

· 环境地球化学 ·

夏季黄河流域溶解无机碳同位素组成特征

崔丽峰^{1,3}, 刘丛强¹, 李晓东¹, 李思亮¹, 刘宝剑^{2,3}, 李龙波^{1,3}

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 550002;

2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640;

3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

作为大气一个重要的碳汇, 全球水循环过程中的溶解无机碳 (Dissolved Inorganic Carbon, DIC) 的研究越来越受到重视。河流溶解无机碳同位素的研究始于 20 世纪 60 年代。全球河流溶解无机碳占河流入海总碳量的 45%。作为世界最大的黄土区, 黄河流域内的黄土高原物理风化作用强烈, 水土流失严重。黄土中含有 10% 左右的碳酸盐。因此, 黄河水体以含沙量高、总可溶性固形物 (Total Soluble Solid, TSS) 含量高为特点。有研究指出, 即使流域中有很少量的碳酸盐的存在, 水体中 DIC 含量比 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的理论值高几十甚至上百倍。研究黄河流域内 DIC 含量和碳同位素组成的空间变化, 有助于判别无机碳的来源和流域风化特征, 反映黄河中无机碳的地球化学行为和生物地球化学特征。

黄河河口的 DIC 浓度枯水期高于丰水期, 然而黄河 DIC 月通量在丰水期为 $0.14 \times 10^6 \text{tC}$, 高于枯水期一个数量级。因此, 黄河 DIC 输出主要集中在丰水期。2010 年 8 月份中旬, 选取黄河流域干流和支流共 39 个采样点进行采样。现场测定了水温和 pH, 水样经 $0.22 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤, 用于碱度滴定和阴阳离子测定。水样溶解无机碳同位素组成用气体质谱仪 (MAT-252) 测定。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的分析误差为 0.1‰。对所得数据进行整理分析。初步研究结果如下:

(1) 黄河的阳离子以 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主。pH 变化范围 7.6~8.3 平均 8.1, 呈弱碱性。黄河干流 DIC 含量为 2.2~3.5 mmol/L, 平均 2.9 mmol/L, 支流 DIC 含量变化范围较大, 在

2.0~4.3 mmol/L 之间。黄河干流 DIC 中 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -6.4‰~-14.6‰。平均值 -9.0‰。支流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化范围比较大, 在 -7.5‰~-16.4‰ 之间。

(2) 在黄河水体弱碱环境下, HCO_3^- 是 DIC 的主体组成部分; 黄河干流 DIC 平均值高于长江 (1.9 mmol/L), 远高于世界河流 DIC 的平均值 (0.9 mmol/L), 与萨瓦河 (2.9 ± 1.0 mmol/L) 和水牛河 (2.4 ± 1.0 mmol/L) 相近。DIC 含量最高值出现在黄河最大的支流, 也是 TSS 负荷最大的支流——渭河, 其对黄河干流的 DIC 含量有明显的影响。另外, 黄河 DIC 含量在内蒙古段也有较大值; 黄河干流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 比长江 (平均值 -7.7‰) 更加偏负。表明黄河 DIC 的主要来源可能为碳酸盐矿物化学风化和土壤 CO_2 。黄河干流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 具有从上游到河口变负的趋势, 与长江和布拉斯河相一致。黄河下游流域内 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与含量为负相关关系, 与长江明显不同。黄河下游部分河段 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 达到了 -11.4‰~-14.6‰ 的范围, 其结果表明城镇化和农业活动是影响黄河 DIC 同位素组成特征的重要因素。

(3) 一般认为, 黄河水体中有机物含量低且难于降解, 高含量的 TSS 抑制光合作用和微生物活动。黄河水温分布范围为 9.2~29.7℃, 从上游到下游逐渐增高。与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相关性较好。由水温变化导致有机物的氧化分解和河水生物呼吸作用的增加有可能是造成黄河下游 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变负的原因; 在水库库区 DIC 数据比较中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{小浪底}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{三门峡}}$, 其原因有可能是在水库的演化进程中, 库龄越长, 营养水平越高, 生物活动对 DIC 影响就越大, 所以水库表层的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 越负。实测值与理论值相符合。