

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2022.1.43

湿润亚热带典型白云岩流域的岩溶无机碳汇强度

曾成¹, 何春^{1,2}, 肖时珍³, 刘再华^{1,*}, 陈旺光^{1,2}, 何江湖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, 贵州 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 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, 贵州 贵阳 550001

ZENG Cheng¹, HE Chun^{1,2}, XIAO Shizhen³, LIU Zaihua^{1,*}, CHEN Wangguang^{1,2}, HE Jianghu³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. State Engineering Technology Institute for Karst Desertification Control, School of Karst Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China

ZENG Cheng, HE Chun, XIAO Shizhen, et al. Carbon flux in a typical dolomite-dominated drainage basin in humid subtropical climate. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(3): 179-188

Abstract: Karstification is directly involved in the global carbon cycle. Understanding the mechanism of karst carbon sink is of great significance for an accurate evaluation of the carbon cycle. Carbonate rocks are widely distributed in China, especially in southwestern China. Although quite amount of research on inorganic carbon sequestration in limestone-dominated watersheds of this area has been carried out, only few involved the dolomite counterparts, which has adverse impacts on the accurate assessment of China's carbon sink potential in karst systems and the national effort toward carbon neutrality. To fill this research gap, we investigated the Huangzhou River Basin in Shibing, Guizhou Province, a representative dolomite-dominated drainage basin in humid subtropical climate in southwestern China. We conducted a year-long (May 2018 to May 2019) automated hydrological, hydrochemical monitoring study of water-rock-gas interaction and inorganic carbon sequestration in the drainage basin, and obtained high temporal resolution continuous monitoring data on regional rainfall and water flow, water temperature, water conductivity and pH at the outlet area of the Huangzhou River Basin. The saturation indexes of calcite and dolomite and the partial pressure of CO₂ in river water were then calculated based on a chemical thermodynamic model. Our study show that (1) the Huangzhou River Basin is a typical drainage basin in mountainous area that is significantly impacted by rainfall. Although flash flooding happens frequently, the chemical regime of the dolomite-dominated drainage basin is still controlled by its chemostatic behavior. (2) The river is sourced from dolomite aquifer upstream on a residual plateau where good quality water-bearing media made of karstified dolomite are developed on either side of a shallow waterbed; whereas its middle and downstream sections lack well developed karst system, with runoff overland into streams. Due to CO₂ release from river surface, the calcite saturation index of river water is high at the outlet, where travertine deposition could be found at the riverbed. (3) According to the chemical thermodynamic model of open system for dolomite, the HCO₃⁻ concentration in karst groundwater discharged to the river was calculated to be 5.1 mmol/L using the soil CO₂ data for different land use types. This value is 16% higher than the average concentration of HCO₃⁻ in river water at the outlet of the Huangzhou River Basin, indicating the dissolved inorganic carbon

收稿日期: 2022-01-27; 修回日期: 2022-02-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41673129)

作者简介: 曾成 (1979—), 男, 副研究员, 主要从事岩溶水文地质研究工作。E-mail: zechampion@qq.com

* 通信作者简介: 刘再华 (1963—), 男, 博士, 研究员, 主要从事岩溶作用与全球变化研究工作。E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2022, 29(3)

in the river water is reduced due to turbulence-promoted degassing and aquatic photosynthesis. (4) The carbon flux in the dolomite-dominated watershed, calculated by the load estimation method, was 36.43 t CO₂/(km²·a). This value is not significantly higher than the carbon flux in other carbonate-dominated drainage basins in southern China, suggesting the CO₂ concentration in land cover is still inversely proportional to watershed runoff in the dolomite-dominated drainage basin, so that its carbon flux remains relatively constant even in humid subtropical climate.

Keywords: dolomite-dominated watershed; carbon flux in karst system; chemostatic behavior; hydrochemical regime; automated monitoring

摘要:岩溶作用积极参与全球碳循环过程,进一步弄清岩溶碳汇机制对于精确评估碳循环过程意义重大。中国碳酸盐岩分布面积广大,尤以西南地区最为广泛与集中,虽然本区已开展了较多以石灰岩为主流域的岩溶碳汇研究,但是与白云岩流域相关的研究较为薄弱,这不利于精确评价中国岩溶碳汇潜力和服务于国家碳中和战略。为此,本文以中国西南岩溶区内具代表性的贵州施秉黄洲河白云岩流域作为研究区,对湿润亚热带典型白云岩小流域的水-岩-气相互作用及其无机岩溶碳汇进行了为期1年(2018年5月至2019年5月)的水文水化学自动监测研究。获得了黄洲河白云岩流域的降雨量、流量、水温、电导率、pH值等高时间分辨率的连续监测数据,并采用化学热力学模型计算了方解石与白云石饱和指数及河水中CO₂分压等水化学指标。结果显示:(1)该白云岩流域属典型的山区雨源型河流,洪水流量过程虽然呈现显著的暴涨暴落特征,但是流域出口河水的化学动态仍受水化学稳态行为的控制;(2)流域上游高原面上浅切割地表河两侧发育溶隙型含水介质,中下游排水系统为地表河,由于地表河水中CO₂的释放,使该流域出口河水的方解石饱和指数较高,并伴有河床钙华沉积;(3)采用白云石开放系统化学热力学模型,结合不同土地利用类型的土壤CO₂数据,计算出泄流于地表河的岩溶地下水HCO₃⁻浓度为5.1 mmol/L,该值要高于黄洲河出口河水HCO₃⁻平均浓度16%,表明该岩溶流域内的地表河因受紊流脱气和水生生物光合作用的影响,水中的溶解无机碳有所降低;(4)由水化学-径流法准确计算了该白云岩流域的岩溶碳汇通量(以CO₂计),为36.43 t/(km²·a),该值并未显著高于中国南方其他碳酸盐岩流域的岩溶碳汇通量,表明白云岩流域覆被中CO₂浓度仍与流域径流量呈反比关系,这两个主控因子的共同作用,使湿润亚热带岩溶流域的岩溶碳汇通量不至于发生较大变化。

关键词:白云岩流域;岩溶碳汇强度;水化学稳态行为;水化学动态;自动监测

中图分类号:P94;X143 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2022)03-0179-0010

0 引言

全球大气CO₂浓度平均值在2020年为412.5×10⁻⁶,已达80万年以来创纪录的新高。政府间气候变化专门委员会(IPCC)第六次评估报告指出近50年来的全球增温情况在过去近2000年来未曾有过,升温速度极快,并且大气CO₂浓度的增加也大大加快,与此同时,极端气候事件变得更为频繁与严重^[1]。近年来,最新的研究表明在陆地水-碳酸盐-CO₂-水生光合生物相互作用中可产生每年近5亿t的碳汇^[2],这一重要发现使得与碳酸盐相关的岩溶碳汇成了岩溶学与全球变化研究中的热点。耦联水生植物光合作用的岩溶碳汇综合过程实际上可分为紧密相连的两步,第一步是碳酸盐岩地区覆被-岩溶地下水系统之间发生的大气CO₂捕获过程;第二步则是当岩溶地下水出露地表以后,发生在地表水系统中由水生植物碳泵效应生成内源有机质

及其埋藏的碳储存过程^[3]。前者为无机岩溶碳汇过程,属传统的岩溶水文地质学范畴,后者则为有机碳储存过程,属生物地球化学问题。

前人采用高时间分辨率的水文水化学自动监测技术,对碳酸盐岩流域的水文水化学变化规律和岩溶碳汇通量进行了大量研究,对于野外方解石体系的水-岩-气-生相互作用机制^[4-10]、岩溶碳汇通量的主控因素^[11]等问题已取得较为深刻的认识。然而,不足的是上述研究主要在中国南方以石灰岩为主的岩溶流域开展,而对于白云岩流域的相关研究报道却显得不足。已公开发表的零星文献报道显示,有研究者曾在贵州施秉白云岩地区利用水化学-径流法对施秉杉木河流域白云岩岩溶碳汇、化学剥蚀速率以及外源水增汇效应进行了初步估算,但由于在研究中并未使用高时间分辨率的水化学数据,而是以月尺度上的水化学巡测数据进行计算,甚至还有插补的水化学数据,因此岩溶碳汇通量与化学剥蚀速率估算结果的可靠性较低^[12-14],有待进一步研究

证实。何春等^[15]在研究该白云岩流域的水文水化学动态时,采用了高时间分辨率的水文水化学自动监测数据,但由于自动监测数据不足一年,因此也未能计算出该白云岩流域的岩溶碳汇通量。

基于以上现状,本文以具有较好工作基础的贵州施秉黄洲河白云岩流域为研究区,配套使用土壤CO₂测量与高时间分辨率水文水化学自动监测技术,在最新提出的碳酸盐-岩-气-生相互作用碳循环理论的指导下,对该流域的岩溶碳汇通量进行精确计算与分析研究。本文主要针对岩溶碳汇综合过程中的第一步,聚焦典型白云岩流域的岩溶碳捕获强度,而对于第二步有机碳转换过程仅略有提及,以期能为精确评价白云岩流域的岩溶碳汇提供一定的数据支持。

1 研究区概况

黄洲河白云岩小流域为沅江水系濞阳河支流杉木河左岸的一级支流,地处贵州省施秉白云岩世界自然遗产地境内,是湿润亚热带具代表性的典型白云岩流域。属湿润亚热带季风气候,雨热同期,年平均气温为16℃,多年平均降雨量为1062mm^[16],每年5月至10月间的降雨量约占全年降水量的85%。区内土地利用类型以林地为主,面积占比达74.4%;其次为旱地,面积占比为18.2%,主要分布于白垛乡及其周边。

黄洲河流域集雨面积为49.20km²。流域内自西向东依次出露寒武系上统石冷水组(ϵ_3sh)白云岩,寒武系上统至奥陶系下统娄山关组($\epsilon_{3-4}O_1l$)白云岩,奥陶系下统桐梓组(O_1t)下部灰岩上部白云岩、红花园组(O_1h)石灰岩,奥陶系下统至中统大湾组($O_{1-2}d$)石灰岩,仅在流域出口附近出露少量寒武系中统清虚洞组(ϵ_2q)白云岩和寒武系上统高台组(ϵ_3g)白云质黏土岩(图1^[17-18])。其中,主要出露地层为寒武系上统石冷水组及寒武系上统至奥陶系下统娄山关组白云岩,白云岩分布面积达45.27km²,占流域总面积的92%。流域东部发育有NE向的压性阻水断裂,经水文地质测绘未发现渗漏,流域闭合性较好。

流域整体地势东北高,西南低,平均海拔912m,最高点位于白垛乡东北方向6km处,海拔1250m,最低点位于流域西南汇入杉木河出口处,海拔

640m。受濞阳河支流杉木河溯源侵蚀的影响,黄洲河流域内地形破碎,总体上可分为东北部的白垛乡残余高原面(海拔大于950m)和西南部狭长形的深切峡谷(河流深切约300m)两大地貌景观区。

在地质与地貌条件的巧妙配合下,形成了黄洲河白云岩小流域特殊的水文地质条件。在流域东北部的上游白垛乡残余高原面,发育良好的溶隙型白云岩含水层,当地居民常以民井开采埋深较浅的地下水,成井率较高,含水介质的均匀性较好;宽谷中发育有切割极浅的地表河床,两侧广泛分布的规模性白云岩含水层中的地下水以泄流的形式排泄于地表河中,可将黄洲河流域的上游区视为主要的产流区。流域西南部为下游狭长形的峡谷区,由于峡谷两侧的集雨面积较小,加之地势陡峻,溶隙发育较差,因此峡谷两岸不具规模性的白云岩含水层,可将本区视为地表河道汇流区。

2 研究方法

2.1 土壤CO₂浓度测量

采用预埋PVC管法对土壤CO₂浓度进行测定^[19-20]。在黄洲河流域内选择3种典型土地利用类型(林地、旱地、水田)作为土壤CO₂浓度观测的固定试验样地,先用土钻钻孔,然后在孔内插入相应直径的PVC管,水田与旱地PVC管的平均埋深为55cm,由于林地土层较薄(<30cm),因此其平均埋深为15cm,且PVC管的底部接近基岩面。利用VAISALA MI70手持式CO₂测试仪测定土壤CO₂浓度(p_{CO_2}),监测频率为每月1次。

2.2 流域出口水文水化学监测

采用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值和电导率(EC),测量精度分别为0.2mm、0.2cm、0.01℃、0.01个pH值单位和0.01μS/cm。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15min。

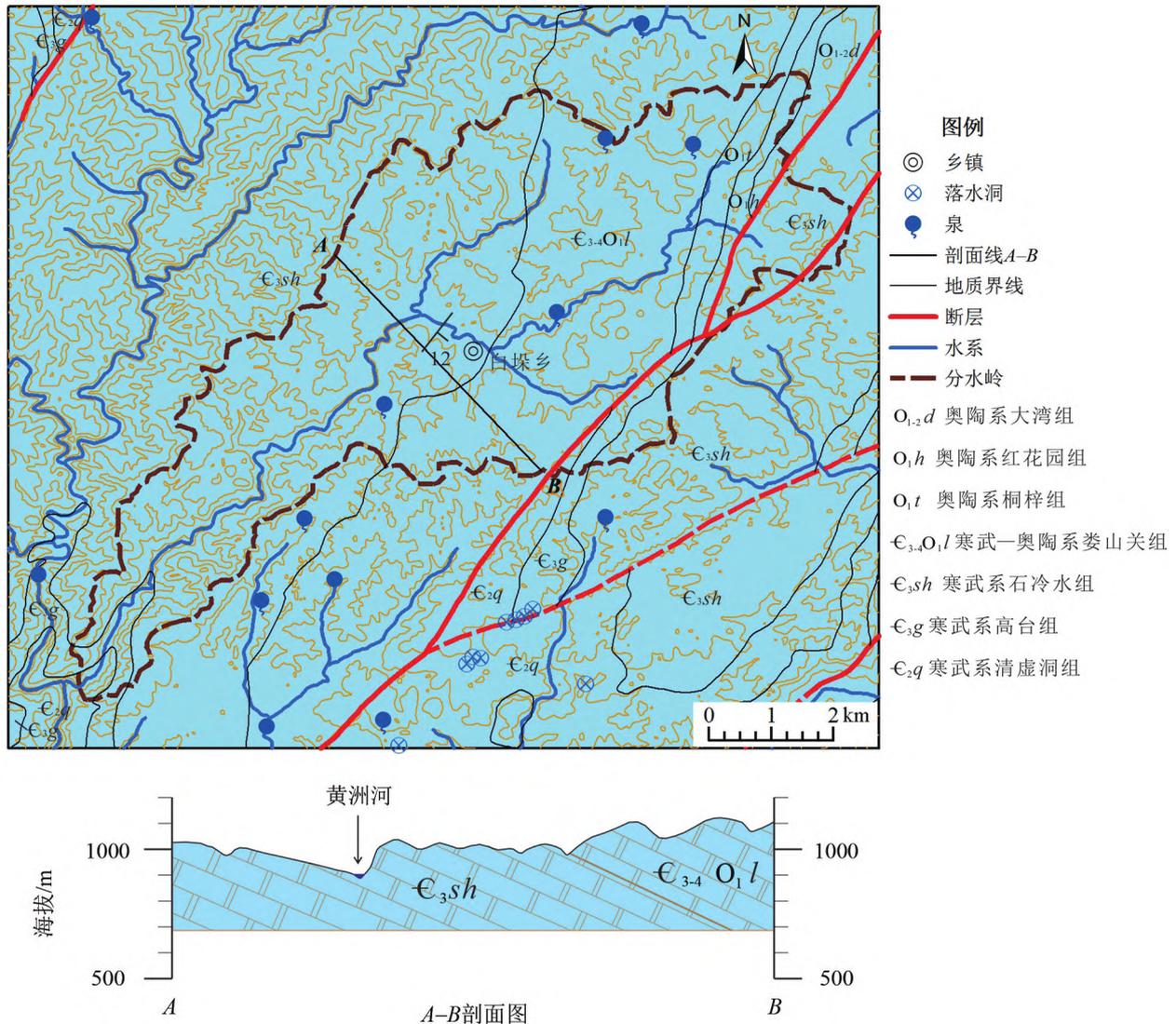


图1 黄洲河流域水文-地质简图
(据文献[17-18]修改)

Fig.1 Simplified hydrogeological map of the Huangzhou River Basin. Modified after [17-18].

采用实测流量与相对水位关系法测算流量。先采用经纬仪和水准仪测量黄洲河出口横断面形态,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,然后通过实测流量(Q)与相对水位(H)的关系曲线计算流量,在计算大流量时,采用谢才公式和曼宁公式外推^[21],并根据实测的水位流量关系按照拟合的趋势线复核。

2.3 水化学样品采集与室内测试分析

野外巡测始于2016年10月,一般按月对黄洲河出口河水进行样品采集。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,在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国

家重点实验室完成测试。其中阴离子用美国Dionex公司产的ICS-90型离子色谱仪测定;阳离子用美国Varian公司产的VBTA MPX型电感耦合等离子体发射光谱仪测定,在阳离子样品测试前,需向水样中滴加1:1浓度的 HNO_3 进行酸化,并使水样的pH值小于2。

由于岩溶水的pH值、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值、电导率等参数利用手持式水质监测仪(PONSEL Multy 8330)现场测定,并且将这些数据与自动监测数据中同时刻对应的参数进行对比,用以校正自动记录数据。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)。

2.4 河水 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(p_{CO_2})、方解石饱和指数(SI_c)与白云石饱和指数(SI_d)。

水中 CO_2 分压计算公式为

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_1 K_{\text{CO}_2}} \quad (1)$$

式(1)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)计算公式为

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

式(2)中: K_c 为方解石的平衡常数; $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为钙和碳酸根离子的摩尔活度。当 $\text{SI}_c = 0$ 时,表示水中的方解石刚好饱和;当 $\text{SI}_c > 0$ 时,表示水中的方解石为过饱和,有发生方解石沉淀的趋势;当 $\text{SI}_c < 0$ 时,表示水中的方解石尚未饱和,仍具侵蚀性,可溶解更多的方解石。

白云石饱和指数(SI_d)计算公式为

$$\text{SI}_d = \lg\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_d}\right) \quad (3)$$

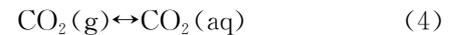
式(3)中: K_d 为白云石平衡常数; $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为钙、镁和碳酸根离子的摩尔活度。由于自然界中绝大多数的白云石为交代成因,并且在早期低温浅层成岩阶段形成的白云石需要极高的 Mg/Ca 比(常大于 10)和高 pH 值的高矿化度浓缩盐水,并且本文的研究对象——黄洲河属于典型的亚热带湿润、径流发育的陆地淡水河流环境,因此几乎不会发生白云石的再次沉淀。在此文中仅给出白云石饱和指数,但并不评价白云石的再次沉淀问题,所列数据仅供参考。

利用水文水化学自动监测仪记录的水温(T)和 pH 值,结合每月巡测获得水样的 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^[11,22],通过 Phreeqc 程序批量计算出高时间分辨率的水中 CO_2 分压、方解石饱和指数和白云石饱和指数。

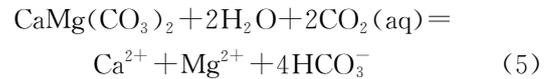
2.5 岩溶无机碳汇强度计算

白云岩流域的岩溶无机碳汇通量可采用水化学-

径流法计算^[23]。岩溶作用过程中消耗大气 CO_2 量的化学式见式(4)、式(5),岩溶碳汇通量计算公式见式(6):



碳酸钙镁的化学平衡方程:



$$\text{CSF} = 0.5 \int Q \times C_{\text{HCO}_3^-} dt \cdot \frac{44}{A} \quad (6)$$

式(4)为大气或土壤中的气态 CO_2 通过慢转化过程成为溶解 CO_2 ;式(5)为白云岩溶蚀过程的综合化学反应式;式(6)为岩溶水系统岩溶碳汇强度的计算公式,该式中 CSF 为岩溶碳汇强度(即碳汇通量); A 为岩溶流域面积; Q 为流域出口流量; $C_{\text{HCO}_3^-}$ 为水中 HCO_3^- 的浓度;44 为 CO_2 的分子量;因子 0.5 表示碳酸盐溶解形成的 HCO_3^- 只有一半是大气成因的碳。

2.6 白云岩含水层地下水平衡重碳酸根离子浓度计算

在计算与当地温度和土壤 CO_2 浓度达到碳酸盐平衡时白云岩含水层中地下水的重碳酸根离子平衡浓度时,所采用的计算公式如下^[24-25]:

化学反应式(5)的平衡常数为

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^4}{[\text{CO}_2]^2} = K_d \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^2 \quad (7)$$

式(7)中:方括号代表离子活度; K_1 为 CO_2 水化并进行一级电解形成 HCO_3^- 的平衡常数; K_2 为 HCO_3^- 离解产生 CO_3^{2-} 的 CO_2 平衡常数; K_d 为白云石溶度积常数。

由亨利定律知:

$$[\text{CO}_2] = K_0 \times p_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

式(8)中: K_0 为 CO_2 溶于水的平衡常数; p_{CO_2} 为土壤或含水层中的 CO_2 分压。

白云石溶解平衡时的电荷平衡条件为

$$2([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) = [\text{HCO}_3^-] \quad (9)$$

由于在白云石溶解过程中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 活度极为相近,因此有:

$$4[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] \text{ 或 } 4[\text{Mg}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] \quad (10)$$

联立式(7)~(10),可计算出碳酸盐平衡时地下水中重碳酸根离子活度:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [16K_d(K_0K_1/K_2)^2]^{1/6} \times p_{\text{CO}_2}^{1/3} \quad (11)$$

3 结果及分析讨论

3.1 黄洲河流域内不同土地利用类型的土壤 CO₂ 分压

土壤 CO₂ 是表生岩溶发生最为重要的化学驱动力,并且它是控制自然界表生岩溶环境下碳酸平衡体系内重碳酸根离子浓度的重要因素,为保证白云岩岩溶碳汇强度研究的配套性,本文对土壤 CO₂ 进行了同步监测。

为期 1 年的监测数据表明,研究区土壤 CO₂ 浓度总体呈现年周期变化的特征(图 2)。林地与旱地土壤 CO₂ 浓度在 1 月至 7 月间逐渐升高,至 8 月份达到最大值,CO₂ 浓度分别达到 $16\ 157 \times 10^{-6}$ 和 $13\ 485 \times 10^{-6}$;8 月至次年 1 月逐渐降低,至 1 月份降至最低,CO₂ 浓度仅分别为 $3\ 526 \times 10^{-6}$ 和 $1\ 763 \times 10^{-6}$ 。水田土壤 CO₂ 浓度的变化规律与前两种土地利用类型稍有区别,表现为 1 月至 3 月快速降低,在 3 月份出现最低值 $11\ 727 \times 10^{-6}$,4 月至 9 月浓度缓慢上升,至 10 月份达到最大值 $29\ 993 \times 10^{-6}$,10 月至次年 1 月土壤 CO₂ 浓度基本保持不变,仅小幅波动。

经统计,研究区不同土地利用类型的土壤 CO₂ 年平均值分别为:水田 $21\ 008 \times 10^{-6}$,林地 $9\ 038 \times 10^{-6}$,旱地 $5\ 660 \times 10^{-6}$ 。采用面积加权的方法,可

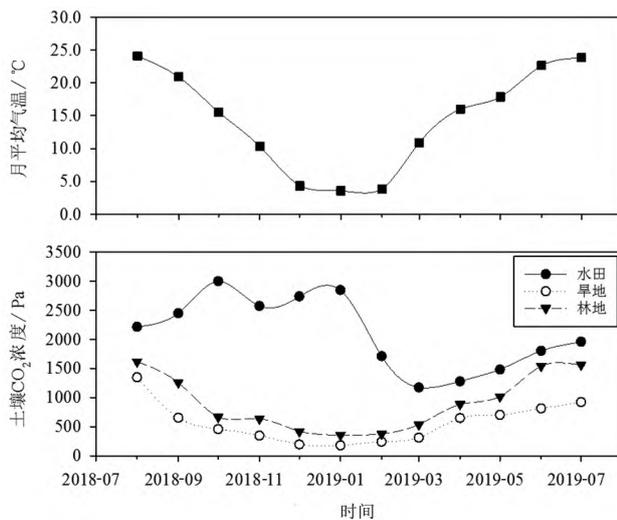


图 2 黄洲河流域不同土地利用类型的土壤 CO₂ 浓度年变化

Fig. 2 Annual variations of soil CO₂ concentration for different land use types (bottom plots) and annual variation of average monthly temperature (top plot) in the Huangzhou River Basin

计算出黄洲河白云岩小流域的土壤 CO₂ 浓度的平均值为 $8\ 637 \times 10^{-6}$ 。将该土壤 CO₂ 浓度均值带入式(11),利用 Phreeqc 软件中附带并得到学术界高度认可的 Phreeqc. dat 数据库中的平衡常数、焓、自由能等热力学常数,从而计算出黄洲河小流域白云岩含水层中处于化学平衡状态下地下水的溶解无机碳含量的理论值。经计算,当白云石与土壤 CO₂ 浓度 $8\ 637 \times 10^{-6}$ 处于平衡状态时,白云岩含水层中地下水的 HCO₃⁻ 浓度为 5.1 mmol/L。

3.2 黄洲河出口水文水化学监测结果

在对黄洲河流域出口进行水文水化学自动监测期间,同时开展了水文水化学巡测。数据统计结果表明,黄洲河出口河水的水化学类型为 HCO₃⁻-Ca·Mg 型,主要阴离子 HCO₃⁻ 的浓度平均值为 264.84 mg/L,主要阳离子 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度平均值分别为 56.33 mg/L 和 23.61 mg/L(表 1)。总体上,HCO₃⁻ 浓度的变异系数相对较小,指示其随季节的变化较小。

为将水文水化学自动监测数据中的基本指标换算为连续的水中 CO₂ 分压、方解石与白云石饱和指数以及无机碳瞬时迁移量,采用稀释法建立了主要离子浓度与电导率之间的线性关系。

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.011 \times \text{EC} - 0.027$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.127 \times \text{EC} - 0.445$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.049 \times \text{EC} - 0.220$$

利用以上线性关系,可把高时间分辨率的电导率数据换算成 HCO₃⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度数据,结合表 1 中 K⁺、Na⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度的平均值以及水温和 pH 值的自动监测数据,将这些数据以表格形式输入 Phreeqc 软件,利用式(1)~(3),计算出时间分辨率较高的水中 CO₂ 分压、方解石与白云石饱和指数(图 3)。黄洲河出口水中的瞬时无机碳迁移量可利用式(6)中的 $Q \times C_{\text{HCO}_3^-}$ 进行计算,然后对其进行累加,最后计算出该白云岩小流域的岩溶碳汇通量。

经过 2018 年 5 月至 2019 年 5 月的自动监测,获得了黄洲河出口为期 1 年的高时间分辨率水文水化学监测数据(图 3、表 2)。总体上,黄洲河的流量动态变化大,对大气降水响应敏感,流量不稳定系数高达 152,属于典型的山区雨源型河流。水温的总体变化趋势为夏季高、冬季低,并以年为周期呈现似正弦函数变化的特点。河水电导率动态较为平稳,

表1 黄洲河流域出口水化学指标的巡测结果统计

Table 1 Hydrochemical parameters of river water at the outlet of the Huangzhou River Basin from tour gauging

指标	离子浓度/(mg·L ⁻¹)							T/°C	pH值	电导率/ (μS·cm ⁻¹)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻			
平均值	56.33	23.61	0.72	0.86	264.84	10.42	1.29	15.27	8.60	393.71
	(0.19)	(0.16)	(0.15)	(0.29)	(0.06)	(0.21)	(0.22)	(0.32)	(0.01)	(0.03)

注:统计样本数为12。括号内数字为变异系数数值。

表2 黄洲河流域出口水文水化学动态统计值

Table 2 Data of hydrological, hydrochemical regime at the outlet of the Huangzhou River Basin

指标	流量/ (m ³ ·s ⁻¹)	水温/°C	pH值	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	SI _c	SI _d	p _{CO₂} /Pa	无机碳迁移量 (以C计)/(g·s ⁻¹)
最小值	0.204	5.77	7.96	233.73	2.6	0.20	0.04	34.3	8.1
最大值	31.002	23.93	8.76	421.96	4.7	1.22	2.28	271.0	1499.2
平均值	0.633	15.12	8.27	385.83	4.3	0.77	1.30	125.7	31.0
	(2.53)	(0.32)	(0.02)	(0.07)	(0.07)	(0.21)	(0.29)	(0.31)	(2.43)

注:统计样本数为35136。括号内数字为变异系数数值。

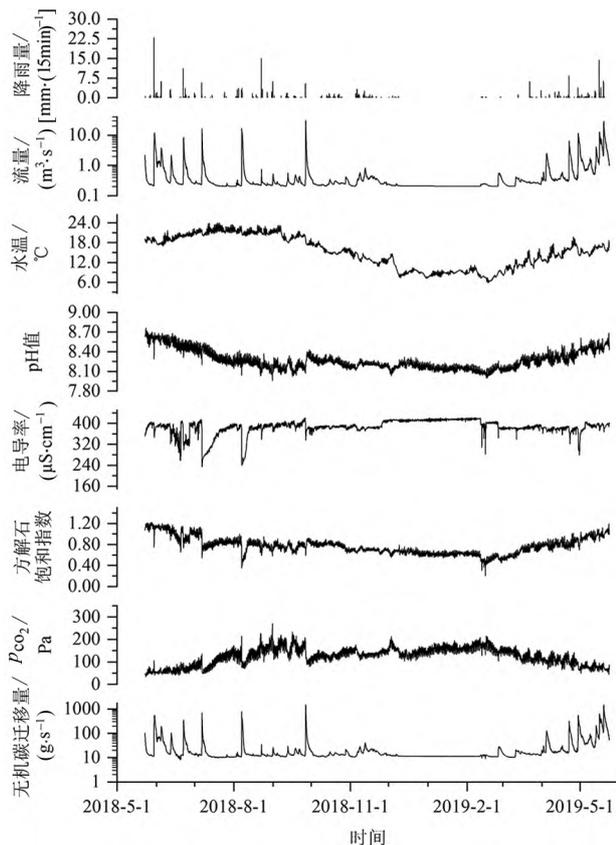


图3 黄洲河出口河水的水文水化学变化

Fig. 3 Temporal variations of hydrological, hydrochemical parameters of river water at the outlet of the Huangzhou River Basin during a year-long monitoring study (May 2018-May 2019)

仅在暴雨期间出现因雨水稀释效应所致的电导率略微降低现象。pH值与方解石饱和指数的变化趋势具有一定的相似性,即5月至10月逐渐下降,在10月份略微升高,直至次年3月这两个指标缓慢下降

且变化较为平稳,3月至6月又呈现逐渐升高的趋势。水中CO₂分压的变化趋势与pH值的正好相反。河水中瞬时无机碳迁移量的变化曲线与出口流量的变化曲线形状基本一致。因受外界环境的影响,水温、河水pH值、方解石饱和指数、水中CO₂分压也都表现出含有高频日动态信号的特点。

对上述水文水化学自动监测数据进行统计,从表2可见黄洲河的年平均流量为0.633 m³/s,监测期间的降水量为935 mm,由此可计算出该流域的径流系数为0.43。相对于变异系数较小的pH值、电导率和HCO₃⁻浓度,流量和无机碳迁移量的变异系数较大,分别达到2.53和2.43,结合图3中的动态曲线形态,可知水化学稳态行为仍然控制着该流域与岩溶作用相关的水化学变化模式。

3.3 岩溶碳汇通量计算

由黄洲河水文水化学自动监测数据(表2)统计出该河流出口断面无机碳迁移量的平均值(以C计)为31.0 g/s。由白云岩的溶蚀作用总反应式(5)可知河水中无机碳迁移量的一半来源于大气,结合流域面积参数,由公式(6)计算出黄洲河白云岩流域的岩溶碳汇通量(以C计)为9.94 t/(km²·a),以CO₂计为36.43 t/(km²·a)。

3.4 讨论

在自然条件下,白云岩的溶解度一般高于石灰岩20%~30%^[26],这也意味着在水化学稳态行为的控制下,白云岩流域的岩溶碳汇通量要高于同样气候条件下的石灰岩流域。然而,把基于水文水化学自动监测技术获得的黄洲河白云岩流域的岩溶碳汇

通量与采用同样技术得到的相同气候条件下石灰岩流域的通量值进行比较,发现白云岩流域的岩溶碳汇通量并没有显著高于贵州黄后与后寨地下河流域的通量值(以 CO_2 计分别为 33 和 39 $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$)^[11,27],而是介于两者之间。

碳酸盐岩流域的岩溶碳汇通量不但受水中溶解无机碳浓度的控制,而且也受到流域径流强度的制约。因此,在探讨岩溶碳汇通量的时候,需要综合考虑水中溶解无机碳浓度和流域径流强度两方面的因素。

一方面,黄洲河流域出口河水的溶解无机碳含量并没有显著高于石灰岩地下河。如 3.1 节中所述,采用地下水化学平衡模型计算出在黄洲河流域内年均土壤 CO_2 浓度为 $8\ 637 \times 10^{-6}$,水温为 $15.12\ ^\circ\text{C}$ 的条件下,与白云石平衡时地下水中 HCO_3^- 浓度为 $5.1\ \text{mmol}/\text{L}$ 。这一浓度值与我们在该流域前期水文地质测绘时调查的白云岩岩溶泉水的 HCO_3^- 野外滴定值基本一致。然而,黄洲河出口河水的 HCO_3^- 平均离子浓度($4.3\ \text{mmol}/\text{L}$)要比上述理论计算值低 16%。造成这一现象的根本原因是湿润亚热带白云岩流域的水循环方式与石灰岩流域存在较大差异。不同于以管道流为主的石灰岩水流系统,白云岩地块中常发育扩散流的水流系统,因此一般情况下白云岩流域主要发育地表水文网。黄洲河白云岩小流域仍以地表河为主要汇流通道,在地貌和水文地质条件的巧妙配合下,叠加地表河中水生植物光合作用形成的有机碳泵效应,使黄洲河河口的 HCO_3^- 浓度低于理论计算值。

如研究区概况中所述,黄洲河流域总体上可以分为上游残留高原面上的主要产流区和下游深切峡谷区两大地貌与水文地质单元,上游产流区形成的高 HCO_3^- 浓度的岩溶水出露地表河以后,在向下游峡谷流动的过程中,由于水力坡度较大,并且多有瀑布跌水,水流基本上呈紊流状态,因此河水中的 CO_2 迅速释放。这时的河水对方解石过饱和,并在河床上形成表生钙华沉积,使黄洲河流域出口河水中的 HCO_3^- 浓度降低。另外,水生植物,尤其是藻类等沉水植物可通过光合作用摄取河水中部分溶解无机碳^[28],最终导致 HCO_3^- 浓度降低,这一作用也可通过河水中 Mg^{2+} 的浓度变化观察出来。Ca、Mg、Fe 是藻类植物中含量较多的金属元素,其中 Mg 元素含量可达 $10^0 \sim 10^1\ \text{mg}/\text{g}$ ^[29],表明藻类植物吸收 Mg^{2+} 的能力较强。由地下水化学平衡模型

计算的当白云石平衡时水中 Mg^{2+} 浓度为 $30.6\ \text{mg}/\text{L}$,该值要高于黄洲河口实测 Mg^{2+} 浓度的平均值 ($23.6\ \text{mg}/\text{L}$,表 1)。在一般的无机条件下,由于碳酸盐的溶解度较大,Mg 难以像 Ca 一样被表生钙华沉积下来,因此流域出口河水中的 Mg^{2+} 浓度应与泄流岩溶水的接近,然而当有藻类植物介入地表溪流的 Mg 迁移过程时,情况则发生改变,会出现 Mg^{2+} 浓度沿流程降低的现象。在上述紊流脱气和水生植物光合作用的共同影响下,湿润亚热带白云岩流域出口水中的溶解无机碳含量并不能达到理论计算值。

另一方面,黄洲河小流域的径流量较小。在水文水化学自动监测期间,该流域的年平均流量为 $0.633\ \text{m}^3/\text{s}$ (表 2),径流深为 $406\ \text{mm}$,径流系数仅为 0.43,流域内近 60% 的水耗于蒸散发。这些径流情势统计值与黄洲河所在区域的相关水资源文献中的报道值^[30-32]具有一致性,表明本文的水文观测与计算结果是合理的。造成黄洲河小流域径流系数较低的原因主要是森林水文效应。已有研究表明,世界范围内有关森林水文效应的普遍规律是,在中小流域面积尺度上($10^1 \sim 10^3\ \text{km}^2$),森林的蒸散发量随着植被覆盖度的升高而增大,年径流量随着植被覆盖度的升高而减小^[33-36]。黄洲河流域内的森林分布面积达 74.4%,强烈的蒸散发最终削弱了黄洲河流域的径流强度。

已有文献报道提及,随着岩溶流域内的森林砍伐,会出现径流增加和水中溶解无机碳含量降低的现象^[27],其实质也就是在植被的正向演替过程中,随着植被覆盖率的提高,虽然流域覆被中的 CO_2 浓度会增加,但是由流域蒸散发增强而造成的径流量减少在一定程度上削弱了前者,在以上两个反相关因素的综合作用下,使得自然界中处于相似气候条件下的无机岩溶碳汇强度稳定在一定的范围内。黄洲河不但受以上两个反相关因素的共同控制,而且还受到因地表水文网发育所致的紊流脱气与水生植物光合作用碳泵的影响,最终使黄洲河白云岩流域的岩溶碳汇通量并没有显著高于其他石灰岩流域。

4 结论

以贵州施秉黄洲河流域为例,对典型湿润亚热带白云岩流域不同土地利用类型的土壤 CO_2 浓度及流域出口高时间分辨率水文水化学自动监测数据

进行了配套分析,得出如下结论:

(1)典型白云岩流域的洪水流量过程虽然呈现显著的暴涨暴落特征,但是流域出口河水的 HCO_3^- 动态仍受水化学稳态行为控制。

(2)白云岩流域的地貌格局、水文地质条件和水生生物光合作用共同影响着流域系统中的碳释放。黄洲河流域上游高原面上地表河两侧发育溶隙型含水介质,中下游排水系统为地表河。泄流于地表河的白云岩岩溶地下水中 HCO_3^- 浓度的理论计算值要高于流域出口河水的浓度,主要由下游地表河紊流及水生生物光合作用导致的水中 CO_2 释放与溶解无机碳降低造成。

(3)典型白云岩流域的岩溶碳汇通量(以 CO_2 计)为 $36.43 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。白云岩流域覆被中 CO_2 浓度仍与流域径流量呈反比关系,这两个主控因子的共同作用,使湿润亚热带岩溶流域的岩溶碳汇通量不至于发生较大变化。

参考文献

- [1] IPCC. Summary for policymakers [R]//Climate Change 2021: the physical science basis. contribution of working group I to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge: Cambridge University Press, 2021: 1-31.
- [2] 刘再华, DREYBRODT W. 陆地水-碳酸盐- CO_2 -水生光合生物相互作用产生碳汇的重要性[J]. Science Bulletin, 2015, 60(2): 182-191, 146.
- [3] 陈崇瑛, 刘再华. 喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应[J]. 科学通报, 2017, 62(30): 3440-3450.
- [4] LIU Z H, LI Q, SUN H L, 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(1/2): 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, GROVES C, 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, 30(4): 13-18.
- [7] 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, 24(2): 14-17.
- [8] 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.
- [9] 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: 以硝盐洞研究为例[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [10] 庞征, 王天阳, 李凤全, 等. 金华北山洞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.
- [11] 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.
- [12] 刘梦醒. 外源水对白云岩流域岩溶碳汇的影响: 以两岔河流域为例[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2016.
- [13] 肖时珍. 亚热带典型白云岩流域化学剥蚀速率及碳汇潜力: 以贵州施秉杉木河流域为例[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [14] 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.
- [15] 何春, 曾成, 肖时珍, 等. 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[J]. 地球与环境, 2020, 48(3): 279-293.
- [16] 王焕. 贵州白云岩与石灰岩地区水资源特征及开发利用对策研究: 以贵州省施秉县与长顺县为例[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2020.
- [17] 张惠. 贵州 1:250 000 铜仁市幅(G49C001001)区域地质调查(修测)报告[R]. 贵阳: 贵州省地质调查院, 2006.
- [18] 贵州省地质调查院. 贵州志/中国区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 2016.
- [19] 何师意, 徐胜友, 张美良. 岩溶土壤中 CO_2 浓度、水化学观测及其与岩溶作用关系[J]. 中国岩溶, 1997, 16(4): 319-323.
- [20] YANG R, LIU Z H, ZENG C, et al. Response of epikarst hydrochemical changes to soil CO_2 and weather conditions at Chenqi, Puding, SW China [J]. Journal of Hydrology, 2012, 468/469: 151-158.
- [21] 吴持恭. 水力学: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983.
- [22] LIU Z H, GROVES C, YUAN D X, 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.
- [23] LIU Z, ZHAO J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink[J]. Environmental Geology, 2000, 39(9): 1053-1058.
- [24] 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- [25] 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.
- [26] DREYBRODT W. Processes in Karst systems: physics, chemistry, and geology[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988.
- [27] ZENG C, LIU Z H, ZHAO M, et al. Hydrologically-driven variations in the Karst-related carbon sink fluxes: insights

- from high-resolution monitoring of three Karst catchments in Southwest China[J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 533: 74-90.
- [28] 吕保樱,刘再华,廖长君,等.水生植物对岩溶水化学日变化的影响:以桂林岩溶水文地质试验场为例[J].*中国岩溶*, 2006, 25(4): 335-340.
- [29] 谢苏婧,谢树莲,谢宝妹.藻类植物中钙、镁、铁、锰、铜和锌含量分析[J].*光谱学与光谱分析*, 2003, 23(3): 615-616.
- [30] 张京恩,刘冬梅,石浩.贵州省枯季径流特性初步分析[J].*贵州水力发电*, 2006, 20(5): 7-10.
- [31] 杨文锋,丁世军.黔东南州地区水文特性分析[J].*中国水运(学术版)*, 2007(8): 129-130.
- [32] 刘冬梅.关于水文比拟法径流计算中径流系数修正的几点看法[J].*水利科技与经济*, 2014, 20(2): 88-89.
- [33] 王礼先,张志强.森林植被变化的水文生态效应研究进展[J].*世界林业研究*, 1998(6): 15-24.
- [34] 张志强,余新晓,赵玉涛,等.森林对水文过程影响研究进展[J].*应用生态学报*, 2003, 14(1): 113-116.
- [35] BOSCH J M, HEWLETT J D. A review of catchment experiments to determine the effect of vegetation changes on water yield and evapotranspiration[J]. *Journal of Hydrology*, 1982, 55(1/2/3/4): 3-23.
- [36] ZHANG L, DAWES W R, WALKER G R. Predicting the effect of vegetation changes on catchment average water balance[R]. Canberra: Cooperative Research Center for catchment hydrology, Technical Report, 1999: 1-35.

《地学前缘》入选中国科技期刊卓越行动计划

1. 《地学前缘》入选由中国科学技术协会、财政部、教育部、科学技术部、国家新闻出版署、中国科学院、中国工程院联合组织实施的中国科技期刊卓越行动计划“梯队期刊”类项目。

2. 据中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)统计结果,2019年《地学前缘》荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。

3. 据《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术文献国际评价研究中心2019年10月公布,《地学前缘》荣获“2019中国最具国际影响力学术期刊”称号。