

粤东五华河流域的化学风化与 CO₂吸收^{*}

张超¹, 高全洲¹, 陶贞^{1,2**}, 陈晓宏^{1,2}, 解晨骥¹, 林培松¹, 张胜华¹, 李姗迟¹, 李元¹

(1:中山大学地理科学与规划学院, 广东省城市化与地理环境空间模拟重点实验室, 广州 510275)

(2:中山大学华南地区水循环与水安全广东省普通高校重点实验室, 广州 510275)

摘要: 基于对粤东五华河干流和支流水体的物理、化学组成测试数据, 应用质量平衡法和相关分析法探讨湿热山地丘陵地区岩石化学风化过程对大气 CO₂的吸收。结果表明: 五华河水体的总溶解性固体含量(77.11 mg/L)接近于世界河流的平均值(65 mg/L); 离子组成以 Ca²⁺、Na⁺ 和 HCO₃⁻ 为主, 可溶性 Si 次之。五华河流域化学径流组成主要源自硅酸盐矿物化学风化过程的贡献, 碳酸盐矿物的贡献较少; 大气和土壤 CO₂ 是流域内岩石化学风化的主要侵蚀介质。与同一气候带其他河流相比较, 五华河流域岩石化学风化过程对大气 CO₂ 的吸收通量(2.14×10^5 mol/(km² · a))较低, 这主要是由于流域内缺乏碳酸盐岩所导致。

关键词: 硅酸盐矿物; 化学风化; 侵蚀介质; 五华河

Chemical weathering and CO₂ consumption in the Wuhua River basin, eastern Guangdong Province

ZHANG Chao¹, GAO Quanzhou¹, TAO Zhen^{1,2}, CHEN Xiaohong^{1,2}, XIE Chenji¹, LIN Peisong¹, ZHANG Shenghua¹, LI Shanchi¹ & LI Yuan¹

(1: Guangdong Provincial Key Laboratory for Urbanization and Geo-simulation, School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

(2: Key Laboratory of Water Cycle and Water Security in Southern China of Guangdong High Education Institute, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

Abstract: Measurements of physicochemical components in the mainstream and tributaries of the Wuhua River system and application of methods of mass-balance and Pearson correlation analysis were conducted to investigate the atmospheric CO₂ consumption caused by rocks chemical weathering processes in the subtropical humid mountainous and hill region. Results show that the average concentration (77.11 mg/L) of the total dissolved solids within the Wuhua River was close to that (65 mg/L) in the world rivers, dominated by ions of Ca²⁺, Na⁺ and HCO₃⁻ and followed by dissolved Si; ions of Ca²⁺, Na⁺ and HCO₃⁻ were characterized by the effect of runoff dilution. Chemical runoff in the Wuhua River was dominated by silicate mineral weathering, followed by carbonate mineral. Atmospheric and soil CO₂ were major erosive mediums during rocks chemical weathering in the basin, with acids precipitation as the secondary erosive mediums. Comparatively, the atmospheric CO₂ consumption flux (2.14×10^5 mol/(km² · a)) by the rock chemical weathering processes in the Wuhua River basin is lower than that of the world. This is in agreement with the distribution of extensively rocks composed of silicate minerals, sparsely rock containing carbonate minerals.

Keywords: Silicate minerals; chemical weathering; erosive medium; Wuhua River

研究河流的水化学特征可以获得流域内化学风化以及化学元素在外生循环系统(陆地—河流—海洋系统)中迁移转化过程的相关信息^[1]。在岩石风化过程中, 流域盆地内原生矿物的分解以及离子的流失、次生

* 国家自然科学基金项目(41071054, 40871143)、中国地质调查局地调项目(岩[2011]地调01-01-23)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(11lgjc13, 11lgjc10)联合资助。2012-05-03 收稿; 2012-08-22 收修改稿。张超, 男, 1986 年生, 硕士研究生; E-mail: caoshangfeixue18@126.com.

** 通信作者; E-mail: taozhen@mail.sysu.edu.cn.

矿物的形成以及侵蚀介质的消耗这三个环节相伴发生^[2-5]. 同时大气圈、土壤圈中的 CO₂伴随着原生矿物的分解和次生矿物的形成而进入水圈. 因此, 岩石化学风化过程是一碳汇过程. 每年约 0.7 Gt (G = 10⁹) 的碳通过陆地岩石的化学风化过程从大气圈和生物圈转移到海洋中^[6-8].

我国对河流水化学的研究始于 1960s^[9]. 自 1970 年 Gibbs 提出了地表水化学组成受制于大气沉降、岩石风化和蒸发-结晶过程之后, 世界上许多大河流水体的地球化学特征得以较深入研究^[10-16]. 而小流域以其地质地貌特征较为均一, 降水、温度变化较小等特点近年来亦引起地表化学风化研究领域的关注^[17], 并且多数小流域位于大流域的上游, 地表起伏大, 较强的物理风化有助于化学风化的发生. 因此开展小流域水化学研究可为大流域尺度化学风化研究提供基础数据. 迄今关于小流域, 特别是亚热带季风区小流域河流水化学组成的研究并不多见^[1,5,17-19].

本文选取粤东韩江支流五华河流域, 采取溯源采样方式, 应用 Person 相关分析法和质量平衡法分析河流水体各化学组成之间的关系, 探讨五华河流域岩石化学风化过程在全球碳预算中的意义.

1 五华河流域概况

五华河发源于广东省河源市龙川县回龙镇亚鸡寨, 自西北向东南汇入韩江上游, 全长 105 km, 流域面积为 1832 km². 流域内地层从古生界至新生界均有出露, 岩性特征较为复杂, 主要有砂页岩、砂岩、砾岩、花岗岩以及部分第四系松散沉积物(图 1). 地貌类型以山地(49.1%)、丘陵(41.3%)为主, 山前平原面积狭小, 主要分布在河流沿岸. 土壤以红壤为主, 黄壤、紫色土等土壤类型交错分布. 流域地处北回归线附近, 属于南亚热带季风性湿润气候, 年均温 21.2℃; 多年平均降水量 1518 mm(1959—2009 年). 植被为亚热带常绿阔叶林, 但是现存数量较少且分布零散. 五华河水系属于降水补给型, 其径流量与年降雨量的变化趋势一致, 汛期(4—10 月)径流量占全年总径流量的 78% 左右, 丰水年与枯水年年径流量相差较为悬殊, 一般可达 5~6 倍. 流域内水土流失严重, 是广东省较为典型的水土流失区之一.

2 材料与方法

2.1 样品采集

自 2008 年 12 月至 2010 年 1 月选择五华河的河子口水文站(控制流域面积 56.28%, 图 1)进行每月一次的周期性采样; 并于 2009 年 7 月(汛期)和 2010 年 1 月(枯水期)分别在五华河中下游的干流、支流上进行采样. 取水点均选在河流中泓线水面以下 0.50 m 处.

2.2 分析测试

采样现场用 Ultrameter IITM 电导/pH 仪(美国 Myron L 公司)测试水温(T)、电导率和 pH 值; 用稀盐酸滴定法现场测试 HCO₃⁻ 离子的含量. 采集的水样现场经 0.45 μm 的 Whatman GF/F 滤膜抽滤, 一部分滤液中加入纯硝酸至 pH < 2 用于测定 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 和溶解性 Si (DSi); 一部分滤液用于测定 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻. 样品密封装入暗箱带回实验室在 4℃ 的冰箱中保存待测. 离子含量分析在采样后一周内完成. 用 IRIS (HR) 型全谱直读等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 TJA 公司)测定样品的 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 和 DSi 含量; 样品的 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 含量用 D900 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司)测定.

应用元素质量平衡法以及扣除法^[12] 分析五华

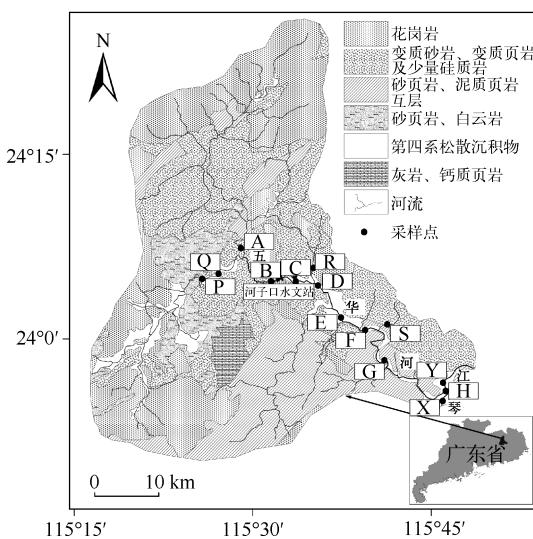


图 1 五华河流域岩性和水系分布
(据中国地质图兴宁幅和紫金幅绘制)

Fig. 1 Distribution of the lithology and river system in the Wuhua River basin

河流域水体化学组成和风化过程的 CO₂吸收量。所有测试数据应用 SPSS 17.0 进行统计分析。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

五华河流域地表水温变化受气温影响,1月份水温变化于13.60~16.90℃之间,平均为14.67℃;7月份水温变化于26.50~32.60℃之间,平均为28.10℃。河流水体pH值季节变化不大,1月份pH值变化于6.82~7.60之间,平均为7.20;7月份pH值介于6.90~7.73之间,平均为7.33,表现出中偏弱碱性的特征。河水中总溶解性固体(TDS)含量介于44.99~127.20 mg/L之间,平均为77.11 mg/L(表1),接近于世界河流的平均值(65 mg/L)^[20]。

流域水体中的阳离子以Ca²⁺、Na⁺为主,Ca²⁺+Na⁺占总阳离子的70%左右,Mg²⁺、K⁺浓度较低,并且两者大致相当;阴离子以HCO₃⁻为主,且HCO₃⁻>DSi>Cl⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻,DSi的含量介于173.08~261.84 μmol/L之间,并且汛期DSi的含量较非汛期高(断面岐岭镇下(Q)和河子口(C)除外)(表1)。

天然水体中无机正负电荷的平衡是衡量河流水化学分析数据的可信度或者水体污染程度的重要指标^[18]。五华河流经地区均属传统农业区,工矿业发展水平不高,未对水体造成严重的影响。在没有污染的情况下,河水中阳离子当量浓度[TZ⁺=2(Ca²⁺+Mg²⁺)+Na⁺+K⁺]在汛期介于667.41~1465.42 μeq,平均值为1191.03 μeq;在枯水期介于923.05~1959.71 μeq,平均为1214.40 μeq,均接近世界河流的TZ⁺(1250 μeq)^[21]。阴离子当量浓度[TZ⁻=HCO₃⁻+2SO₄²⁻+Cl⁻+NO₃⁻]在汛期介于672.35~1438.07 μeq,平均值为1180.16 μeq;在枯水期为926.64~1972.86 μeq,平均值为1208.33 μeq。采用河流无机电荷平衡系数e[e=(TZ⁺-TZ⁻)/TZ⁺]对河流水体进行无机电荷平衡标准化分析,五华河流域水体汛期e的平均值为0.82%(-1.74%~4.39%),枯水期为0.49%(-3.43%~3.67%)。结果表明五华河流域水体中总溶解阳离子电荷与总溶解阴离子电荷基本平衡(-10%<e<10%)。

3.2 河流水体溶解质的来源

河水化学径流主要来源于流域内岩石风化、大气降水以及蒸发-结晶3种途径^[10,19,22]。五华河流域河流水体的TDS与Na/(Na+Ca)或Cl/(Cl+HCO₃)之间的相互关系显示,流域内河流水体的TDS含量稍高,并且Na/(Na+Ca)比值在0.5左右,且汛期与非汛期基本吻合(图2a),揭示出五华河水体离子主要来源于流域岩石的风化释放,同时海盐沉降对五华河化学径流组成也有一定的影响(图2b)。

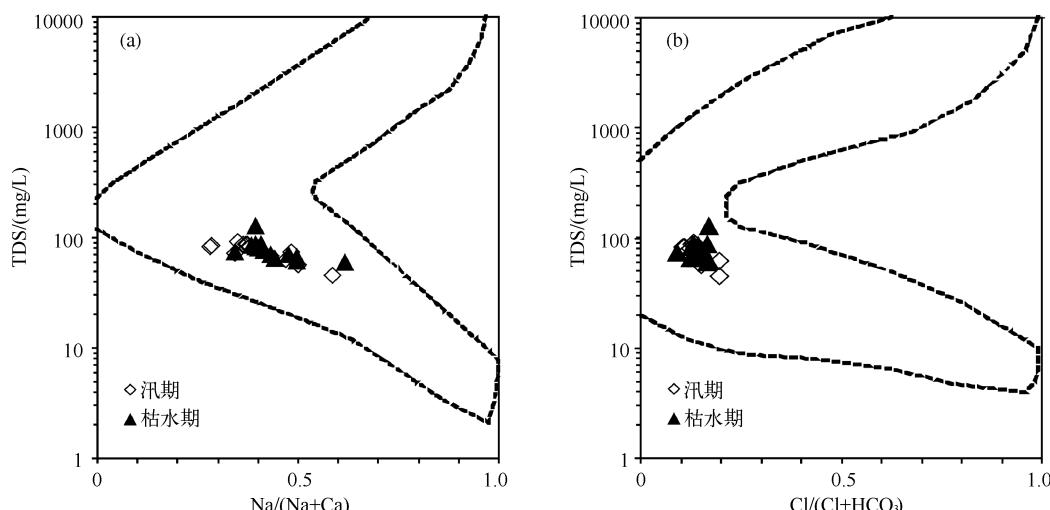


图2 五华河流域河水离子组成的 Gibbs 图

Fig. 2 The Gibbs graphs of ion compositions in the Wuhua River basin

3.3 河流水化学的影响因素

五华河径流汛期主要以降水补给,枯水期则主要由地下水补给。由于河流年内枯水期与汛期的补给方式不同,河流中的离子浓度随之出现相应的变化。

3.3.1 海盐沉降和人类活动的贡献 假设流域水体中的 Cl⁻ 全部来自海盐沉降。海盐沉降对河流水体化学组成的贡献通过海盐校正求得。一般采用 Cl⁻ 与标准海水中其他离子的浓度比值进行海盐校正,其中 Cl/Na = 1.15, Ca/Na = 0.02, Mg/Na = 0.11, HCO₃/Na = 0.004^[11]。计算得出海盐沉降对五华河流域化学径流的贡献约为 12%,高于世界平均值 3%^[11]。海盐沉降对五华河流域地表化学径流的贡献没有明显的季节差异($P > 0.05$)。丰、枯水季海盐沉降对地表化学径流组成的贡献率分别为:对于 Na⁺ 分别为 50.53% 和 43.42%;对于 Ca²⁺ 分别为 0.648% 和 0.655%;对于 Mg²⁺ 分别为 10.92% 和 11.31%。海盐沉降对河流水体 HCO₃⁻ 离子的贡献率仅为 0.05%,可忽略不计。

根据河水中的 TDS 浓度和 Cl/Na 比值可判断人类活动对河流水体的影响,即当河水的 TDS > 500 mg/L, Cl/Na > 1.15 时,人类活动对河流水体的污染严重^[11]。五华河水体中 Cl/Na 比值介于 0.35 ~ 0.71 之间,TDS 介于 44.99 ~ 127.20 mg/L 之间,平均值为 77.11 mg/L。考虑到同时采集的五华河悬浮物中大多数重金属的平均含量均低于中国河流悬浮物中平均重金属含量,河流溶解有机碳含量(平均值为 2.74 mg/L)显著低于世界河流的平均值(5.75 mg/L),得出五华河流域人类活动对地表水体的污染较小。

3.3.2 岩性对流域化学径流的控制 三角组分图被广泛用于分析所测的水化学数据并反映河水中溶解质的来源。五华河水体中阳离子组成以 K⁺ + Na⁺ 为主,Ca²⁺ 次之,Mg²⁺ 浓度较低;阴离子组成以 HCO₃⁻ 为主,DSi 含量次之,Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 含量较少(图 3、表 1、表 2)。

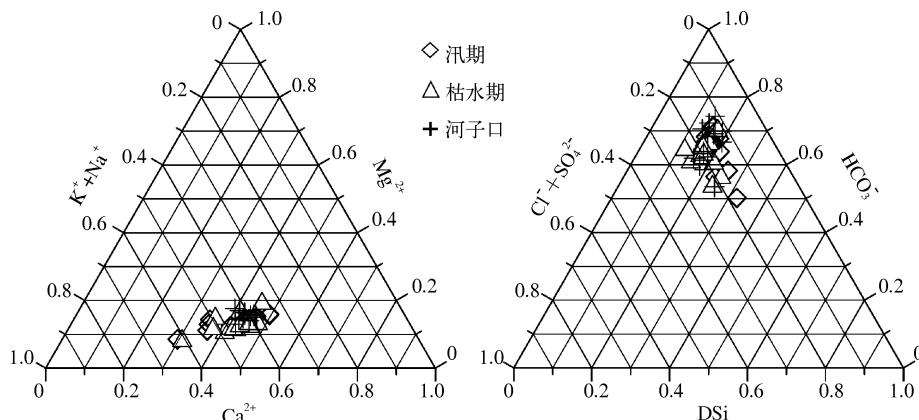


图 3 五华河水化学分析三角图

Fig. 3 Ternary diagrams of water chemical compositions in the Wuhua River

对比 HCO₃⁻ 与 Mg²⁺ + Ca²⁺、HCO₃⁻ 与 Mg²⁺ 或 Ca²⁺ 间的相关性发现,HCO₃⁻ 与 Mg²⁺ 或 Ca²⁺ 以及 Mg²⁺ + Ca²⁺ 均有显著的相关性($r > 0.90, P = 0.000$),揭示 HCO₃⁻ 与 Ca²⁺、Mg²⁺ 来源于同一地质过程。

流域内 DSi 全部来自岩石的化学风化过程。在枯水期,五华河水体中 HCO₃⁻ 与 DSi 的相关性很弱($r = -0.227, P = 0.436$),表明只有少量的 HCO₃⁻ 是由硅酸盐矿物的化学风化过程所产生。在汛期,HCO₃⁻ 与 DSi、Ca²⁺ + Mg²⁺ 与 DSi 均呈显著负相关(前者 $r = -0.735, P = 0.003$;后者 $r = -0.772, P = 0.001$)。这是由于高温多雨的环境条件加强了流域内矿物的化学风化作用,且碳酸盐矿物的风化速率显著大于硅酸盐矿物的风化速率^[8],同时植物的旺盛生长吸收了大量 DSi 耦合作用的结果。

利用不同岩性端元间的对比可以识别流域内不同矿物的风化产物对河流水化学组成的影响^[22-23]。经 Na 校正后,五华河水体中 HCO₃/Na^{*} (Na^{*} = Na⁺ - Cl⁻) 比值介于 2.55 ~ 15.61 之间,平均值为 6.83 ± 2.91 ,高于全球流经硅酸盐岩地区河流水体的化学组成(HCO₃/Na^{*} = 2 ± 1)^[11]。其中,汛期 HCO₃/Na^{*} 介于 3.50 ~ 15.61,平均值为 8.23 ± 3.30 ;枯水期 HCO₃/Na^{*} 介于 2.55 ~ 8.53 之间,平均值为 5.43 ± 1.44 。此外,经 Na

校正后, Ca/Na^* 的比值介于 0.89 ~ 6.69 之间, 平均值为 2.92 ± 1.29 , 而 Mg/Na^* 介于 0.22 ~ 2.00 之间, 平均值为 0.85 ± 0.40 , 两者均高于全球流经硅酸盐岩地区河流水体的化学组成 ($\text{Ca}/\text{Na}^* = 0.35 \pm 0.15$, $\text{Mg}/\text{Na}^* = 0.24 \pm 0.12$)^[11]. 其中, 汛期 Ca/Na^* 介于 1.21 ~ 6.69, 平均值为 3.42 ± 1.53 , 枯水期介于 0.89 ~ 3.41, 平均值为 2.42 ± 0.71 ; Mg/Na^* 在汛期介于 0.27 ~ 2.00, 平均值为 1.00 ± 0.46 , 枯水期则介于 0.22 ~ 1.38, 平均值为 0.70 ± 0.26 . 可见, 五华河径流元素组成汛期均高于枯水期, 而且分布偏向硅酸盐岩 (图 4). 这是由于汛期化学风化过程主要发生在表层土壤中, 且其反应速率大于枯水期地下径流与岩石间的化学风化作用所导致.

表 1 五华河流域水体的化学组成
Tab. 1 Chemical composition of surface water in the Wuhua River basin

采样点	采样时间	T/°C	pH	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	DSi	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS/(mg/L)
				/($\mu\text{mol/L}$)									
琴江上 (X)	2009-07	26.50	6.90	409.51	143.37	95.66	40.94	203.13	261.84	99.00	34.19	44.35	44.99
	2010-01	14.20	7.52	573.17	202.11	76.47	59.37	323.62	247.67	113.39	44.84	69.75	59.59
五华河口 (H)	2009-07	28.00	7.14	854.92	348.82	109.98	112.16	227.06	223.71	123.54	61.12	74.43	79.85
	2010-01	14.60	6.94	667.50	298.67	86.96	85.13	225.75	176.21	114.52	50.80	99.94	70.72
琴江下 (Y)	2009-07	27.80	7.32	572.05	212.79	102.31	65.79	211.40	253.87	102.95	46.29	53.82	56.47
	2010-01	14.70	6.82	636.10	288.19	86.45	81.42	260.12	192.48	117.90	49.83	95.57	70.24
转水镇下 (G)	2009-07	28.40	7.31	880.25	377.26	115.61	122.65	225.32	224.32	128.90	59.83	82.87	86.56
	2010-01	14.50	7.02	752.33	357.80	97.19	105.82	237.93	178.63	124.39	61.29	117.64	81.15
长源河支流 (S)	2009-07	26.80	7.50	770.48	291.43	105.89	88.71	221.40	215.70	112.83	44.03	38.41	68.79
	2010-01	16.10	7.27	698.97	280.20	83.38	82.58	220.97	173.08	98.16	25.00	72.25	65.63
下潭村 (F)	2009-07	28.30	7.31	869.69	386.50	112.28	120.06	228.36	215.77	138.78	52.09	98.79	87.89
	2010-01	15.40	7.05	761.33	398.72	94.38	114.50	258.38	180.66	153.16	59.83	139.50	88.34
华城大桥 (E)	2009-07	29.00	7.34	909.80	394.48	112.03	123.23	224.45	216.34	132.57	57.25	100.88	88.40
	2010-01	16.90	7.12	801.97	378.51	100.00	124.67	260.99	205.80	134.26	61.12	122.84	86.26
董源村 (D)	2009-07	28.80	7.41	850.69	364.79	117.91	120.39	223.14	228.30	131.72	66.93	76.93	82.28
	2010-01	13.60	7.24	695.43	321.87	97.19	100.51	227.93	189.64	115.36	63.38	107.23	75.37
董源河支流 (R)	2009-07	27.50	7.35	774.70	269.72	137.86	110.14	253.16	254.08	128.90	62.90	56.11	74.70
	2010-01	16.60	7.31	666.47	244.02	89.52	105.37	242.28	225.17	108.31	36.29	87.45	66.54
三多齐大桥 (B)	2009-07	27.60	7.42	958.35	421.43	124.30	136.47	225.32	212.71	145.26	65.80	86.41	91.40
	2010-01	13.70	7.60	841.70	381.26	90.29	118.12	236.63	198.57	123.26	68.70	109.31	85.25
岐岭镇下 (Q)	2009-07	26.50	7.47	926.69	405.71	121.74	129.23	161.81	203.02	113.67	41.93	60.17	83.92
	2010-01	13.70	7.04	1182.33	575.88	90.54	170.58	376.25	204.09	239.75	64.03	184.26	127.20
岐岭镇上 (P)	2009-07	27.10	7.73	918.24	395.48	121.74	127.92	153.98	197.18	109.44	45.80	58.19	82.14
	2010-01	14.00	7.32	814.97	319.63	75.20	139.72	166.16	196.26	81.23	106.44	58.19	74.29
合水铁场 (A)	2009-07	28.50	7.06	548.83	229.15	133.77	83.69	201.83	229.26	133.42	69.67	61.32	62.65
	2010-01	13.80	7.25	508.73	235.79	91.56	80.23	233.15	222.07	104.93	66.61	97.75	62.09
河子口 (C)	2009-07	32.60	7.32	808.48	330.85	99.75	111.91	173.12	195.55	103.80	45.80	60.28	73.16
	2010-01	13.60	7.28	763.17	361.30	91.82	111.46	233.58	200.17	121.01	66.29	109.31	83.27
平均值	2009-07	28.10	7.33	789.48	326.56	115.06	106.66	209.53	223.69	121.77	53.83	68.07	75.94
	2010-01	14.67	7.20	740.30	331.71	89.35	105.68	250.27	199.32	124.97	58.89	105.07	78.28
标准差	2009-07	1.53	0.20	164.46	84.68	12.26	27.26	28.29	20.69	14.65	10.95	19.11	13.53
	2010-01	1.14	0.22	157.64	91.94	7.29	28.23	49.25	21.01	36.97	18.68	31.59	16.86

表 2 五华河流域河子口断面河水的化学性质

Tab. 2 Chemical composition of river water at the Hezikou Hydrological Station in the Wuhua River basin

采样日期	T/℃	pH	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	DSi	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS/(mg/L)
			/(μmol/L)									
2008-12-15	16.4	7.27	757.47	319.11	61.64	102.65	203.13	182.44	71.64	41.93	72.80	69.68
2009-01-12	12.0	7.21	767.72	308.13	69.06	117.01	224.45	231.12	88.00	40.97	62.80	74.46
2009-02-12	21.4	7.27	781.39	295.16	78.01	120.67	219.23	209.86	75.59	35.97	51.97	70.31
2009-03-10	15.1	6.40	704.33	338.82	107.93	114.67	235.76	328.03	148.08	72.74	137.48	84.86
2009-04-12	20.6	7.01	825.25	399.70	91.31	138.45	247.07	222.53	133.70	144.18	121.85	98.23
2009-05-10	26.3	7.99	988.03	380.99	94.89	133.39	243.15	193.45	111.42	54.84	35.93	91.87
2009-06-12	26.2	7.33	429.18	189.72	75.71	64.60	107.87	127.86	74.46	45.16	56.87	46.91
2009-07-10	32.6	7.32	801.80	330.84	99.75	111.91	173.12	195.55	103.80	45.80	60.30	73.16
2009-08-11	31.0	7.05	754.92	336.83	127.12	149.68	233.58	225.38	184.19	116.44	96.75	87.97
2009-09-12	32.1	7.27	891.97	343.81	89.52	131.58	236.19	204.02	122.42	38.22	85.61	84.00
2009-10-20	26.8	7.59	1144.75	474.80	89.26	154.25	301.87	212.03	151.19	35.80	114.56	107.70
2009-11-10	22.4	7.44	1109.67	422.16	84.40	144.91	273.60	213.28	119.59	38.55	91.55	94.90
2009-12-13	18.5	7.16	901.31	397.21	133.51	121.54	287.95	222.25	173.47	69.35	159.35	94.01
2010-01-26	13.6	7.28	763.44	361.28	91.82	111.46	233.58	200.17	121.01	66.29	109.36	83.27
平均值	22.5	7.30	830.10	349.90	92.40	122.60	230.00	212.00	119.90	60.40	89.80	82.95
标准差	6.88	0.34	177.60	67.18	20.11	22.84	48.04	42.06	35.82	32.57	35.63	14.70

另外,五华河流域水体的电导率介于 73.71 ~ 170.40 μS/cm 之间,平均为 130.40 μS/cm,大于单一花岗岩小流域径流的电导率 27.2 ~ 78.6 μS/cm(平均为 43.3 μS/cm)^[5],揭示了五华河流域盆地内碳酸盐矿物的化学风化对河流水化学组成的影响。

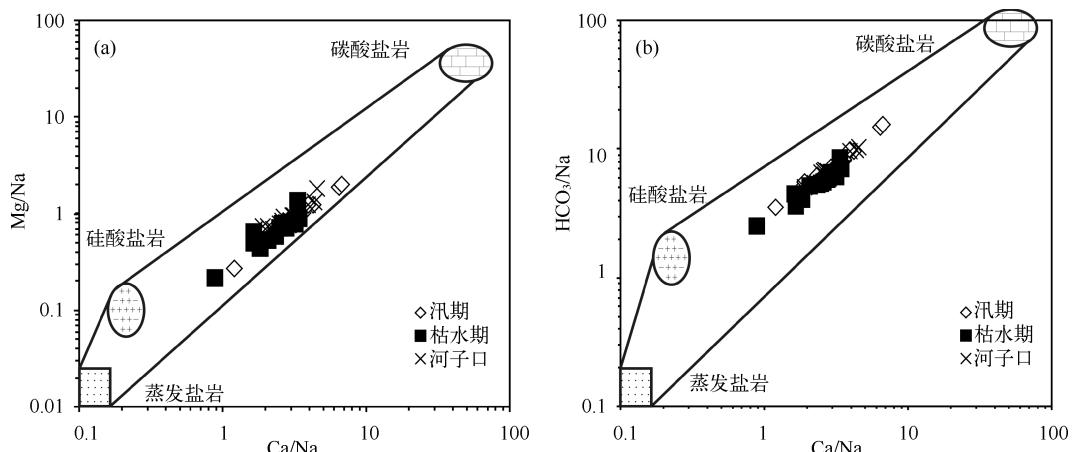


图 4 Na 校正的五华河径流元素比值间的关系

Fig. 4 Relationships between element ratios in runoff, normalized with respect to Na in the Wuhua River basin

在流域尺度上碳酸盐类矿物的风化溶蚀性是硅酸盐类矿物的 17 倍左右^[8]。五华河流域碳酸盐矿物的化学风化过程对河流水体电导率的贡献(X_{car})根据公式(1)计算:

$$X_{car} (\%) = 100 \times \frac{1}{16} \times \left[\frac{C_{total}}{C_{sil}} - 1 \right] \quad (1)$$

式中, C_{total} 是水体的总电导率; C_{sil} 是单一硅酸盐岩流域水体的电导率;常数 16 是根据 $C_{total} = X_{car} C_{car} + (1 -$

$X_{\text{car}} C_{\text{sil}}$ 以及 $C_{\text{car}} = 17C_{\text{sil}}$ (C_{car} 代表碳酸盐岩流域水体的电导率) 推求。

经计算,五华河流域碳酸盐矿物的化学风化对河流水体电导率的贡献(X_{car})大约为 5.3%,硅酸盐矿物化学风化对河流水体主要离子的贡献率约为 94.7%。

综上所述,多种指标均反映出五华河流域河水化学组成受硅酸盐矿物风化产物的控制,碳酸盐矿物风化产物的贡献较少。这一致于流域盆地内广布由硅酸盐类矿物组成的岩石,碳酸盐类矿物组成的岩石分布较少的区域岩石分布。

3.4 五华河水体中阴离子的来源

对于五华河而言,无论汛期还是枯水期,河水中 HCO_3^- 或者 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的电荷总量均不能与岩石风化过程产出的 TZ^+ 相平衡(图 5a).但是 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的电荷总量与岩石风化过程产出的 TZ^+ 基本平衡(图 5b),表明 H_2CO_3 、 HNO_3 以及 H_2SO_4 均是五华河流域各类岩石化学风化的酸性侵蚀介质。

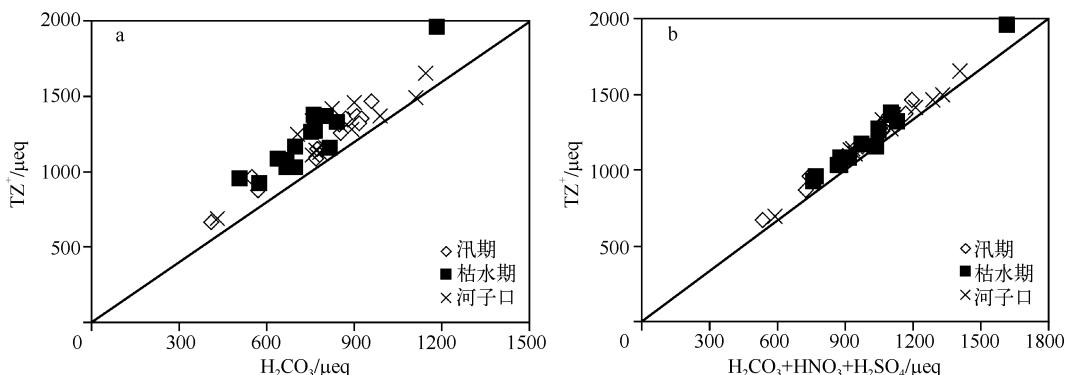


图 5 五华河流域水体中阳离子电荷总量与阴离子电荷总量间的关系

Fig. 5 Relationship between total cationic and anionic charges in the water of Wuhua River basin

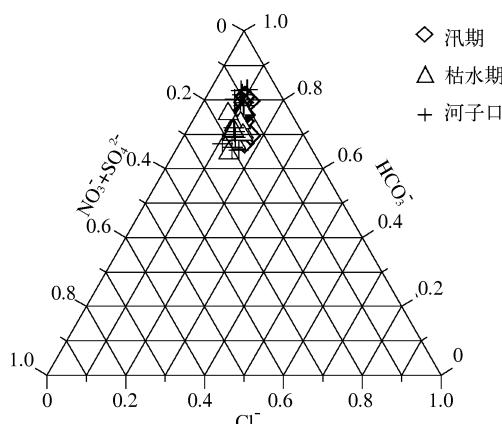


图 6 不同来源阴离子对河流水化学的贡献

Fig. 6 The contribution of the different anions to the chemical runoff

得出,五华河流域矿物化学风化过程对大气 CO_2 的吸收通量为 $2.14 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$, 低于全球化学风化过程对大气 CO_2 吸收通量的平均值 $2.46 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ ^[11]。与珠江流域不同岩性类型流域风化过程对大气 CO_2 吸收通量进行对比(表 3)发现,同一气候带碳酸盐岩分布较多的流域风化过程对大气 CO_2 吸收通量相对较高,即岩性特征对流域内岩石化学风化过程中消耗的大气 CO_2 通量影响较大。

五华河水体中阴离子组成显著偏向 HCO_3^- 且季节差异不明显(图 6),揭示大气和土壤 CO_2 是五华河流域化学风化过程的主要侵蚀介质,而酸沉降和海盐沉降对河流水化学组成的影响相对较小。这与五华河流域为山区小流域、距海洋较远、经济方式仍以传统的农业活动为主相一致。

3.5 流域盆地内大气 CO_2 的吸收通量

由于岩性和气候条件等环境因素的不同,区域尺度乃至全球尺度上地质碳汇的能力表现出相应的差异^[24]。例如,在硅酸盐岩的化学风化过程中所形成的 HCO_3^- 全部源自大气 CO_2 ,形成净碳汇;而在碳酸盐岩的化学溶解过程中所产生的 HCO_3^- 只有一半来源于大气 CO_2 ^[8]。

采用文献[18]中岩石化学风化碳汇的计算方法,根据河子口断面水体中 HCO_3^- 的浓度和相应流量计算

4 结论

通过对五华河流域河流地球化学特征以及主要影响因素的分析,得出以下结论:

1) 五华河水体的 pH 值稍大于 7, 表现出中偏弱碱性的水质特征; 河流中 TDS 平均值为 77.11 mg/L, 接近于世界河流的平均 TDS(65 mg/L); 河水中主要离子组成以 Ca²⁺、Na⁺ 和 HCO₃⁻ 为主, DSi 次之。

2) 五华河化学径流具有既受流域内岩石风化控制, 又受海盐沉降影响的过渡性质。扣除海盐沉降影响后, 河流化学径流主要受硅酸盐矿物化学风化过程控制, 碳酸盐矿物次之。

3) 大气以及土壤中的 CO₂ 是五华河流域岩石化学风化的主要侵蚀介质, 酸沉降影响较小。

4) 五华河流域岩石化学风化过程对大气 CO₂ 的吸收通量为 $2.14 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$, 低于全球化学风化过程对大气 CO₂ 吸收通量的平均值 $2.46 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。这与五华河流域盆地内广布硅酸盐类矿物组成的岩石, 碳酸盐类矿物组成的岩石分布较少相一致。与同一气候带其他流域对比发现, 碳酸盐岩分布较多的流域风化过程对大气 CO₂ 吸收通量相对较高, 即岩性对流域内风化过程消耗的大气 CO₂ 通量影响较大。

5 参考文献

- [1] 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. 地球科学进展, 2005, **20**(4): 394-406.
- [2] Kump LR, Brantley SL, Arthur MA. Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2000, **28**: 611-667.
- [3] White AF. Quantitative approaches to characterizing natural chemical weathering rates. In: Brantley SL, Kubicki JD, White AF eds. *Kinetics of water-rock interaction*. New York: Springer, 2008: 469-543.
- [4] Lerman A, Wu LL, Mackenzie FT. CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Marine Chemistry*, 2007, **106**: 326-350.
- [5] Gao QZ, Tao Z. Chemical weathering and chemical runoff in the seashore granite hills in South China. *Science China Earth Sciences*, 2010, **53**(8): 1195-1204.
- [6] 李晶莹, 张经. 流域盆地的风化作用与全球气候变化. 地球科学进展, 2002, **17**(3): 411-419.
- [7] Suchet PA, Probst JL. A global model for present-day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks. *Tellus*, 1995, **47B**: 273-280.
- [8] Suchet PA, Probst JL. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chemical Geology*, 1993, **107**: 205-210.
- [9] 乐嘉祥, 王德春. 中国河流水化学特征. 地理学报, 1963, **29**(1): 2-12.
- [10] Gibbs RJ. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 1970, **170**: 1088-1090.
- [11] Gaillardet J, Dupre B, Louvat P et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 1999, **159**: 3-30.
- [12] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 1987, **287**(5): 401-428.
- [13] 王亚平, 王嵒, 许春雪等. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因. 地质通报, 2010, **29**(2/3): 446-456.
- [14] 夏星辉, 张利田, 陈静生. 岩性和气候条件对长江水系河水主要离子化学的影响. 北京大学学报: 自然科学版, 2000, **36**(2): 246-252.
- [15] 张龙军, 温志超. 黄河流域硅酸盐风化的讨论. 中国海洋大学学报, 2009, **39**(5): 988-994.

表 3 亚热带季风地区不同流域风化过程对 CO₂ 吸收通量对比

Tab. 3 Comparison of weathering processes on CO₂ absorption flux among different basins in the subtropical monsoon area

河流	岩性特征	CO ₂ 吸收通量/ (mol/(km ² · a))
五华河	硅酸盐岩为主	2.14×10^5
龙牙沟 ^[5]	单一花岗岩	$(0.35 \sim 1.37) \times 10^5$
西江 ^[16]	碳酸盐岩为主	7.19×10^5
南、北盘江 ^[25]	硅酸盐岩为主	$(0.72 \sim 1.30) \times 10^5$

- [16] Gao QZ, Tao Z, Huang XK *et al.* Chemical weathering and CO₂ consumption in the Xijiang River basin, South China. *Geomorphology*, 2009, **106**: 324-332.
- [17] 薛彦山, 季宏兵, 江用彬. 黔中小流域水体C、S同位素特征及主要风化过程. 地球化学, 2009, **38**(3): 262-272.
- [18] Tao Z, Gao QZ, Wang ZG *et al.* Estimation of carbon sinks in chemical weathering in a humid subtropical mountainous basin. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(35): 3774-3782.
- [19] 孙媛媛. 亚热带小流域水文地球化学特征及风化过程中CO₂的消耗[学位论文]. 北京: 首都师范大学, 2006.
- [20] Meybeck M, Helmer R. The quality of rivers: From pristine stage to global pollution. *Global and Planetary Change*, 1989, **1**(4): 283-309.
- [21] Meybeck M. Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Revue Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, 1979, **21**: 215-246.
- [22] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬等. 赣江上游河流水化学的影响因素及DIC来源. 地理学报, 2007, **62**(7): 764-775.
- [23] 季宏兵, 王世杰. 黔中白云岩风化剖面的铅同位素组成及物源的指示. 地质论评, 2011, **57**(1): 109-117.
- [24] 陶 贞, 高全洲, 刘 昆. 流域化学风化过程的碳汇能力. 第四纪研究, 2011, **31**(3): 408-416.
- [25] Xu ZF, Liu CQ. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China. *Chemical Geology*, 2007, **239**: 83-95.