

涂旭, 魏兴琥, 曾发明. 粤北水边河流域钙元素迁移的基岩制约作用[J]. 中国岩溶, 2024, 43(1): 105-113.

DOI: 10.11932/karst2023y036

粤北水边河流域钙元素迁移的基岩制约作用

涂旭¹, 魏兴琥¹, 曾发明^{2,3}

(1. 食品科学与工程学院, 佛山科学技术学院, 广东 佛山 528000; 2. 环境与化学工程学院, 佛山科学技术学院, 广东 佛山 528000; 3. 佛山市生态固碳工程技术研究中心, 广东 佛山 528000)

摘要: 岩石风化是控制流域水体水化学特征的关键因素之一。为探索岩溶流域中不同基岩风化作用对地表水化学的影响, 本文选择粤北典型岩溶流域(水边河)为研究对象, 以水体 $[Ca^{2+}]$ 变化和钙迁移机制为研究主线, 通过连续5年的系统调查及采样分析, 揭示不同岩性风化对干流水体中 Ca^{2+} 输送通量的贡献率和岩溶流域钙元素迁移的影响机理。结果表明: (1) 不同基岩支流的水体 $[Ca^{2+}]$ 差异明显, 特别是在干季, 碳酸盐岩支流水体的 $[Ca^{2+}]$ 分别是花岗岩、砂岩和砾岩支流的3.8倍、4.7倍、14.9倍; (2) 不同基岩支流汇入干流后, 水化学变化具有滞后性, 并且呈现季节性差异。其中, 碳酸盐岩支流汇入后, 干流水体的 $[Ca^{2+}]$ 会滞后升高, 而其他支流会稀释 $[Ca^{2+}]$, 产生稀释作用, 其效果在湿季比干季更明显; (3) 通过统计分析得出, 碳酸盐岩支流在流域土地面积占比为28%, 而其对流域水体中 $[Ca^{2+}]$ 的贡献率达到83%, 说明岩溶流域中碳酸盐岩的风化的制约着钙元素的迁移过程; (4) 2016—2020年间, 水边河向连江输送的钙通量平均值为 $7.2 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 其中, 湿季平均输送量为 $5.8 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 干季平均为 $1.4 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$; 但岩溶水体中钙元素迁移不仅仅有水体溶解的 Ca^{2+} , 还有沉积态钙迁移和水生生物的钙迁移过程, 而农业活动及酸雨等过程可导致水体中 $[Ca^{2+}]$ 发生明显变化, 因此, 农业活动和酸雨等对钙迁移的影响需要多加关注。

关键词: 岩溶流域; 钙迁移通量; 基岩类型; 钙离子浓度; 外源水

创新点: 从不同基岩支流对水体 $[Ca^{2+}]$ 的贡献率的角度揭示了基岩对钙元素迁移的制约关系; 定量分析了水边河流域地表径流中水溶性 Ca^{2+} 输送通量的季节性差异。

中图分类号: P342 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2024)01-0105-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

岩石化学风化影响着全球碳循环和气候变化, 化学风化速率的估算及控制因素一直是水化学研究的热点^[1]。地层岩性、地貌、气候、水文、土壤、植被以及人类活动等因素的差异都会导致地表水的水化学发生变化^[2]。如何快速鉴别影响水化学特征的主控因素成为水化学研究的关键问题之一。钙元素是岩溶生态系统中影响水化学特征的核心元素之一,

在岩溶生态系统结构和功能中起着关键的作用^[3]。受碳酸盐岩风化影响, 岩溶水的水化学呈现阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主, 且阴离子以 HCO_3^- 为主的独有特征; 而非岩溶水体的阳离子以 Na^+ 或 K^+ 为主, Ca^{2+} 较少, 且阴离子以 Cl^- 、 NO_3^- 等为主。所以, 岩溶流域可以直接通过水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等阴阳离子浓度分析来确定。因此, 掌握岩溶水与外源水体中 Ca^{2+} 浓度 ($[Ca^{2+}]$) 差异及其相互作用是准确掌握基岩对岩溶流域环境影响的基础。该论文选择由砂岩、

基金项目: 国家自然科学基金项目(42007177, 41571091)

第一作者简介: 涂旭(1994—), 硕士研究生, 从事农业环境研究。E-mail: tuxu1201@126.com。

通信作者: 曾发明(1987—), 讲师, 硕士研究生导师, 从事岩溶环境钙碳循环研究。E-mail: famingzeng@fosu.edu.cn。

收稿日期: 2022-11-25

碳酸盐岩、花岗岩、砾岩等多种基岩支流构成的岩溶流域(水边河流域)为研究对象,以水体 $[Ca^{2+}]$ 为主线,通过 5 年监测调查,分析不同基岩支流对干流钙元素的输送量差异以及水体 $[Ca^{2+}]$ 的变化驱动因子,揭示不同基岩、不同流量及外源水对岩溶流域 Ca^{2+} 的迁移机理,为全面掌握岩溶流域水化学、碳汇及生态环境变化提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

水边河发源于清远英德市洛家塘,流经英德市下辖的黄花、九龙、西牛及水边四镇,最后于水口围注入连江,全长 78 km,其河道平均比降 1.8‰,流域总面积 857 km²。流域内主要分布着 9 条支流,主要分布着 4 种不同的基岩(砂岩、碳酸盐岩、花岗岩、砾岩)(图 1)。其中支流 T1 分布在样点 M02 与 R01 之间,基岩类型主要为砾岩;支流 T2 分布在样点 M03 与 M04 之间,其上部为砾岩,下部为灰岩;支流

T3 分布在 M05 与 M06 之间,其基岩类型主要为灰岩;支流 T4 分布在 M07 与 M08 之间,其上游为花岗岩,中下游为灰岩;支流 T5 分布在样点 M10 与 M11 之间,其基岩类型主要为灰岩;支流 T6 分布在 M16 与 M17 之间,其基岩类型主要为灰岩,上游有少许花岗岩分布;支流 T7 在 M18 与 M19 之间,主要为砂岩,中上游有少许灰岩分布;支流 T8 在 M21 与 M22 之间,基岩类型主要为砂岩,中游有少许花岗岩分布;支流 T9 在 M23 与 M24 之间,其上部的基岩类型为花岗岩,中部为少许灰岩,下部为砂岩。

水边河流域地理坐标范围为 E112° 42' 13.511"~E113° 15' 3.730", N24° 21' 28.22"~N23° 55' 34.61",属亚热带季风气候,夏季盛行偏南的暖湿气流,年平均气温 17.5~20.7 °C,年平均降水 1 830~1 879 mm,主要分为干湿两季。其中,湿季为 3 月至 9 月,降雨可占全年降水量的 70% 以上;干季为 10 月至次年 2 月,降雨较少。

1.2 实验方法

(1) 样品采集与检测分析

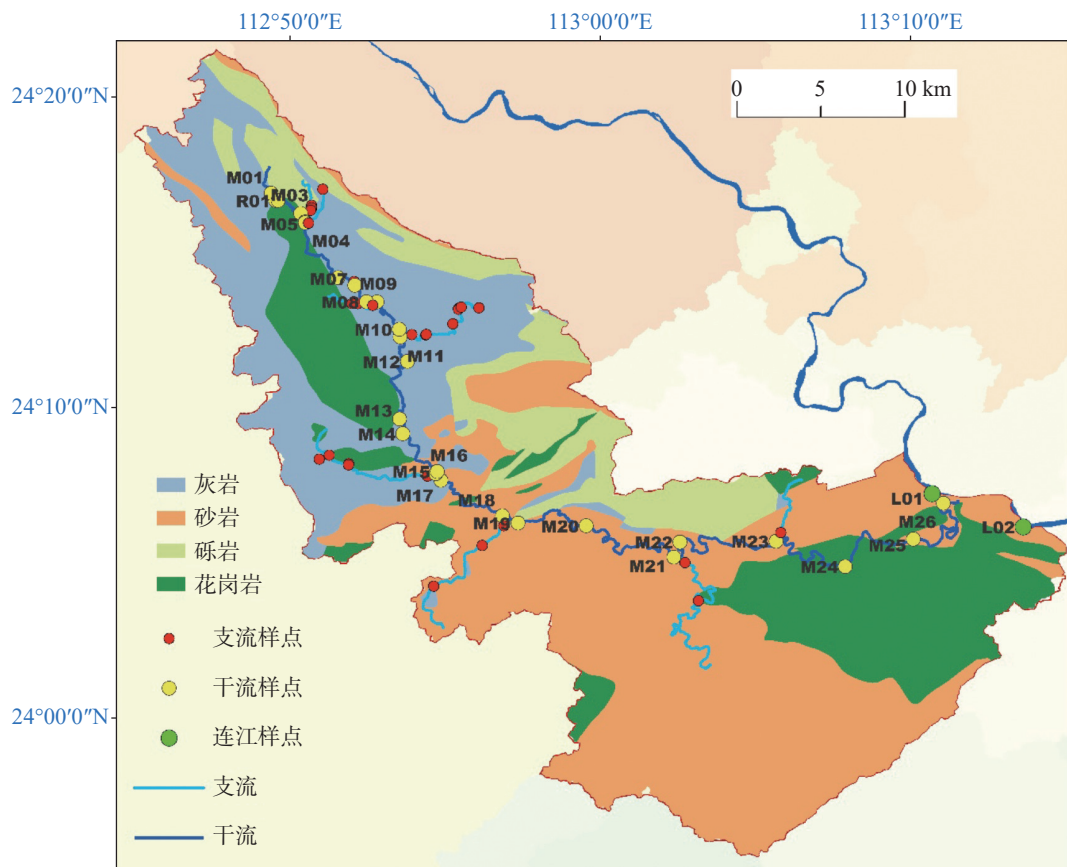


图 1 水边河流域基岩类型及其分布情况

Fig. 1 Types and distributions of bedrock in the Shuibian river basin

在 78 km 的流程范围内,沿水流方向自上而下,以约 3 km 为间隔,在水边河干流布设了 28 个干流采样点,在 9 条典型支流设置了 25 个支流采样点。为了监测水边河对连江干流水体中 Ca^{2+} 浓度的影响,分别在水边河汇入连江的上游和下游设置了控制样点。采样时间从 2016 年 1 月始 2020 年 7 月止,每年分干季(采样时间为 1 月)和湿季(采样时间为 7 月)进行系统调查和采样。5 年共采样 683 个样品,包括各点的水面宽度、水深和流速,并在野外现场测定水体的电导率、盐度、温度、pH 和溶解氧。样品的采集、运输和保存严格按照《水质采样技术指导》(HJ494-2009)的相关规定进行,采集量为 500 mL,运回实验室后,样品保存在 4 ℃ 的样品冷藏箱。现场测定采用便携式多参数水质测定仪(Multi3620 型,德国 WTW)进行水温、pH、电导率(EC)和盐度等指标的监测;室内分析测试 Ca^{2+} 等指标采用离子色谱仪(ICS-900 型,美国戴安), Ca^{2+} 的检出限为 0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2)数据来源与分析

水边河流域范围内的各种岩石类型面积及比例的统计基于中国地质调查局的全国 1 : 20 万区域水文地质图空间数据库^[4]; GDEM 数字高程模型(30 m 分辨率)数据来源于中国科学院计算机网络信息中心地理空间数据云平台 (<http://www.gscloud.cn>); 水边河流域范围是利用 ArcMap 10.5 软件的水文分析工具集(Hydrology)在 GDEM 数据基础上提取出的,详细见图 1。除了现场调查、测定数据外,还收集了水边河下游水边镇径流量、降雨量数据以及水边镇水文站五年的监测数据。水文分析与研究区概况图是通过 ArcMap 10.5 完成; 采用了 Excel 和 Origin 2018 等软件进行图表数据的分析和绘制。干、湿季钙离子的迁移通量是通过河流径流量和水样分析结果计算得出,计算公式详见公式(1)。

$$F_{\text{Ca}} = C_{\text{Ca}} \times W \times S_{\text{断}} \times 3600 \times 24 \times 365 \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中: F_{Ca} 为水体中钙离子的迁移通量($\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$); C_{Ca} 为水体的实测钙离子浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $S_{\text{断}}$ 为监测点的断面面积(m^2); W 为径流的平均流速($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$); 一年以 365d 计算。

2 结果分析

2.1 不同基岩支流水体中 Ca^{2+} 分布特征

水边河流域各类基岩汇流面积统计如表 1 所示。

表 1 水边河流域各类岩石汇流面积统计与地貌类型
Table 1 Area and landform of different types of bedrock in the Shuibian river basin

基岩类型	汇流面积/ km^2	占流域面积比/%	地形地貌
花岗岩	152	17	山地、丘陵
石灰岩	236	28	峰丛洼地和峰林平原
砾岩	101	12	山地
砂岩	368	43	山地和丘陵
合计	857	100	

由表 1 可知,研究区内砂岩面积最大,占比 43%,以片状、带状形式分布在上中下游;砾岩面积最少,占比 12%,带状分布于流域东北部的分水岭;而灰岩汇水面积占比 28%,主要以片状形式分布在上游和中游;花岗岩主要块状出露在流域的上游和下游,中游有零星分布。

通过对 2016—2020 年水边河流域不同基岩支流水体 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的比较发现,各支流水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的 5 年平均值差异明显(图 2)。其中:(1)灰岩支流水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的季节性明显,干季支流的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 略高于湿季,可能是由降雨量导致的,湿季大量的降雨可稀释水体中的 Ca^{2+} 。(2)在干季,四种基岩的小流域水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 按高低顺序为:灰岩支流 > 砂岩支流 > 花岗岩支流 > 砾岩支流,并且灰岩支流中的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 显著高于其他基岩,其 $[\text{Ca}^{2+}]$ 分别是花岗岩、砂岩和砾岩支流的 3.8 倍、4.7 倍、14.9 倍;而在湿季,水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 按高低顺序为:灰岩支流 > 花岗岩支流 > 砂岩支流 > 砾岩支流。灰岩支流水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 在干湿季都最高,说明碳酸盐岩的岩溶作用可输送大量 Ca^{2+} 进入其支流的地表水体中;花岗岩支流与砂岩支流水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的差异不大,湿季花岗岩支流水体

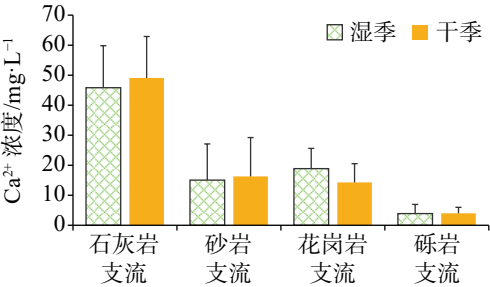


图 2 不同基岩支流 $[\text{Ca}^{2+}]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)干湿季差异

Fig. 2 Differences of $[\text{Ca}^{2+}]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in the tributaries with different types of bedrock during the dry season and the rainy season

$[\text{Ca}^{2+}]$ 略高于砂岩支流,可能与岩石的元素构成相关;而砾岩支流的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 最低,可能与其分布的面积有关。水化学特征的主要影响因素是地质背景特别是岩性,水化学主要受岩石风化和水岩相互作用控制^[5]。

2.2 干流水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的变化特征

根据 2016—2020 年观测数据(图 3),在水边河流域中,源头的石灰岩区水体 $[\text{Ca}^{2+}]$ 最高,沿干流而下,支流的汇入使得干流水体 $[\text{Ca}^{2+}]$ 有所波动,总体上呈现降低的趋势,说明不同基岩支流对干流 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的影响有所差异。石灰岩的风化(岩溶作用)导致支流中携带大量的钙元素,能有效地增加干流的钙离子总量。如 T3 支流汇入后, M06 至 M07 干流段 $[\text{Ca}^{2+}]$ 显著增加(干季增加幅度为 37%,湿季增加幅度为 18%);而随着砾岩、砂岩和花岗岩支流的汇入,干流中水体 $[\text{Ca}^{2+}]$ 总体呈下降趋势,这主要因为砾岩、砂岩和花岗岩支流的水体含 Ca^{2+} 较少,稀释了干流的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 。比如,第一条支流(T1)集水面的基岩类型主要为砾岩,在与干流汇聚处产生显著的稀释效果,导致汇合后干流水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 降低明显。除上述两种情况外,水化学差异、脱气作用、径流大小、水生生物活动、外源酸等也影响着干流水体 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的分布特征。上游(M02 至 M07 段)干流 Ca^{2+} 浓度先下降后上升的主要原因可能是不同基岩类型的水化学差异和径流大小;中游(M09 至 M20 段)干流, $[\text{Ca}^{2+}]$ 呈现较平缓的波动趋势,可能与水体中钙离子的饱和度和水生生物的活动相关,比如脱气作用和水生生物

物的光合作用。水边河在汇入连江前,水体 $[\text{Ca}^{2+}]$ 突然升高,原因可能有多种,除了岩溶水体的水动力效应的影响,还有氮肥施用和酸沉降导致的外源酸的输入等。水体中钙离子浓度的增加,意味着有新的钙源输入,有可能是上游沉积的碳酸钙的再次溶解;而水边河汇入连江后,连江干流水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 低于汇入前,可能与水体的径流量相关。

2.3 不同基岩支流对水化学的影响及干流的钙迁移通量统计

外源水不仅仅只有稀释作用,也可能增强岩溶水体的溶蚀性,产生水动力效应,提高水体的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 。表 2 对比了不同基岩支流与干流汇合前后干流水体 $[\text{Ca}^{2+}]$ 变化情况。由表 2 可知,除了灰岩支流汇入后使干流 $[\text{Ca}^{2+}]$ 增加外,其他三种基岩支流汇入干流后,干流的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 均显著小于汇入前干流的 $[\text{Ca}^{2+}]$,说明砾岩支流、花岗岩支流和砂岩支流汇入后,水边河的岩溶水体均发生了不同程度的稀释效应。另外,水边河流入连江前(M25 至 M26 段)干流中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 也有一定程度的升高,可能与径流量增大有关。因为,在流量越大的情况下,由水边河沉积的碳酸钙在 M25 至 M26 干流段被加速溶解,从而提高了水中 $[\text{Ca}^{2+}]$,产生了水动力效应,表现为 Ca^{2+} 浓度随流量的增加而升高。在上游区域,既存在岩溶流域的水动力效应,也存在外源水的稀释效应,二者大小取决于不同基岩在该流域的岩溶区域的面积大小。

以水边河流入连江前 5 km 处的水边镇水文站

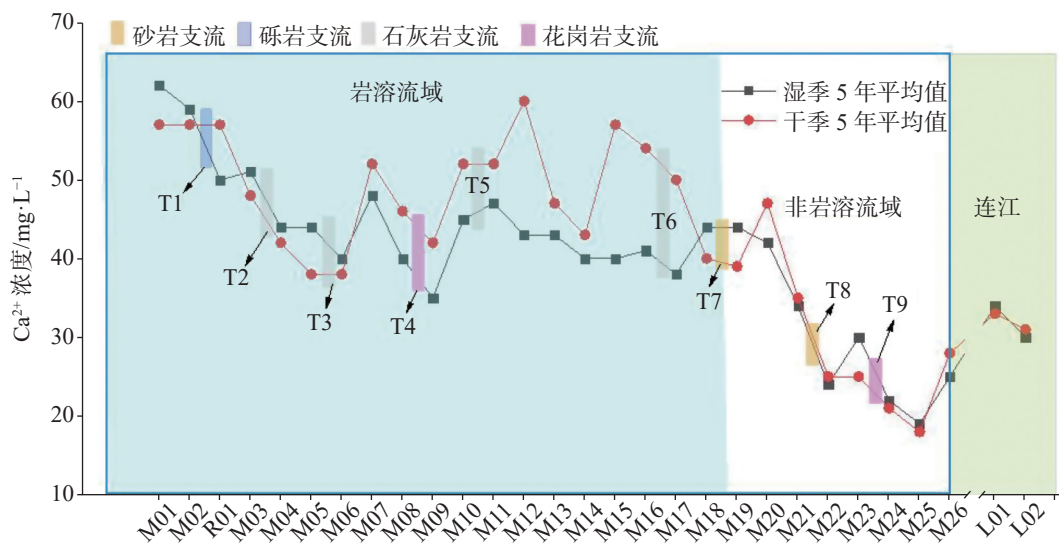


图 3 2016—2020 年水边河干流水体中 Ca^{2+} 浓度的季节性变化

Fig. 3 Variation of $[\text{Ca}^{2+}]$ in the mainstream of Shuibian river between 2016 and 2020

表 2 典型支流与干流汇合前后水体中 $[Ca^{2+}]$ 的变化 ($mg \cdot L^{-1}$)

Table 2 Changes in $[Ca^{2+}]$ ($mg \cdot L^{-1}$) before and after the convergence of the tributaries with different types of bedrock into the mainstream

季节	样点位置	灰岩支流(T3)	砾岩支流(T1)	砂岩支流(T7)	花岗岩支流(T4)	连江干流(L01-L02)
干季	干流 ^a	50.5±4.2	48.9±9.3	32.6±13.4	35.3±15.4	33.2±1.7
	支流 ^a	53.2±6.2	3.6±1.7	11.9±12.0	13.9±8.4	20.6±4.8
	干流 ^b	51.1±4.9	38.8±4.3	31.4±15.6	28.2±13.4	32.2±2.4
湿季	干流 ^a	40.6±8.9	51.7±12.2	36.0±9.4	33.3±9.5	34.4±2.9
	支流 ^a	51.4±5.0	4.64±5.0	12.3±13.4	19.5±8.8	21.0±5.7
	干流 ^b	44.4±7.8	39.1±4.6	29.2±2.9	24.1±6.7	29.6±2.9

^a: 代表采样点位于支流或干流在交汇前的上游; ^b: 代表采样点位于支流与干流交汇后的下游干流处。

^a: the sampling points located in the upstream before the convergence of tributaries into the mainstream; ^b: the sampling points located in the downstream mainstream after the convergence of tributaries into the mainstream.

表 3 水边河 2016—2020 年钙离子输送量的季节性变化

Table 3 Seasonal variations of calcium ion transport in the Shuibian river between 2016 and 2020

时间	降雨量 /mm	Ca^{2+} / $mg \cdot L^{-1}$	沙坝最大流 量/ $m^3 \cdot s^{-1}$	输送量 /万t
2016年干季	646.0	15.3	87.7	1.8
2016年湿季	1 904.5	19.3	308.3	11.0
2017年干季	238.0	22.4	36.3	1.0
2017年湿季	1 577.0	19.3	86.9	3.1
2018年干季	356.0	26.1	53.5	1.8
2018年湿季	1 407.5	18.5	80.6	2.6
2019年干季	137.0	28.0	28.6	1.0
2019年湿季	1 832.0	24.1	167.5	7.5
2020年干季	297.5	16.9	48.6	1.1
2020年湿季	1 617.5	17.3	138.5	4.4

样点(M25)为基准点,依据干湿季水边河流速、河宽、河深及水化学数据结果计算不同年份干湿季水边河

的钙离子年输送量(表 3)。从表 3 可知,按湿季降雨量看,最高的 2016 年降雨量达到 1 904.5 mm,而此间水边河湿季钙离子输送量也最大,达到 11.0 万 t; 次为 2019 年,湿季降雨量为 1 832 mm,湿季钙离子输送量为 7.5 万 t; 湿季降雨量和钙离子输送量最小的为 2018 年,二者分别为 1 407.5 mm 和 2.6 万 t。按年度计,钙离子输送量最多的 2016 年达到 12.8 万 $t \cdot 年^{-1}$, 最少的 2017 年为 4.1 万 $t \cdot 年^{-1}$, 二者相差 8.7 万 $t \cdot 年^{-1}$, 而二者的降雨量相差 735.5 mm。5 年间,湿季的降雨量与湿季钙离子输送量有一定关系。将 2016—2020 年离子输送量进行平均,在水边河下游入连江口前,一年累计输送的钙离子达到 $7.2 \times 10^4 t$, 其中,湿季平均输送量为 $5.8 \times 10^4 t$, 干季平均为 $1.4 \times 10^4 t$ 。

降雨量与湿季钙离子输送量呈现正相关关系,将年度可溶性钙离子输送量与流域降雨量进行非线性

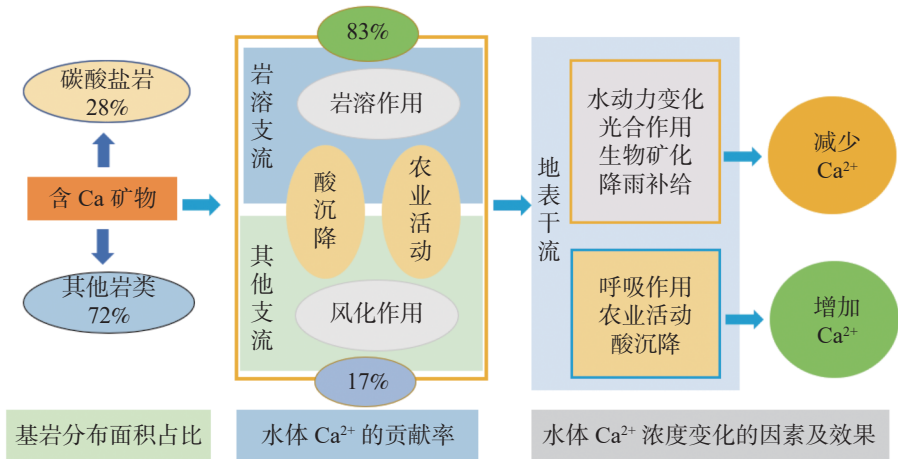


图 4 水边河流域钙迁移和沉积的概念模型

Fig. 4 Conceptual model of calcium migration and deposition in Shuibian river basin

性拟合得出回归模型如下:

$$F = -146\,210.6 + 108.48 \times P \quad (R^2 = 0.883\,6) \quad (2)$$

式中: F 为水边河流域年度可溶性钙离子输送量(t); P 为当年降雨量(mm)。

3 讨 论

在西南岩溶流域中水体水化学特征的影响因子主要有降雨(包括酸雨)、岩石风化、土地利用变化、农业活动、水动力条件和水生生物过程等^[6]。水边河流域上游的碳酸盐岩基岩对水化学特征和钙迁移有着较强的控制作用,其钙迁移和沉积的概念模型如图4所示。本文将从不同基岩支流对钙输入量的贡献和水边河干流 $[Ca^{2+}]$ 变化的影响因素等两个方面进行讨论。

3.1 不同基岩支流对钙输入量的贡献

研究区内的灰岩以巨厚-厚层状灰岩为主,夹白云质灰岩,成分主要是 $CaCO_3$ 的碳酸盐岩,而碳酸盐岩的风化会产生一个富钙的生态系统,包括大气降水的富钙性^[7]、岩溶水的富钙性^[8]、土壤的富钙性^[9]、植被的富钙性^[10]。砾岩主要是以砾岩、砂砾岩夹砂岩构成;砂岩是由浅变质的石英砂岩和砂构成,两者主要成分是硅酸盐岩,常含有少量如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等杂质;花岗岩主要有细粒、中粒和粗粒黑云母质花岗岩,钙含量相对于砂岩稍多一些。并且,碳酸盐岩风化速率是硅酸盐岩的上百倍^[11]。所以,从岩石风化速率和元素构成来看,碳酸盐岩风化的风化速率和钙含量都远高于其他岩性支流,这可能是灰岩支流水体的 $[Ca^{2+}]$ 均显著高于砂岩、花岗岩和砾岩支流的原因。

而灰岩支流对水化学离子演化的主控因素为碳酸盐岩风化产生的水-岩作用^[12],其导致岩溶地下水中 Ca^{2+} 大量进入地表干流。比如,研究区支流 T5(克岩村)和 T6(石角村)是水边河流域上游典型的灰岩支流(图3),因有岩溶地下水的输入,其对干流水体 $[Ca^{2+}]$ 的增加明显。在干季, T5 支流 $[Ca^{2+}]$ 的平均值是 $50.1\,mg \cdot L^{-1}$, 流量占比为 38.5%, 汇入后使干流水体的 $[Ca^{2+}]$ 增加了 6.4%; T6(石角村)支流水体 $[Ca^{2+}]$ 是 $56.4\,mg \cdot L^{-1}$, 流量占比为 15.1%, 汇入后使水边河中 $[Ca^{2+}]$ 增加了 5.5%。故水边河流域面积占比 28% 的碳酸盐岩支流能贡献总体 83% 的钙输入量。

3.2 水边河干流 $[Ca^{2+}]$ 变化的影响因素

(1)水动力条件及生物过程的影响。水流在流动过程中,水体的物理变化引起的湍流和曝气过程,增加了空气-水界面和水体的 pH 值,会导致水中碳酸钙沉淀,从而减少水体的 $[Ca^{2+}]$ ^[13]。另外,岩溶水体中 $[Ca^{2+}]$ 在水生生物的影响下呈现显著的昼夜动态变化规律^[14]。在白天,水生植物的光合作用将 DIC 转化成有机碳,并伴随着 $CaCO_3$ 沉积;而夜晚,水生生物的光合作用停止,其呼吸作用又会溶解沉积的 $CaCO_3$ 。并且, Ca^{2+} 是水生植物生长必需的矿质元素,高浓度的 Ca^{2+} 在水环境能促进水生植物生物量的增加,而高浓度 HCO_3^- 能促进水生植物分根和分枝的生长^[15]。所以,在水生生物(光合与呼吸作用)、化学过程(碳酸盐平衡和钙沉降)控制下, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量是动态变化的^[16]。

(2)外源水的影响。非岩溶区的外源水流入岩溶流域后,会产生两种不同的交互作用。一方面,外源水汇入后产生稀释效应,使得干流中 $[Ca^{2+}]$ 会随流量的增加而降低;另一方面,外源水会增强水体的溶蚀能力,使水体中碳酸盐饱和指数逐渐增加, $[Ca^{2+}]$ 会随流量的增加而升高,产生水动力效应^[17]。两种效应取决于流量的大小,在系统 CO_2 分压相同条件下,流量愈大,稀释效应表现愈显著,流量较小时,则表现出水动力效应明显, CO_2 分压愈高,水中钙浓度 $[Ca^{2+}]$ 愈大^[18]。而水动力效应可有效提高流域的岩溶碳汇强度^[19]。比如,来自砂岩地区硅酸盐岩的地表水可使白云岩地区碳酸盐岩溶蚀的碳汇量增加 15.1%^[20]。外源水对灰岩的侵蚀速率是白云岩的侵蚀速率的 5 倍^[21]。

(3)外源酸的影响。除了水体的物理化学和生物过程的影响外,外源酸输入也可导致水体中可溶性钙浓度升高。地表干流通过水循环导致其水化学常常受到农业活动和酸沉降的影响^[22]。因为,农业施肥和酸沉降导致地下水中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量增加^[23],并且, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在微生物的作用下会形成酸化环境,可导致水体中已经沉淀的碳酸钙再度溶解^[24]。另外,研究区处于粤北酸雨区的中心地带^[25],酸沉降造成的外源酸输入也是导致河水中 $[Ca^{2+}]$ 增大的一个原因。2016—2020 年的野外监测中,干流样点 M26 处水体钙离子浓度有所升高(图3),可能与人类活动有关。本研究中,按照 M26 处样点的钙

离子浓度来计算水边河流域输出的可溶性钙通量的话,那么年度的输出量可增加到9.2万t,增幅达27.7%。由此可见,除了水体中可溶性 Ca^{2+} ,已沉积的碳酸钙的迁移也可能是流域钙输出的一个重要环节,需引起关注。

4 结 论

(1)基岩的分布制约着水边河流域水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的变化。碳酸盐岩支流在流域土地面积占比28%,而其对流域水体中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的贡献率达到83%,说明岩溶流域中碳酸盐岩的风化的制约钙元素的迁移过程。研究区中碳酸盐岩支流中水体的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 分别是花岗岩、砂岩和砾岩支流的3.8倍、4.7倍、14.9倍,说明富含钙离子的岩溶水可能是水边河水体中Ca元素主要来源。因此,岩溶水文地质调查对流域水化学特征变化的研究具有重要意义。

(2)岩溶流域的钙元素迁移过程可能存在多种途径,除了容易监测的溶解性 Ca^{2+} 外,可能还有较为隐秘的水生生物钙迁移过程和沉积态钙的迁移过程。建议对水体钙离子变化监测时,除了水体中可溶性 Ca^{2+} ,沉积形式的钙迁移过程也需引起关注。

参考文献

- [1] 陈率,钟君,李彩,王万发,徐森,颜泽龙,李思亮.西南不同岩性混合小流域化学风化特征[J].*生态学杂志*,2020,39(4):1288-1299.
CHEN Shuai, ZHONG Jun, LI Cai, WANG Wanfa, XU Sen, YAN Zelong, LI Siliang. The chemical weathering characteristics of different lithologic mixed small watersheds in Southwest China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, 39(4): 1288-1299.
- [2] Jiang Liguang, Yao Zhijun, Liu Zhaoifei, Wang Rui, Wu Shanshan. Hydrochemistry and its controlling factors of rivers in the source region of the Yangtze River on the Tibetan plateau[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 155: 76-83.
- [3] 杨慧,陈家瑞,梁建宏,曹建华.桂林丫吉岩溶区土壤有机碳和pH值与钙形态分布的关系初探[J].*地质论坛*,2017,63(4):1117-1126.
YANG Hui, CHEN Jiarui, LIANG Jianhong, CAO Jianhua. Preliminary study on the relationship between soil organic carbon and pH value and calcium species in Yaji karst region, Guilin[J]. *Geological review*, 2017, 63(4): 1117-1126.
- [4] 母海东,陈辉,张志飞,张斌.全国1:200 000区域水文地质图空间数据库[J].*中国地质*,2021,48(Suppl.2):124-138.
MU Haidong, CHEN Hui, ZHANG Zhifei, ZHANG Bin. National 1:200,000 regional hydrogeological map spatial database[J]. *Geology in China*, 2021, 48(Suppl.2): 124-138.
- [5] Xiao Shizhen, Zeng Cheng, Lan Jiacheng, Di Yongning, He Jianghu, Xiao Hua, Huang Jialu. Hydrochemical characteristics and controlling factors of typical dolomite karst basin in humid subtropical zone[J]. *Geofluids*, 2021, 2021: 1-14.
- [6] 黄芬,张春来,杨慧,曹建华,李为,周运超.中国岩溶碳汇过程与效应研究成果及展望[J].*中国地质调查*,2014,1(3):57-66.
HUANG Fen, ZHANG Chunlai, YANG Hui, CAO Jianhua, LI Wei, ZHOU Yunchao. Achievements and prospects in the study of karst carbon sink processes and effects in China[J]. *Geological Survey of China*, 2014, 1(3): 57-66.
- [7] 张红波,于爽,何师意,刘齐,李幼玲.桂林岩溶区大气降水的化学特征分析[J].*中国岩溶*,2012,31(3):289-295.
ZHANG Hongbo, YU Shi, HE Shiyi, LIU Qi, LI Youling. Analysis on the chemical characteristics of the atmospheric precipitation in Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2012, 31(3): 289-295.
- [8] 曹建华,蒋忠诚,袁道先,夏日元,章程.岩溶动力系统与全球变化研究进展[J].*中国地质*,2017,45(5):874-900.
CAO Jianhua, JIANG Zhongcheng, YUAN Daoxian, XIA Riyuan, ZHANG Cheng. The progress in the study of the karst dynamic system and global changes in the past 30 years[J]. *Geology in China*, 2017, 45(5): 874-900.
- [9] 曹建华,周莉,杨慧,卢茜,康志强.桂林毛村岩溶区与碎屑岩区林下土壤碳迁移对比及岩溶碳汇效应研究[J].*第四纪研究*,2011,31(3):431-437.
CAO Jianhua, ZHOU Li, YANG Hui, LU Qian, KANG Zhiqiang. Comparison of carbon transfer between forest soils in karst and clastic areas and the karst carbon sink effect in Mao-cun village of Guilin[J]. *Quaternary Sciences*, 2011, 31(3): 431-437.
- [10] 曹建华,袁道先,杨慧,黄芬,朱同彬,梁建宏,周孟夏,罗劭侃,吴夏.岩溶生态系统中的植物[J].*中国岩溶*,2022,41(3):365-377.
CAO Jianhua, YUAN Daoxian, YANG Hui, HUANG Fen, ZHU Tongbin, LIANG Jianhong, ZHOU Mengxia, LUO Qukan, WU Xia. Karst ecosystem and its plants[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(3): 365-377.
- [11] 蒲俊兵,蒋忠诚,袁道先,章程.岩石风化碳汇研究进展:基于IPCC第五次气候变化评估报告的分析[J].*地球科学进展*,2015,30(10):1081-1090.
PU Junbing, JIANG Zhongcheng, YUAN Daoxian, ZHANG Cheng. Some opinions on rock-weathering-related carbon sinks from the IPCC fifth assessment report[J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(10): 1081-1090.
- [12] 张世殊,冉从彦,许模,郭建平.开茂水库岩溶地下水水文地球化学特征研究[J].*地下水*,2020,42(5):17-20.
ZHANG Shishu, RAN Congyan, XU Mo, GUO Jianping. Hydrochemical characteristics of karst water in Kaimao reservoir[J]. *Ground Water*, 2020, 42(5): 17-20.
- [13] Bibiano Luvina, Garfias Jaime, Acebo Hilario Jesus Llanos. Groundwater hydrochemistry and natural softening processes in karstic systems[J]. *Tecnologia y Ciencias del Agua*, 2015, 6(3):

- 57-78.
- [14] 章程, 肖琼. 桂林漓江水体溶解无机碳迁移与水生光合碳固定研究[J]. 中国岩溶, 2021, 40(4): 555-564.
ZHANG Cheng, XIAO Qiong. Study on dissolved inorganic carbon migration and aquatic photosynthesis sequestration in Lijiang river, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(4): 555-564.
- [15] 王培, 曹建华, 邵景力. 典型水生植物对岩溶水生生态系统无机碳稳定性影响研究[J]. 地球学报, 2017, 38(Suppl.1): 51-54.
WANG Pei, CAO Jianhua, SHAO Jingli. Effects of typical aquatic plants on the stability of inorganic carbon in karst aquatic ecosystem[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2017, 38(Suppl.1): 51-54.
- [16] Nimick David A, Gammons Christopher H, Parker Steve R. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review[J]. *Chemical Geology*, 2011, 283(1-2): 3-17.
- [17] 黄芬, 唐伟, 汪进良, 曹建华, 殷建军. 外源水对岩溶碳汇的影响: 以桂林毛村地下河为例[J]. 中国岩溶, 2011, 30(4): 417-421.
HUANG Fen, TANG Wei, WANG Jinliang, CAO Jianhua, YIN Jianjun. The influence of allogenic water on karst carbon sink: A case study in the Maocun subterranean river in Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(4): 417-421.
- [18] 吕琳, 李伟, 刘元晴, 宋绵, 邓启军, 郑一迪. 太行山北段金龙洞岩溶泉水化学及同位素动态特征[J]. 中国岩溶, 2023, 42(1): 149-160, 181.
LYU Lin, LI Wei, LIU Yuanqing, SONG Mian, DENG Qijun, ZHENG Yidi. Dynamic analysis of hydrochemistry and isotope of the karst spring of Jinlong cave in the northern section of Taihang mountains[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(1): 149-160, 181.
- [19] 蒋忠诚, 袁道先, 曹建华, 覃小群, 何师意, 章程. 中国岩溶碳汇潜力研究[J]. 地球学报, 2012, 33(2): 129-134.
JIANG Zhongcheng, YUAN Daoxian, CAO Jianhua, QIN Xiaogun, HE Shiyi, ZHANG Cheng. A Study of carbon sink capacity of karst processes in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, 33(2): 129-134.
- [20] 黄芬, 吴夏, 杨慧, 张春来, 曹建华. 桂林毛村地下河流域岩溶关键带碳循环研究[J]. 广西科学, 2018, 25(5): 515-523.
HUANG Fen, WU Xia, YANG Hui, ZHANG Chunlai, CAO Jianhua. Study on carbon cycle of karst critical zone of Maocun subterranean river basin of Guilin[J]. *Guangxi Sciences*, 2018, 25(5): 515-523.
- [21] 刘再华. 外源水对灰岩和白云岩的侵蚀速率野外试验研究: 以桂林尧山为例[J]. 中国岩溶, 2000, 19(1): 1-6.
LIU Zaihua. Field experimental research on the corrosion kinetics of limestone and dolomite in allogenic water: Case from Yaoshan mountain, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2000, 19(1): 1-6.
- [22] 周彬, 罗朝晖, 周宏, 刘建. 香溪河岩溶流域水文地球化学特征分析[J]. 安全与环境工程, 2016, 23(5): 7-12, 42.
ZHOU Bin, LUO Zhaohui, ZHOU Hong, LIU Jian. Analysis of hydrogeochemical characteristics of karst basin in Xiangxi river[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2016, 23(5): 7-12, 42.
- [23] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 唐业旗, 李鹏岳. 毕节市北部岩溶地下水水文地球化学特征[J]. 水文地质工程地质, 2016, 43(1): 12-21.
YUAN Jianfei, DENG Guoshi, XU Fen, TANG Yeqi, LI Pengyue. Hydrogeochemical characteristics of karst groundwater in the northern part of the city of Bijie[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2016, 43(1): 12-21.
- [24] 杜文越, 王琪, 蒲俊兵, 于爽. 漓江流域丰水期外源酸对岩溶化学风化碳汇的影响[J]. 地球学报, 2022, 43(4): 449-460.
DU Wenyue, WANG Qi, PU Junbing, YU Shi. Effect of exogenous acids on the karst chemical weathering and carbon sink in Lijiang river during the wet season[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 43(4): 449-460.
- [25] 吴雨珩, 曾发明, 魏兴琥, 刘淑娟, 黄金国. 粤北岩溶区土壤酸化的空间分异特征研究[J]. 中国岩溶, 2022, 41(5): 784-795.
WU Yuheng, ZENG Faming, WEI Xinghu, LIU Shujuan, HUANG Jinguo. Spatial variation of soil acidification in the karst area of northern Guangdong: A case in peak cluster depression and karst trough valley landforms[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(5): 784-795.

Restriction of bedrock to calcium ion migration in the Shuibian river basin of northern Guangdong Province

TU Xu¹, WEI Xinghu¹, ZENG Faming^{2,3}

(1. School of Food Science and Engineering, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China; 3. Foshan Ecological Carbon Sequestration Engineering Research Center, Foshan, Guangdong 528000, China)

Abstract As a highly researched topic in hydrochemistry, rock weathering is a key factor in controlling the hydrochemical characteristics in a watershed. In karst watersheds, the weathering of carbonate rocks has a significant impact, leading to high levels of Ca^{2+} and Mg^{2+} cations, as well as HCO_3^- anions in water. In small non-karst watersheds, the dominant cations are Na^+ or K^+ , with lower levels of Ca^{2+} , and the main anions are Cl^- , NO_3^- , and

others. Calcium is a vital element that plays a crucial role in the structure and functioning of karst ecosystems. Therefore, understanding the differences in Ca^{2+} concentrations and the interactions between external water and karst water is essential for accurately assessing the hydrochemical impact of bedrock on karst watersheds. The Shuibian river is a typical karst river located in the northern part of Guangdong Province, China. It spans a distance of 78 kilometers with an average gradient of 1.8‰. Its geographical coordinates are $\text{E}112^{\circ} 42' 13.511''$ – $\text{E}113^{\circ} 15' 3.730''$, and $\text{N}24^{\circ} 21' 28.22''$ – $\text{N}23^{\circ} 55' 34.61''$. The total area of its basin is approximately 857 square kilometers. The region where the river is situated falls under a subtropical monsoon climate, characterized by hot and humid summers. The prevailing warm and moist airflow comes from the south in summer. The average annual temperature ranges from 17.5°C to 20.7°C , and the average annual precipitation is between 1,830–1,879 mm. The climate exhibits distinct wet and dry seasons. The wet season lasts from March to September, accounting for over 70% of the annual rainfall, while the dry season occurs from October to February, with less precipitation. The research area is predominantly composed of four different types of bedrock: sandstone, carbonate rock, granite, and conglomerate. To explore the impact of weathering processes of these various bedrock types on the chemical composition of surface water in karst regions, this study focuses on a representative karst watershed called the Shuibian river in northern Guangdong Province. The main objective of this study is to investigate the changes in calcium concentration ($[\text{Ca}^{2+}]$) in the water body and understand the mechanisms of calcium migration within the watershed. To achieve this, a total of 28 sampling points were strategically placed along the main stream of the Shuibian river, with an additional 25 sampling points along 9 significant tributaries. These sampling points were spaced at an interval of approximately 3 kilometers covering a distance of 78 kilometers downstream from the upper reaches. Sampling had been conducted over a period of five years, from January 2016 to July 2020, encompassing both the dry season (January) and the wet season (July) each year. A total of 683 water samples were collected during these time periods. In addition to measuring water width, depth, and flow velocity at each sampling point, on-site measurements of conductivity, salinity, temperature, pH, and dissolved oxygen were also performed. By analyzing the data collected through this comprehensive five-year study, the aim is to determine the contribution of weathering processes of different rock types to the transport of calcium in the main stream water, as well as to understand the underlying mechanisms of calcium migration in the karst watershed.

The results indicate as follows: (1) There are significant differences in the $[\text{Ca}^{2+}]$ levels of the tributaries with different types of bedrock, especially during the dry season. The $[\text{Ca}^{2+}]$ levels in the tributaries with carbonate rock are 3.8 times higher than those in tributaries with granite, 4.7 times higher than those in tributaries with sandstone, and 14.9 times higher than those in tributaries with conglomerate rock. (2) After the convergence of tributaries with different types of bedrock into the main stream, there is a delayed hydrochemical change that exhibits seasonal variations. Specifically, when the tributaries with carbonate rock converge, the $[\text{Ca}^{2+}]$ levels in the main stream water increase with a delay, while other tributaries dilute the $[\text{Ca}^{2+}]$ levels, resulting in a more pronounced dilution effect during the wet season compared to that during the dry season. (3) Through statistical analysis, it is found that the tributaries with carbonate rock account for 28% of the watershed land area, but they contribute 83% to the $[\text{Ca}^{2+}]$ levels in the watershed water. This indicates that the weathering of carbonate rock in karst watersheds plays a significant role in constraining the migration of calcium elements. (4) From 2016 to 2020, the average calcium flux transported by the Shuibian river to the Lianjiang river was $7.2 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$. The average transport during the wet season was $5.8 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, while during the dry season, it was $1.4 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$. However, it is important to note that the increase in soluble Ca^{2+} concentration caused by the dissolution of deposited CaCO_3 in the water is approximately 30% of the total output. Therefore, the calcium migration process in the watershed water, which is transported in the form of CaCO_3 , also requires special attention.

Key words karst watershed, calcium migration flux, bedrock type, calcium ion concentration, allogenic water

(编辑 杨杨)