 32.36 | 176.9 | 9.04 | 0.27 | 1820 | | |
| | 大湾码头 (XJ6) | | 7.97 | 18.6 | 350 | 8.83 | 3.99 | 1.82 | 4.19 | 66 | 8.72 | 3.77 | 32.04 | 170.8 | 9.15 | 0.29 | 1641 | | |
| 黔江 | 如耳 (XJ7) | 2015年 | 7.98 | 18.0 | 327 | 9.08 | 3.41 | 1.78 | 4.14 | 54 | 8.12 | 3.91 | 28.84 | 164.7 | 8.37 | 0.24 | 1538 | | |
| | 黔江大桥 (XJ8) | 1月 | 8.04 | 18.2 | 316 | 9.83 | 3.23 | 1.82 | 4.18 | 54 | 7.77 | 4.03 | 28.29 | 152.5 | 8.59 | 0.26 | 1242 | | |
| | 东塔村 (XJ9) | | 7.81 | 17.5 | 312 | 8.93 | 4.81 | 2.80 | 5.23 | 56 | 6.27 | 6.77 | 20.84 | 158.6 | 10.62 | 0.04 | 2198 | | |
| 西江 | 河西码头 (XJ10) | | 7.80 | 18.1 | 315 | 8.76 | 3.96 | 1.95 | 6.15 | 52 | 7.52 | 5.52 | 26.76 | 146.4 | 9.41 | 0.03 | 2084 | | |
| | 梧州站 (XJ11) | | 7.76 | 17.9 | 310 | 8.70 | 3.56 | 2.23 | 4.72 | 52 | 6.98 | 5.25 | 25.90 | 146.4 | 8.95 | 0.06 | 2275 | | |
| | 西江大桥 (XJ12) | | 7.70 | 17.8 | 297 | 9.18 | 4.58 | 2.35 | 5.03 | 52 | 6.73 | 5.55 | 26.26 | 146.4 | 8.65 | -0.13 | 2636 | | |
| 北江 | 凤城大桥 (BJ5) | | 7.63 | 15.6 | 237 | 9.54 | 1.54 | 3.09 | 8.51 | 36 | 4.04 | 7.13 | 25.60 | 91.5 | 7.30 | -0.43 | 1892 | | |
| 东江 | 博罗大桥 (DJ4) | | 7.18 | 17.5 | 134 | 9.00 | 3.20 | 4.11 | 8.65 | 16 | 1.93 | 8.71 | 13.71 | 30.5 | 10.81 | -1.73 | 1871 | | |
| 南盘江 | 沾益 (XJ1) | | 8.24 | 18.8 | 387 | 8.89 | — | 1.82 | 3.94 | 58 | 15.62 | 6.63 | 25.77 | 213.5 | 12.48 | 0.77 | 1067 | | |
| | 双江口 (XJ3) | | 8.30 | 28.3 | 295 | 10.96 | — | 1.80 | 4.66 | 45 | 8.68 | 4.73 | 38.82 | 128.1 | 7.77 | 0.65 | 632 | | |
| | 蔗香 (XJ4) | | 8.35 | 29.1 | 290 | 11.80 | — | 2.05 | 5.25 | 42 | 9.19 | 4.86 | 37.77 | 122 | 7.49 | 0.66 | 541 | | |
| 红水河 | 红水河大桥 (XJ5) | | 7.79 | 25.7 | 336 | 7.92 | — | 1.63 | 3.01 | 60 | 5.97 | 3.82 | 19.59 | 183 | 8.32 | 0.40 | 2904 | | |
| | 大湾码头 (XJ6) | | 7.81 | 25.8 | 337 | 7.18 | — | 1.54 | 2.45 | 60 | 5.88 | 4.19 | 19.49 | 183 | 8.05 | 0.42 | 2773 | | |
| | 如耳 (XJ7) | | 7.85 | 26.0 | 271 | 7.24 | — | 1.53 | 2.22 | 48 | 5.06 | 3.56 | 15.88 | 158.6 | 7.27 | 0.32 | 2218 | | |
| 黔江 | 黔江大桥 (XJ8) | | 7.86 | 26.5 | 262 | 6.92 | — | 1.33 | 2.08 | 48 | 4.98 | 3.53 | 15.37 | 146.4 | 7.14 | 0.31 | 2013 | | |
| | 东塔村 (XJ9) | | 7.63 | 27.9 | 235 | 7.76 | — | 2.28 | 2.42 | 44 | 3.80 | 5.24 | 10.57 | 134.2 | 6.48 | 0.034 | 3236 | | |
| | 河西码头 (XJ10) | | 7.58 | 27.3 | 195 | 7.58 | — | 2.48 | 3.06 | 25 | 4.16 | 4.32 | 16.13 | 91.5 | 7.27 | -0.41 | 2495 | | |
| 西江 | 梧州站 (XJ11) | 2015年 | 7.63 | 28.0 | 227 | 6.77 | — | 1.61 | 2.26 | 36 | 3.67 | 2.89 | 9.74 | 109.8 | 5.83 | -0.13 | 2673 | | |
| | 西江大桥 (XJ12) | 7月 | 7.78 | 28.6 | 227 | 6.57 | — | 2.18 | 3.27 | 35 | 4.98 | 4.01 | 18.80 | 103.7 | 6.86 | -0.013 | 1787 | | |
| | 大沅水厓 (BJ1) | | 7.08 | 28.6 | 43 | 8.36 | — | 2.22 | 3.92 | 8 | 0.67 | 1.06 | 3.05 | 24.4 | 1.47 | -1.89 | 1787 | | |
| 北江 | 凤采大桥 (BJ2) | | 7.24 | 28.9 | 117 | 4.97 | — | 4.10 | 4.24 | 16 | 2.15 | 5.21 | 10.22 | 48.8 | 6.33 | -1.17 | 2218 | | |
| | 十里亭大桥 (BJ3) | | 7.97 | 28.9 | 232 | 6.94 | — | 2.38 | 5.14 | 39 | 4.56 | 4.12 | 18.73 | 128.1 | 5.30 | 0.31 | 3027 | | |
| | 百旺大桥 (BJ4) | | 7.62 | 30.0 | 139 | 6.70 | — | 3.48 | 4.38 | 18 | 2.73 | 4.22 | 12.01 | 54.9 | 5.29 | -0.68 | 1416 | | |
| 东江 | 凤城大桥 (BJ5) | | 7.53 | 28.3 | 173 | 6.01 | — | 1.70 | 2.27 | 24 | 3.68 | 3.81 | 16.19 | 73.2 | 8.03 | -0.56 | 1429 | | |
| | 澄江镇 (DJ1) | | 7.21 | 28.0 | 86 | 7.98 | — | 3.73 | 5.35 | 8 | 2.27 | 2.11 | 4.53 | 24.4 | 11.84 | -1.78 | 2275 | | |
| | 黎咀大桥 (DJ2) | | 6.17 | 25.8 | 85 | 3.10 | — | 3.99 | 4.84 | 8 | 1.56 | 5.25 | 9.92 | 24.4 | 9.65 | -2.86 | 1618 | | |
| 东江 | 新丰江 (DJ3) | | 6.81 | 18.4 | 73 | 6.86 | — | 2.03 | 2.76 | 10 | 1.73 | 1.88 | 5.10 | 30.5 | 2.13 | -2.13 | 1722 | | |
| | 博罗大桥 (DJ4) | | 7.07 | 29.2 | 96 | 3.72 | — | 3.89 | 5.28 | 10 | 1.76 | 4.87 | 8.36 | 30.5 | 6.68 | 0.60 | 185 | | |

注:①为水中方解石的饱和指数 ($\text{Si}_c = \log \text{IAP}/K$ 式中 IAP 为离子活度积, K 为平衡常数)。如果 $\text{Si}_c > 0$, 河水处于方解石过饱和状态并可产生碳酸盐沉积; 如果 $\text{Si}_c < 0$, 水对方解石具有侵蚀性; 而 $\text{Si}_c = 0$ 水处于方解石溶解/沉积平衡状态; ②水的二氧化碳分压用 WATSPEC 软件^[24]计算得到。

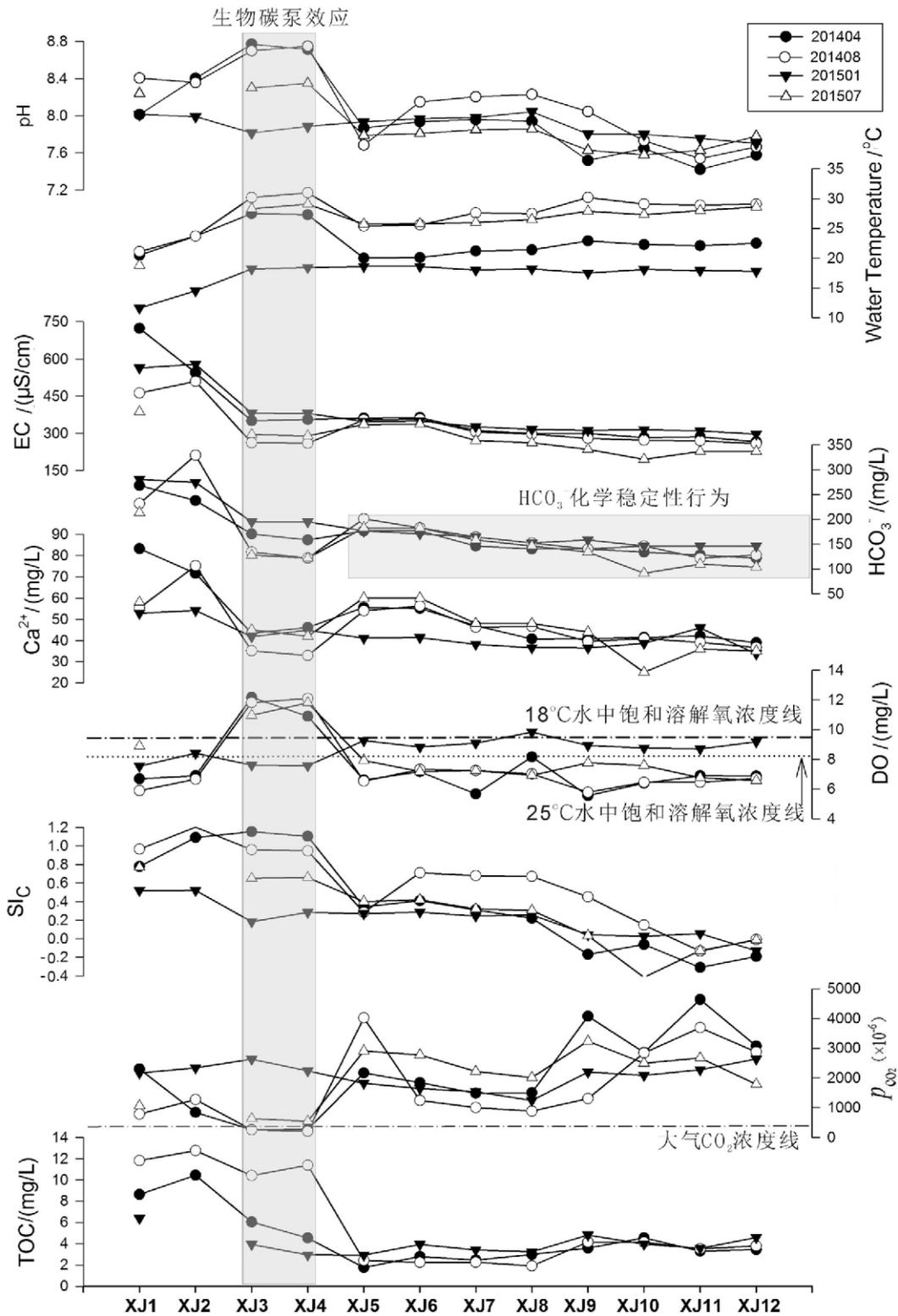


图 2 西江干流河水水化学的时空变化

Fig.2 Spatial and seasonal hydrochemical variations of Xijiang River

XJ4 水体中的 $[HCO_3^-]$ 和 p_{CO_2} 降低, pH 值升高, 进而呈现出明显的空间变化。

从红水河上游监测点 XJ4 到西江下游监测点

XJ12, 河水的电导率、 $[HCO_3^-]$ 和 $[Ca^{2+}]$ 的变化也呈现从上游到下游逐渐降低的趋势, 结合珠江流域的岩性分布(图 1), 可反映出流域岩石风化对水化学

空间变化的影响。

3.2.2 西江干流水化学的季节变化及其控制机理

在季节变化上,由于受到气温变化的影响,河水温度具有明显的季节变化,呈现出夏季高、冬季低的特征;而电导率、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 则呈现出夏季低、冬季高的季节变化特征。在夏季,电导率、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的降低主要是由于降水较多、河流量增长引起的稀释效应所致。碳酸盐岩的溶解度随着系统 CO_2 分压的升高而增大^[36-37],夏季气温高,土壤微生物活动强烈,土壤的 CO_2 浓度高,可以导致岩溶系统中溶解更多的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ,然而夏季 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的降低,说明在西江干流 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的降低主要受稀释效应控制。

西江干流河水的溶解氧浓度(DO)也具有明显的季节变化特征(图2)。DO的季节变化在整体上呈现出冬季高、夏季低的特征,而监测点XJ3和XJ4的DO则呈现出相反的季节变化特征(夏季高、冬季低)。监测点XJ3和XJ4的DO值的季节变化明显与温度有关,温度升高,DO值升高(图2)。在3.2小节我们已经发现,监测点XJ3和XJ4的DO明显受水生光合作用的控制,因此XJ3和XJ4监测点DO的季节变化实际反映的是水生光合作用强度的季节变化。影响水生光合作用强度的限制因子主要有温度和光照^[38],在XJ3和XJ4,影响水生光合作用强度的因子是温度。

除了监测点XJ3和XJ4,其他监测点都是冬季的DO值明显高于夏季。如前所述,DO主要受温度、水生光合作用的影响,河水DO冬季高夏季低的

变化特征正显示了温度对DO季节变化的控制。但是从图2中可以看出,冬季河水的DO值非常接近或是超过水中的溶解氧饱和浓度;而春夏季河水的DO值则低于水中饱和溶解氧浓度,这表明冬季河水的水生光合作用强度比夏季高。在碳源充足的情况下,温度和光照是水生光合作用的限制因子^[38]。夏季水温高,温度不是夏季光合作用弱的限制因子,那么就必须要考虑光照对水生光合作用强度的影响。Yang等^[39]的研究发现夏季西江高悬浮质(TSS)可以遮挡水体表层太阳光,减弱水生光合作用强度。因此,高悬浮物质造成的光照减少才是夏季光合作用强度降低的原因(DO值降低)。由图2还可以发现,2015年7月DO的监测值仅次于冬季的值(水温高),这说明夏季光合作用强度(DO值)仍然受温度的控制。

由以上分析可知,西江河水DO值的季节变化主要反映的是水生光合作用强度的季节变化,而根据监测点水生光合作用强度限制因子的不同,又可以分为温度限制和光照限制。监测点XJ3和XJ4的水生光合作用限制因子是温度,而在其他监测点是光照;造成这种差别的原因在于监测点的水文环境不同。野外观测发现,监测点XJ3和XJ4处的水流速度较慢,水深较深,且冬夏季水质都比较清澈;而下游各监测点河流的流速相对较快,且夏季悬浮质高,水质浑浊,透光性差。

3.3 西江干流 HCO_3^- 浓度的季节变化及对碳汇估算的意义

从图2中可以看出, $[\text{HCO}_3^-]$ 的季节变化幅度

表2 西江干流四次野外监测的 $[\text{HCO}_3^-]$ 及季节变化

Table 2 Concentrations and seasonal changes of HCO_3^- of Xijiang River

| 监测点 | 监测时间 | HCO_3^- /(mg/L) | 监测 时间 | HCO_3^- /(mg/L) | 监测 时间 | HCO_3^- /(mg/L) | 监测 时间 | HCO_3^- /(mg/L) | 季节差异 /(mg/L) |
|------------|---------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|-----------------|
| 沾益(XJ1) | 2014.04 | 268.4 | 2014.08 | 231.8 | 2015.01 | 280.6 | 2015.07 | 213.5 | 67.1 |
| 长虹桥(XJ2) | 2014.04 | 237.9 | 2014.08 | 329.4 | 2015.01 | 274.5 | 2015.07 | — | 91.5 |
| 双江口(XJ3) | 2014.04 | 170.8 | 2014.08 | 134.2 | 2015.01 | 195.2 | 2015.07 | 128.1 | 67.1 |
| 蔗香(XJ4) | 2014.04 | 158.6 | 2014.08 | 122 | 2015.01 | 195.2 | 2015.07 | 122 | 73.2 |
| 红水河大桥(XJ5) | 2014.04 | 176.9 | 2014.08 | 201.3 | 2015.01 | 176.9 | 2015.07 | 183 | 24.4 |
| 大湾码头(XJ6) | 2014.04 | 176.9 | 2014.08 | 183 | 2015.01 | 170.8 | 2015.07 | 183 | 12.2 |
| 如耳(XJ7) | 2014.04 | 146.4 | 2014.08 | 164.7 | 2015.01 | 164.7 | 2015.07 | 158.6 | 18.3 |
| 黔江大桥(XJ8) | 2014.04 | 140.3 | 2014.08 | 152.5 | 2015.01 | 152.5 | 2015.07 | 146.4 | 12.2 |
| 东塔村(XJ9) | 2014.04 | 140.3 | 2014.08 | 140.3 | 2015.01 | 158.6 | 2015.07 | 134.2 | 24.4 |
| 河西码头(XJ10) | 2014.04 | 134.2 | 2014.08 | 146.4 | 2015.01 | 146.4 | 2015.07 | 91.5 | 54.9 |
| 梧州站(XJ11) | 2014.04 | 128.1 | 2014.08 | 122 | 2015.01 | 146.4 | 2015.07 | 109.8 | 36.6 |
| 西江大桥(XJ12) | 2014.04 | 122 | 2014.08 | 128.1 | 2015.01 | 146.4 | 2015.07 | 103.7 | 42.7 |
| 季节变幅平均值 | | | | | | | | | 43.7 |

相对较小。季节变化幅度最大的监测点是位于南盘江中游的监测点 XJ2, 变化幅度为 91.5 mg/L; 最低的为红水河的两个监测点分别为 XJ6 和 XJ8, 变化幅度仅为 12.2 mg/L; 整个西江干流 $[\text{HCO}_3^-]$ 季节变化幅度的平均值为 43.7 mg/L (表 2)。

Zeng 等人^[19]利用高分辨率的多参数水质记录仪监测了贵州省境内的三个典型岩溶地下河小流域, 利用 2007 年 5 月~2013 年 10 月之间的自动监测数据进行统计, 发现: 由于岩溶流域 HCO_3^- 的化学稳定性, 使得流量变化成为岩溶碳汇通量变化的主控因子。我们以监测点梧州水文站 (XJ11) 为例, 对 $[\text{HCO}_3^-]$ 和流量的季节变化进行了分析 (表 3, 流量数据由梧州水文站提供)。可以看出, $[\text{HCO}_3^-]$ 的变化幅度为 36.6 mg/L, 变化系数为 1.33; 而流量的变化幅度为 10 290 m^3/s , 变化系数为 4.02。因此我们认为, 在西江流域也存在 HCO_3^- 化学稳定性行为, 从而导致流量变化成为决定西江流域岩溶碳汇通量变化的主控因子。

表 3 梧州水文站四次野外监测的 $[\text{HCO}_3^-]$ 及对应的流量数据

Table 3 Discharge and HCO_3^- concentrations at Wuzhou Hydrological Station

| 监测点 | 时间 | HCO_3^- /(mg/L) | 流量 /(m^3/s) |
|-------------|------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 梧州水文站(XJ11) | 2014-04-24 | 128.1 | 5 990 |
| 梧州水文站(XJ11) | 2014-09-02 | 122.0 | 9 280 |
| 梧州水文站(XJ11) | 2015-01-29 | 146.4 | 3 410 |
| 梧州水文站(XJ11) | 2015-07-26 | 109.8 | 13 700 |

3.4 西江干流河水中的生物碳泵效应及对碳汇估算的意义

在基于水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化碳汇模型中^[5,15], 碳酸盐风化产生的溶解无机碳(DIC)被水生光合生物利用形成稳定有机质并埋藏, 是形成稳定碳汇的关键(生物碳泵效应)。在 3.2 小节中我们发现, 在西江干流中存在非常明显的生物碳泵效应: 监测点 XJ3 和 XJ4 的 DO 值远高于水中的溶解氧饱和和浓度, 并且总有机碳含量(TOC)明显比其他监测点高。Yang 等^[39]的研究也发现, 在冬季 XJ4 处具有强烈生物碳泵效应, 内源有机碳占总有机碳的 84.86%, 且明显高于其他监测点的数值(Yang 等^[39]文章中对应的监测点编号为 XJ3)。而夏季监测点 XJ4 内源有机碳占总有机碳的比例也达到 72.26%, 且明显高于其他监测点的数值。2014 年 8 月和 2015 年 1 月, 监

测点 XJ4 的 TOC 浓度分别为 11.38 mg/L 和 2.93 mg/L。根据 Yang 等^[39]的研究结果, 则两次取样 XJ4 监测点的内源有机碳含量分别为 8.22 mg/L 和 2.49 mg/L。西江蔗香段春夏秋冬四季的平均径流量分别为 $31.9 \times 10^8 \text{ m}^3$ 、 $196.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ 、 $117.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ 和 $34.1 \times 10^8 \text{ m}^3$, 年径流量为 $379.4 \times 10^8 \text{ m}^3$, 流域面积为 $82.28 \times 10^3 \text{ km}^2$ ^[31]。假定春夏季, XJ4 监测点的内源有机碳含量为 8.22 mg/L, 秋冬季内源有机碳含量为 2.49 mg/L, 则内源有机碳的通量为 $2.74 \text{ t C} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。监测点 XJ4 的 HCO_3^- 的平均浓度为 149.45 mg/L, 则 XJ4 的岩溶碳汇的无机碳汇通量为 $6.78 \text{ t C} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 则按照基于水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化碳汇模型计算得到的岩溶碳汇通量为 $(2.74 + 6.78) = 9.52 \text{ t C} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 比传统方法计算的无机碳汇通量($6.78 \text{ t C} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)高出约 40%, 说明内源有机碳形成在岩石风化碳汇的计算中不容忽视。

4 结 论

本研究对珠江流域的西江、北江和东江进行了四次野外监测取样, 结果显示:

1) 珠江水化学组成受流域岩石风化、气候和水生光合作用的共同控制。

2) 西江干流的水化学具有明显的时空变化特征。西江上游水化学的空间变化主要受水生光合作用的影响, 而下游主要受流域岩石风化的控制。河水电导率、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的季节变化为夏季低, 冬季高, 反映的是稀释效应的控制; DO 的变化具有明显的时空变化特征, 主要反映水生光合作用强度的时空变化和控制。在南盘江下游段至红水河上游蔗香段, 温度是影响水生光合作用强度的限制因子, 其他监测点的水生光合作用强度则受光照的限制。

3) 西江流域存在 HCO_3^- 化学稳定性行为, 从而导致流量变化成为决定西江流域岩溶碳汇通量变化的主控因子。

4) 西江干流具有强烈的生物碳泵效应, 由生物碳泵效应形成的碳汇通量约占传统模式计算的无机碳汇通量的 40%, 说明在估算珠江流域碳酸盐风化碳汇时, 必须要考虑水生光合生物对 DIC 的利用(生物碳泵效应)形成的有机碳的影响。

参 考 文 献

- [1] Broecker W S, Takahashi T, Simpson H J, *et al.* Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget [J]. *Science*, 1979, 206 (4417): 409-418.
- [2] Tans P P, Fung I Y, Takahashi T. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget [J]. *Science*, 1990, 247(4949): 1431-1438.
- [3] Houghton R A. Balancing the global carbon budget [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2007, 35: 313-347.
- [4] Liu Z, Wolfgang D, 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-Science Reviews*, 2010, 99(3): 162-172.
- [5] Liu Z, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H₂O-carbonate-CO₂-aquatic phototroph interaction on land [J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(2): 182-191.
- [6] Poulter B, Frank D, Ciais P, *et al.* Contribution of semi-arid ecosystems to interannual variability of the global carbon cycle [J]. *Nature*, 2014, 509(7502): 600-603.
- [7] Giering S L C, Sanders R, Lampitt R S, *et al.* Reconciliation of the carbon budget in the ocean's twilight zone [J]. *Nature*, 2014, 507(7493): 480-483.
- [8] Dore J E, Lukas R, Sadler D W, *et al.* Climate-driven changes to the atmospheric CO₂ sink in the subtropical North Pacific Ocean [J]. *Nature*, 2003, 424: 754-757.
- [9] Sabine C S, Feely R A, Gruber N, *et al.* The oceanic sink for anthropogenic CO₂ [J]. *Science*, 2004, 305(5682): 367-371.
- [10] Detwiler R P, Hall C A S. Tropical forests and the global carbon cycle [J]. *Science*, 1988, 239(4835): 42-47.
- [11] Pan Y, Birdsey RA, Fang J, *et al.* A large and persistent carbon sink in the world's forests [J]. *Science*, 2011, 333(6045): 988-993.
- [12] Davidson E A, Nepstad D C, Klink C, *et al.* Pasture soils as carbon sink [J]. *Nature*, 1995, 376: 472-473.
- [13] Lal R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security [J]. *Science*, 2004, 304(5677): 1623-1627.
- [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 year [J]. *American Journal of Science*, 1983, 283: 641-683.
- [15] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望 [J]. *科学通报*, 2012, 57(2-3): 95-102.
- [16] 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 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化的影响 [J]. *地球化学*, 2014, 43(4): 1-11.
- [17] Liu H, Liu Z, Macpherson G L, *et al.* Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects [J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 522: 407-417.
- [18] Yang R, Chen B, Liu H, *et al.* Carbon sequestration and decreased CO₂ emission caused by terrestrial aquatic photosynthesis: Insights from diel hydrochemical variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds in different seasons [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 248-260.
- [19] Zeng C, Liu Z, Zhao M, *et al.* Hydrologically-driven variation in karst process-related carbon sink flux: Insights from high-resolution monitoring of three typical karst catchments in the subtropical karst area of SW China [J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 533: 74-90.
- [20] 曾成, 赵敏, 杨睿, 等. 高寒冰雪覆盖型和湿润亚热带型岩溶水系统碳汇强度对比 [J]. *气候变化研究进展*, 2011, 7(3): 162-170.
- [21] 刘再华. 岩溶作用及其碳汇强度计算的“入渗-平衡化学法”——兼论水化学径流法和溶蚀试片法 [J]. *中国岩溶*, 2011, 30(4): 379-382.
- [22] 曹建华, 杨慧, 康志强. 区域碳酸盐岩溶蚀作用碳汇通量估算初探: 以珠江流域为例 [J]. *科学通报*, 2011, 56(26): 2181-2187.
- [23] 曾成, 赵敏, 杨睿, 等. 缺土的板寨原始森林去岩溶地下水系统的水-碳动态特征 [J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2012, 37(2): 253-262.
- [24] 覃小群, 刘朋雨, 黄奇波, 等. 珠江流域岩石风化作用消耗大气/土壤 CO₂ 量的估算 [J]. *地球学报*, 2013, 34(4): 455-462.
- [25] 黄婕, 于爽, 张红波, 等. 梧州水文站监测水点碳汇量变化特点分析 [J]. *水资源保护*, 2013, 29(4): 45-49.
- [26] 张连凯, 覃小群, 杨慧, 等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征 [J]. *环境科学*, 2013, 34(8): 3025-3034.
- [27] 曾成, 赵敏, 杨睿, 等. 岩溶作用碳汇强度计算的溶蚀试片法和水化学径流法比较 [J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(1): 106-111.
- [28] 康志强, 何师意, 冉景丞. 茂兰原生森林区岩溶流域水循环碳汇效应 [J]. *地球与环境*, 2014, 42(3): 322-327.
- [29] 康志强, 梁礼革, 何师意, 等. 广西弄拉表层岩溶动力系统水循环碳汇效应研究 [J]. *地球学报*, 2014, 35(4): 481-486.
- [30] 黄婕, 于爽. 梧州水文站和昭平水文站岩溶碳汇特点研究 [J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(1): 106-111.
- [31] 覃小群, 蒋忠诚, 张连凯, 等. 珠江流域碳酸盐岩与硅酸盐岩风化对大气 CO₂ 汇的效应 [J]. *地质通报*, 2015, 34(9): 1749-1757.
- [32] 朱辉, 曾成, 刘再华, 等. 岩溶作用碳汇强度变化的土地利用调控规律——贵州普定岩溶水-碳通量大型模拟试验场研究 [J]. *水文地质工程地质*, 2015, 42(6): 120-125.
- [33] 黄家雄, 林天健. 珠江流域岩溶地下水基本特征(调查研究报告) [J]. *人民珠江*, 1983, 4: 12-15.
- [34] Wigley T M L. WATSPEC: A computer program for determining equilibrium speciation of aqueous solutions [J]. *British Geomorphological Re-*

- search Group Technical Bulletin , 1977 , 20: 1-46.
- [35] Zhang L , Qin X , Liu P , *et al.* Estimation of carbon sink fluxes in the Pearl River basin(China) based on a water-rock-gas-organism interaction model[J]. *Environmental Earth Sciences* , 2015 , 74: 945-952.
- [36] 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 CO₂ and dilution effects [J]. *Journal of Hydrology* , 2007 , 337: 207-223.
- [37] Liu Z , Groves C , Yuan D , *et al.* Hydrochemical variations during flood pulses in the southwest China peak cluster karst: Impacts of CaCO₃-H₂O-CO₂ interactions[J]. *Hydrological Processes* , 2004 , 18: 2423-2437.
- [38] 高丽楠. 水生植物光合作用影响因子研究进展[J]. *成都大学学报(自然科学版)* , 2013 , 32(1) : 1-9.
- [39] Yang M , Liu Z , Sun H , *et al.* Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: Insights from lipid biomarker and geochemical analysis[J]. *Applied Geochemistry* , 2016 , 73: 132-141.

Spatial and Seasonal Variations of Hydrochemistry of the Peral River and Implications for Estimating the Rock Weathering-related Carbon Sink

SUN Hailong¹ , LIU Zaihua¹ , YANG Rui^{1 2} , CHEN Bo¹ , YANG Mingxing^{1 3} , ZENG Qingrui¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. College of Public Management , Guizhou University of Finance and Economics , Guiyang 550025 , China; 3. School of Resource and Environment Engineering , Guizhou Institute of Technology , Guiyang 550003 , China)

Abstract: The carbon sink produced by carbonate weathering based on the H₂O-carbonate-CO₂-aquatic phototroph interaction on land , is a significant component of CO₂ sink. However , the process , mechanisms and controlling factors of such a carbon sink still need to be researched. A method of combining on-site monitoring and in-situ titrating with measurement of samples in laboratory was used in present study to investigate the spatial and seasonal variations of hydrochemistry in the main stream and tributary of the Pearl River. It is found that the hydrochemical compositions of river water were controlled jointly by the rock weathering , climate and aquatic primary production in the basin. For Xijiang River , the spatial variations of hydrochemistry mainly reflected the control of the rock weathering and utilization of DIC by aquatic photosynthesis. The hydrochemistry at all sites displayed similar seasonal variations , lower in summer and higher in spring and winter , but with much less variations than the river discharge. The lower concentrations of HCO₃⁻ and Ca²⁺ in summer were mainly due to the dilution effect. The concentrations of dissolved oxygen also showed seasonal variations and reflected the seasonal variations of aquatic photosynthetic intensity. At sampling sites with slow flowing clean water , the values of DO were higher in summer and lower in winter , showing the temperature was the controlling factor of aquatic photosynthesis. At other sampling sites , DO showed reverse variations and the light intensity determined by turbidity was the limiting factor of aquatic photosynthesis. The hydrological environment might be the reason for the difference. It was found that the chemostatic behavior of [HCO₃⁻] also existed in Xijiang River , indicating the variations in discharge played a more important role in controlling the variations in the carbon sink flux than the variation in [HCO₃⁻]. It was also found that the autochthonous organic carbon sink produced by biological carbon pump was about 40% of the dissolved inorganic carbon sink calculated by the traditional model. Therefore , autochthonous organic carbon sink must be considered in the assessment of total rock weathering-related carbon sink in the Pearl River.

Key words: the Pearl River Basin; spatiotemporal hydrochemical variations; carbonate weathering-related carbon sink; chemostatic behavior; biological carbon pump