

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.2019.04.09

湘西峒河流域水化学特征及无机碳通量计算

霍俊伊^{1,2}, 于 爽², 张清华^{1,2}, 李 亮¹

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 为了掌握亚热带季风气候岩溶地区流域水化学变化特征及量化流域内岩石化学风化过程对吸收大气 CO₂ 的贡献, 文章选取湘西峒河流域作为研究对象, 于 2016 年 7—8 月对研究区干流和 7 个子流域进行了水样采集与分析。结果表明: 河水 pH 平均值为 8.31, 总体呈偏碱性。EC 与 TDS 的变化范围较大, 这主要与流域内岩性的分布有关。水中离子以 Ca²⁺、HCO₃⁻ 为主, 水化学类型为 HCO₃—Ca 型, 岩性控制水化学的组成。HCO₃⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 主要来源于碳酸盐岩的风化, 其余离子来源多受人为活动影响。峒河流域干流的主要离子中, HCO₃⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度从上游至下游总体下降, 反映了河流从碳酸盐岩区流向碎屑岩为主地层的过。NO₃⁻、K⁺、Na⁺、F⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 呈增长趋势, 说明峒河受人为污染影响较大, 反映出人为活动的密集程度。通过子流域的划分可知流域上游主要受灰岩以及白云岩控制, 中游以灰岩控制为主, 下游受砂岩、泥岩及碎屑岩控制为主。收集流域最终出口吉首观测站一个水文年的数据并运用水化学—径流法估算出峒河流域无机碳通量为 60 477.33 tCO₂/a, 碳汇强度为 71.15 tCO₂/(km²·a)。

关键词: 峒河流域; 水化学; 无机碳通量; 碳汇; 碳酸盐岩风化; 岩溶地区

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2019)04-0064-09

Hydrochemical characteristics and estimation of the dissolved inorganic carbon flux in the Donghe River Basin of western Hunan

HUO Junyi^{1,2}, YU Shi², ZHANG Qinghua^{1,2}, LI Liang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources/ Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: In order to examine the hydrochemical characteristics and quantify the contribution of petrochemical weathering processes to the absorption of atmospheric CO₂, this paper selects the Donghe River Basin in western Hunan as the study area, and 32 water samples from July, 2016 to August, 2016 were collected and analyzed. The results show that the river water has the pH value of 8.31 and is slightly alkaline. The variation ranges of EC and TDS are large, which are mainly related to the distribution of lithology in the basin. The ions in water are dominated by Ca²⁺ and HCO₃⁻ and the hydrochemical type is HCO₃—Ca type. The hydrochemical compositions of the water samples are affected by lithology. HCO₃⁻, Ca²⁺ and Mg²⁺ are mainly derived from the weathering of carbonate rocks, and sources of the other ions are affected by human activities. In the main ions of the water in the Donghe River Basin, HCO₃⁻, Ca²⁺ and Mg²⁺ show a decreasing trend from upstream to downstream, reflecting that rivers flow from carbonate rocks to clastic rocks. The growth trend of NO₃⁻, K⁺,

收稿日期: 2018-05-10; 修订日期: 2018-07-14

基金项目: 广西自然科学基金项目(2016GXNSFBA380174; 2017GXNSFFA198006); 国家自然科学基金项目(41402324; 41402238); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160305; DD20160324); 中国地质科学院基本科研业务费(2016001)

第一作者: 霍俊伊(1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地质。E-mail: huojunyi1994@163.com

通讯作者: 李亮(1983-), 男, 讲师, 主要从事于水文学及水资源的研究。E-mail: liliangjiaxiang@163.com

Na^+ , F^- , Cl^- and SO_4^{2-} shows that the influence of artificial pollution on the Donghe River is significant and can reflect the intensity of human activities. It is found from the subbasin investigation that hydrochemistry of the upper reaches of the basin is mainly controlled by limestone and dolomite, the middle reaches, by limestone, and the lower reaches, by sandstone, mudstone and other clastic rocks. The observed data of a hydrological year at the Jishou observation station was collected and the hydrochemical-runoff method is used to estimate the amount of inorganic carbon flux in the Donghe River Basin as $60477.33 \text{ tCO}_2/\text{a}$ and the carbon sink intensity as $71.15 \text{ tCO}_2/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$.

Keywords: Donghe River Basin; hydrochemistry; carbon sink; weathering of carbonate rocks; karst area

CO_2 是重要的温室气体,其浓度的增加是全球气候变暖的关键因素之一。工业革命以来大气 CO_2 含量迅速从 280 ppmv 增长到 2005 年的 379 ppmv^[1], 2016 年已经达到 400 ppmv 之上^[2]。但是,截至目前全球碳收支并不平衡,存在较大的“剩余陆地碳汇”,在 AR5 报告中这一数值仍达 2.5 Pg C/a ^[3]。地质作用碳汇效应常被忽视可能是大气 CO_2 收支不平衡的重要原因之一。研究表明,碳酸盐岩积极参与全球碳循环^[4]。河流在水循环和地球化学的循环中起着重要作用,能够反映出岩石的化学风化与机械剥蚀作用的强弱以及承载流域岩石风化所消耗的 CO_2 量等信息^[5]。因此,利用河流化学参数对流域内岩石风化所产生碳汇量进行估算对当前全球气候变化研究十分重要^[6-7]。

峒河流域地处中国西南,属亚热带季风性湿润气候,岩性以碳酸盐岩为主,为亚热带岩溶流域,是较为理想的岩溶研究区域。因此,近年来陆续开始有学者对峒河流域进行研究,何师意等^[8]从水资源评价方面对峒河流域大龙洞地下河进行研究;邓平等^[9]利用地下水示踪实验查明了大龙洞地下河与各泉水点的连通关系;王文娟^[10]分别利用水化学径流法和野外溶蚀实验法计算出大龙洞地下河流域碳汇通量分别 $83.33 \times 10^2 \text{ tCO}_2/\text{a}$ 和 $42.63 \times 10^2 \text{ tCO}_2/\text{a}$,前者是后者的 1.95 倍;郭芳等^[11]对峒河流域岩溶地下水水化学特征进行了分析。

河流作为地球化学信息的重要载体能体现出区域的各种特征。到目前为止,学者们对峒河地下水研究较多,但是对峒河地表水系的研究较少,为了完善对该类型流域特征的认识和查明该类型流域碳汇强度,有必要对研究区进行深入探究,从而进一步推广到对大尺度流域的认知。本文通过对峒河流域地表河河水的研究,从水化学入手,着手分析其水化学离子的组成及特征,探究水中离子的来源及影响因素;并且计算流域无机碳通量,对量化流域内岩溶发育过程对大气 CO_2

吸收的贡献有着重要意义,也为岩溶地区碳汇的计算提供一定依据。

1 研究区概况

研究区位于湖南省吉首市境内(图1),峒河流域发源于凤凰县腊尔山,河流全长 68.3 km,流域出口断面(吉首)控制面积约 850 km^2 。流域属于亚热带山区季风湿润气候,四季分明。多年平均降雨量 1 350 mm,多年平均气温 15°C ,最低气温 -5.5°C ,最高气温 40.5°C ^[12]。

峒河流域可划分为冬尾河流域、两叉河流域、小龙洞河流域、小龙洞地下河流域、新寨河流域、恰比河流域和龙舞河流域 7 个子流域。流域内的地下水类型有:松散岩类孔隙水、基岩裂隙水、碳酸盐岩裂隙溶隙水以及碳酸盐裂隙溶洞水等。峒河流域出露的地层从前震旦系至奥陶系均有分布。震旦系有南沱组(Z_1n)、陡山沱组(Z_2d)、留茶坡组(Z_2l);寒武系有木昌组(C_1m)、杷榔组(C_1p)、清虚洞组(C_1q)、鳌溪组(C_2a)、花桥组(C_2h)、车夫组(C_3c)、比条组(C_3b)、追屯组(C_3z)、沈家湾组(C_3sh);奥陶系有盘家咀组(O_1p)、马刀垭组(O_1m)、桃花石组(O_1t)。岩性主要有砂岩、页岩、白云岩、石灰岩和泥质灰岩,其中碳酸盐岩约占整个流域面积的 75%^[11]。该地区是典型的岩溶地貌,在溶蚀作用下,形成众多的溶沟、溶槽、落水洞、竖井、漏斗、地下河、溶洞等岩溶地貌形态。流域内碳酸盐岩地区地下水的出露形式主要以表层岩溶带泉数量最多,此外还有饱水带泉以及地下河、洞穴滴水等。流域内多发育有溶丘洼地以及峰丛洼地等岩溶地貌。土地利用类型多以水田、耕地和水塘为主,山坡山顶地带为林地、旱地、草地、菜地和裸岩石砾等土地利用类型。

2 样品采集与分析

2016 年 7—8 月对峒河整个流域进行集中采样,

共采集地表水样品 32 组,采样点见图 1。使用法国 PONSEL 便携式水质多参数分析仪,现场测定采样点河水的 pH、水温(T)、电导率(EC)和溶解氧(DO)等参数,EC 是由温度自动补偿至 25 °C 的值,pH、T、EC、DO 精度分别达到 0.01、0.01 °C、1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 0.01 mg/L。使用德国 Merck 公司碱度计和钙离子试剂盒现场测定 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 浓度,精度分别为 0.1 mmol/L 和 0.1 mg/L,每个样品重复滴定 2~3 次,平均误差小于 5%。用聚乙烯瓶采集水样,为避免采样过程中发生污染,采集前用样品刷洗瓶子 3 遍,然后装取水样,不留气泡。将采集的水样带回实验室先用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,然后用处理过的聚乙烯瓶分装,样品测试前放置于 4 °C 的冰箱中冷藏保存。阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})用戴安 ICS1500 离子色谱仪分析,测试精度为 0.01 mg/L;阴离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 和 Cl^-)用万通 MIC 离子色谱仪分析,测试精度为 0.01 mg/L, SiO_2 采用硅钼黄分光光度法测定,测试精度为 0.1 mg/L。样品测试在中国地质科学院岩溶地质研究所实验室进行。

3 结果

峒河流域地表水的水化学参数以及主要的离子含量数据组成见表 1,水体的 pH 值为 7.75~8.70,平均值为 8.31,总体呈微碱性,其中最低点位于小龙泉电站,最高点位于大龙洞电站门口。总体 pH 偏高的原

因可能是人为因素的影响,如污染物的排放和农业灌溉的淋滤带入水体中。

峒河流域地表水 TDS 为 119.00~211.40 mg/L,平均值为 171.70 mg/L。此次调查的 EC 与 TDS 较高,主要与地层岩性有关。除此之外还可能与调查季节有关,7—8 月是流域丰水期,降雨比较频繁,雨水冲刷周边的农田,使泥土或农民施用的化肥等物质流入河流,增加河流的溶解性物质,进而导致河水的 EC 和 TDS 偏高。此外,EC 与 TDS 的变化范围较大,这主要与流域内岩性的分布有关。以 TDS 为例,TDS 最大值出现在小龙洞电站,该地区的主要岩性为较纯的碳酸盐岩,所以导致河流的 TDS 相较于其他地方高。岩性为砂岩、页岩以及碎屑岩为主的区域,其 TDS 值逐渐变小。

Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的最大值出现在小龙洞河流域的源头,这是因为该水点受小龙洞地下河的直接补给作为地表河的源头, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 主要受水-岩反应过程控制。 SiO_2 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 F^- 最大值均出现在已略河下游振武营村南西 300 m 处。

河水中总阳离子($\text{TZ}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$)当量浓度的平均值为 3.29 meq/L,远高于一般河水。这是因为地表径流主要流经碳酸盐岩地区或者受碳酸盐岩地区水源的补给,碳酸盐岩经过风化作用后,离子随水流带入地表水中。总阴离子($\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{F}^-$)当量浓度平均值为

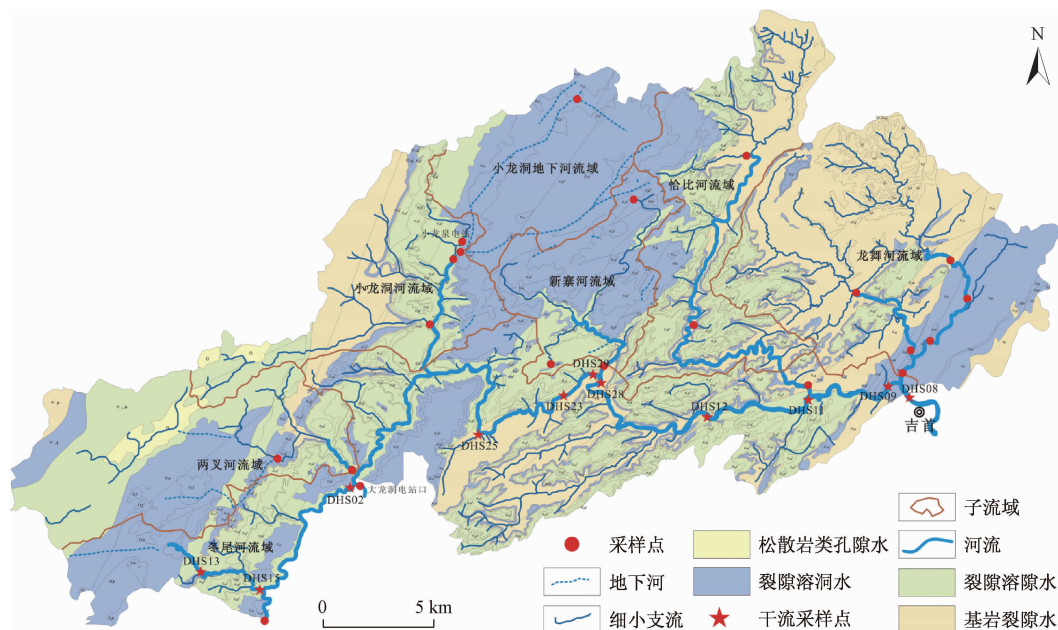


图 1 峒河流域采样点分布图

Fig. 1 Location of the sampling points in the Donghe River basin

3.24 meq/L。河水中的无机电荷平衡 NICB $[(\text{NICB} = \text{TZ}^+ - \text{TZ}^-)/\text{TZ}^+]$ 的平均值为 1.33%,说明水中阴阳离子电荷基本平衡,所测数据较为准确。

表 1 峒河流域水化学含量

Table 1 Hydrochemical indicators of waters from the Donghe River Basin			
项目	最大值	最小值	平均值
SiO ₂ /(mg·L ⁻¹)	10.79	1.17	5.61
K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	2.07	0.06	1.26
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	3.78	0.50	1.48
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	70.57	27.66	46.38
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	19.64	3.04	10.47
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	3.25	1.70	2.26
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	37.06	8.85	14.56
HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	225.02	77.35	170.97
NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	6.53	0.05	4.13
F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	0.11	0.04	0.07
TDS/(mg·L ⁻¹)	211.40	119.00	171.70
EC/(μS·cm ⁻¹)	359.20	199.40	302.46
pH	8.70	7.75	8.31

4 讨论

4.1 岩石风化对流域水化学的控制

阳离子和阴离子的三角图可以反映河水的化学组成。从图 2 可以看出,阳离子三角图中大多数点靠近 Ca²⁺ 端元;阴离子与 SiO₂ 的三角图中点大多靠近 HCO₃⁻ 轴且接近 HCO₃⁻ 端元,说明该流域硅酸盐对水中离子的贡献较小。通过计算河流主要阳离子的质量浓度由大到小依次为:Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺,其平均质量浓度分别为 46.38、10.47、1.48、1.26 mg/L;主要阴离子的质量浓度由大到小依次为:HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻,其平均质量浓度分别为 170.97、14.56、4.13、2.26、0.07 mg/L(表 1)。阳离子中以 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 为主,平均分别占阳离子总当量的 70.60% 和 26.16%,其余为 K⁺、Na⁺,二者共占 3.24%;阴离子以 HCO₃⁻ 为主,占阴离子总当量的 85.53%,SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻ 分别占 10.23%、2.11%、2.01% 和 0.12%。由此可以判断峒河流域地表水水化学类型为 HCO₃—Ca 型。说明该地区水化学特征主要受碳酸盐岩溶解的影响,岩溶地质背景控制了峒河流域的水化学组成。

Gibbs 图能有效地反应水中离子组分的影响因素。研究区中 Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺) 的比值为 0.009 ~ 0.097,平均值为 0.035;Cl⁻/(Cl⁻ + HCO₃⁻) 的比值为 0.009 ~ 0.024,平均值为 0.014;TDS 为 119.00 ~ 211.40 mg/L,平均值为 171.70 mg/L。在峒河流域河

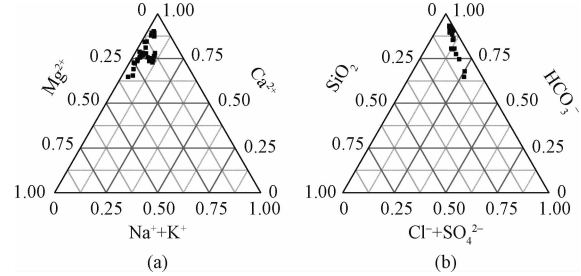


图 2 峒河流域河水中阴阳离子三角图

Fig. 2 Triangle diagrams showing cation and anion composition in the water samples from the Donghe River Basin

水 Gibbs 图(图 3)中,流域所有样品均落在 Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺) 比值或 Cl⁻/(Cl⁻ + HCO₃⁻) 比值小于 0.5 的范围内,说明河水中离子主要来自岩石的风化作用。

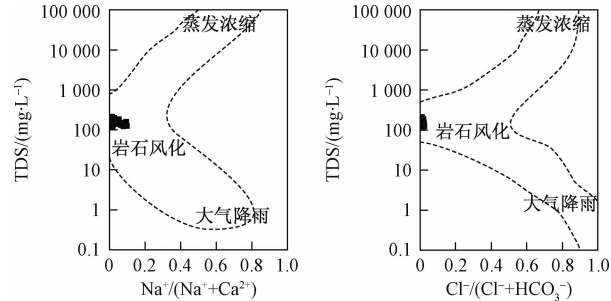


图 3 峒河流域河水 Gibbs 图

Fig. 3 Gibbs chart of the river water in the Donghe River Basin

4.2 河水中主要离子来源分析

对峒河流域的主要阴阳离子进行 pearson 相关性分析,可以得到相关矩阵见表 2,峒河流域河水中(Ca²⁺ + Mg²⁺)与 HCO₃⁻ 有显著的相关性($R^2 = 0.94$),同时 Ca²⁺与 HCO₃⁻ 有显著相关性($R^2 = 0.70, P < 0.01$)且大于 Mg²⁺与 HCO₃⁻ 的相关性($R^2 = 0.36, P < 0.01$),一方面反应了流域内的碳酸盐岩风化溶解,另一方面说明流域内方解石的溶解对河水中的离子贡献最大。但是 Ca²⁺与 Mg²⁺基本没有相关性($R^2 = 0.01, P > 0.05$),具体原因有待查明。此外,Mg²⁺与 Cl⁻和 NO₃⁻ 具有相关性($R^2 = 0.34, P < 0.01; R^2 = 0.20, P < 0.05$),说明 Mg²⁺ 的来源可能受人为污染的影响。

河水中 Na⁺ 通常来源于石盐和硅酸盐风化,K⁺ 一般来自于钾长石和云母的风化^[12]。Cl⁻ 与 K⁺ 有一定的相关性($R^2 = 0.25, P < 0.01$),说明 K⁺ 部分来自于蒸发岩。K⁺/Na⁺ 的平均比值为 1.058,但 Cl⁻ 与 Na⁺ 却不存在相关性,说明流域内 Na⁺ 来源不受岩盐的影响。同时 Na⁺ 与 SiO₂ 有着较高的相关性($R^2 = 0.85, P < 0.01$),说明 Na⁺ 与硅酸盐有着相同的来源。

表 2 峒河流域河水中离子相关矩阵

Table 2 Partial correlation matrix of ions concentrations of waters in the Donghe River Basin

	SiO ₂	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻
SiO ₂	1									
K ⁺	0.579 **	1								
Na ⁺	0.921 **	0.549 **	1							
Ca ²⁺	-0.485 **	0.010	-0.556 **	1						
Mg ²⁺	-0.361 *	-0.002	-0.442 *	0.091	1					
Cl ⁻	-0.075	0.503 **	0.019	0.136	0.580 **	1				
SO ₄ ²⁻	0.844 **	0.461 **	0.887 **	-0.433 *	-0.350 *	-0.025	1			
HCO ₃ ⁻	-0.669 **	-0.090	-0.762 **	0.832 **	0.602 **	0.368 *	-0.655 **	1		
NO ₃ ⁻	-0.135	-0.127	-0.234	-0.066	0.448 *	0.022	-0.118	0.165	1	
F ⁻	0.440 *	0.086	0.528 **	-0.290	-0.534 **	-0.213	0.569 **	-0.554 **	-0.310	1

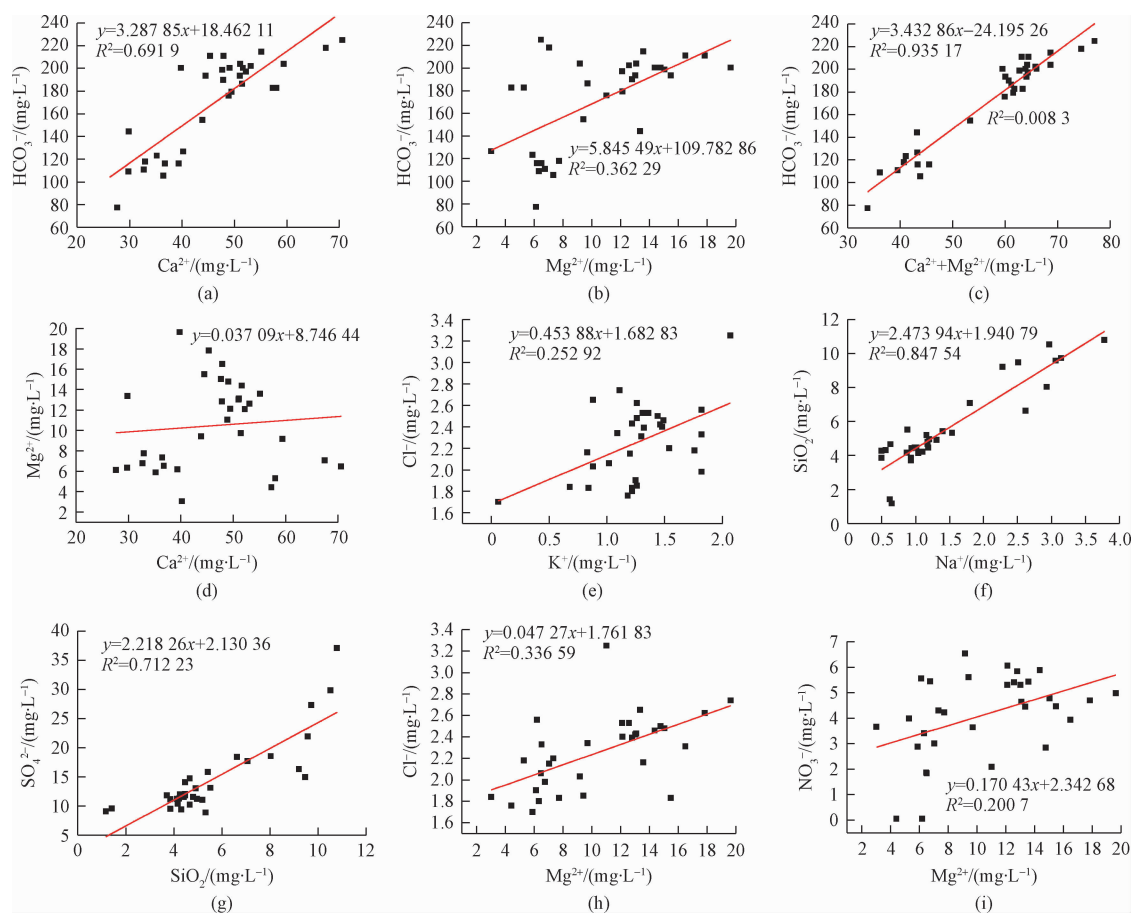
注: * 表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$ 

图 4 峒河流域河水中主要离子之间的相关关系

Fig. 4 Relationship among the major ions in water from the Donghe River Basin

人类生产活动所排放污染物中所含物质通常有 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 其中 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 也是岩石风化的产物, NO_3^- 通常作为反映人为活动的特征离子^[13]。流域中 NO_3^- 范围在 0.05 ~ 6.53 mg/L, 平均值 4.13 mg/L, 且与主要离子基本没有明显相关性。通常认为河水中的 Cl^- 离子主要来自于大气降雨, 而大气

降雨中的 Cl^- 是主要来自于海洋输入, 根据海盐校正法^[14], 峒河流域中的 Na^+/Cl^- 的摩尔浓度比值平均值为 1.04, 大于海洋中 $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.86$ 值^[14], 这表明河流中的 Cl^- 和 Na^+ , 除了一部分来自于大气降雨外, 还有一部分来自于人为活动。岩溶水中 SO_4^{2-} 主要来源于石膏的溶解以及人类活动^[15], SO_4^{2-} 与 Na^+ 、 K^+ 存在相关性, 说明 SO_4^{2-} 的来源可能与人类活动有关。

4.3 子流域主要离子空间变化特征

从表 3 中可知,冬尾河流域及两叉河流域 Mg^{2+} 浓度分别为 14.98,18.87 mg/L,明显高于其他子流域(均小于 9 mg/L),同时 Ca^{2+} 浓度分别为 49.81,42.58 mg/L,通过实地考察发现,这两个流域采样点所处地层岩性除了灰岩外均有白云岩出露。小龙洞河流域 Ca^{2+} 浓度最高,达到了 55.95 mg/L,小龙洞地下河流域及新寨河流域 Ca^{2+} 浓度接近 50 mg/L,地层以灰岩为主。在恰比河流域和龙舞河流域 Ca^{2+} 浓度远

低于其他 5 个子流域,仅为 38.45 mg/L 和 33.82 mg/L,与此同时, SiO_2 浓度明显高于其他 5 个子流域数倍,地层岩性则以砂岩、泥岩为主。从岩性上看,流域上游水中离子主要受灰岩以及白云岩控制,中游以灰岩控制为主,下游则受砂岩、泥岩及碎屑岩控制为主。 HCO_3^- 作为碳酸盐岩的主要风化产物,能够较为直观地反应出岩石的风化过程,从碳酸盐岩区到碎屑岩区 HCO_3^- 的浓度由高到低,浓度的变化也很好地说明了这一岩性转换过程。

表 3 子流域主要离子平均浓度
Table 3 Average concentration of ions in the subbasin

主要离子/ ($mg \cdot L^{-1}$)	流域						
	冬尾河	两叉河	小龙洞河	小龙洞地下河	新寨河	恰比河	龙舞河
SiO_2	4.15	4.09	4.73	3.47	3.68	7.56	9.88
K^+	1.12	1.19	1.03	0.47	1.18	1.24	1.58
Na^+	0.61	1.06	1.16	0.75	1.05	2.37	2.96
Ca^{2+}	49.81	42.58	55.95	47.32	49.90	38.45	33.82
Mg^{2+}	14.98	18.74	8.97	7.54	6.02	8.58	6.55
Cl^-	2.19	2.68	2.29	1.87	2.12	1.84	2.13
SO_4^{2-}	10.32	12.95	10.71	11.33	11.08	18.09	24.56
HCO_3^-	204.81	205.69	195.72	163.52	165.26	136.24	105.78
NO_3^-	4.93	4.84	3.10	4.71	3.76	4.91	3.43
F^-	0.05	0.07	0.06	0.10	0.07	0.08	0.09

4.4 干流主要离子空间变化特征

为揭示河水离子的空间变化特征,将采样点中 11 个干流水点水化学数据整理分析其规律(图 5)。 HCO_3^- 浓度从上游至下游呈现逐渐减小的趋势,除了岩性的变化外还由于地表径流过程中伴随着一定的 CO_2 脱气作用,以及河水与水生植物、微生物相互作用的影响^[16],消耗了水中一部分的 HCO_3^- ,所以表现出浓度逐渐降低的特点。 Ca^{2+} 波动起伏较大,总体呈下降趋势。 Mg^{2+} 上游至中游段波动较大,但总体来说呈下降趋势。 NO_3^- 小幅度上升,只是在 DHS08 点处有所降低,这可能因为该点作为流域出口,汇集水流且流量较大,由于稀释作用导致离子浓度有所降低。 $K^+、Na^+、F^-、Cl^-、SO_4^{2-}$ 沿河流发育逐渐增大,这可能与城乡分布有关,上游至下游傍水而居的居民越来越多,因此受人为活动污染越来越严重。

$Ca^{2+}、Mg^{2+}$ 及 HCO_3^- 浓度从上游至下游逐渐减小,这与子流域岩性有关,反应的是河流从碳酸盐岩区流向砂岩、泥岩以及碎屑岩为主地层的过程;其余离子均表现出上升的趋势,且大多数离子属于受人类活动影响的离子,说明峒河受人为污染影响较大,反应出人

为活动的密集程度。

5 峒河流域无机碳通量估算及分析

为了更准确地计算流域无机碳通量,在流域最终出口建立监测站(吉首水文站断面),收集了 2016 年 10 月—2017 年 9 月一个完整水文年的流量数据以及现场测定的物理化学参数,见表 4。

表 4 吉首监测站水化学指标(2016 年 10 月—2017 年 9 月)
Table 4 Hydrochemical index at the Jishou monitoring station from October, 2016 to September, 2017

日期	$T/^{\circ}C$	pH	电导率/ ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	$Ca^{2+}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$HCO_3^- /$ ($mmol \cdot L^{-1}$)	平均流量/ ($m^3 \cdot s^{-1}$)
2016-10-16	17.6	8.50	326	45	3.2	19.67
2016-11-16	15.4	8.44	329	43	3.1	23.65
2016-12-16	9.8	8.42	336	56	3.3	14.86
2017-01-17	9.4	8.41	330	53	3.1	17.74
2017-02-17	10.6	8.46	325	52	3.0	21.50
2017-03-17	11.4	8.57	311	53	3.5	28.24
2017-04-17	13.1	8.42	291	46	2.7	16.24
2017-05-17	15.7	8.43	290	43	2.6	24.95
2017-06-17	18.6	8.61	271	40	2.5	94.49
2017-07-17	26.5	8.47	254	37	2.7	18.05
2017-08-17	26.3	8.50	259	36	2.9	31.08
2017-09-17	21.3	8.25	290	39	2.8	57.77

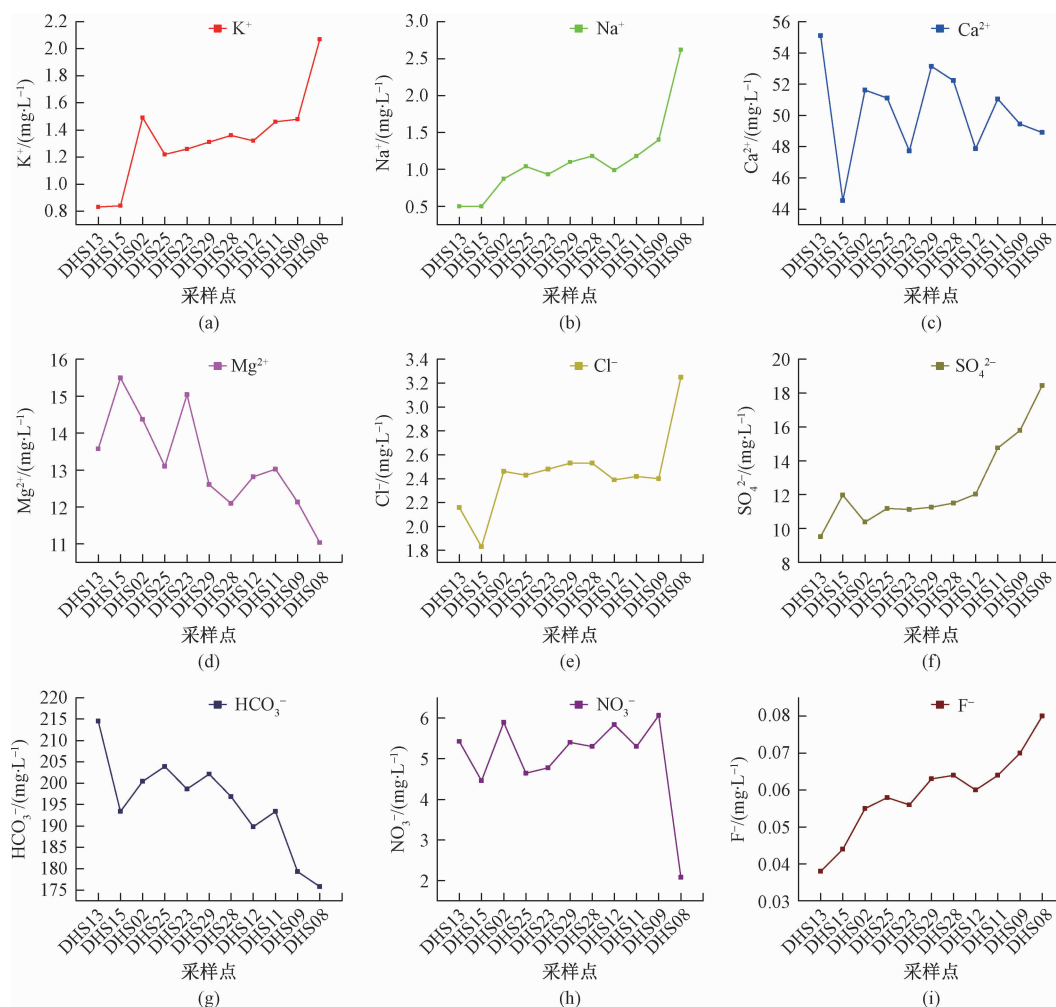


图5 峒河干流主要离子变化

Fig. 5 Main ion changes of the Donghe river

从2016年10月至2017年2月,平均流量表现出升高→降低→升高,而 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 浓度是降低→升高→降低,即流量与 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度呈明显负相关。2—3月,流量及 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度均有所增加,这可能是在一定水流条件下水动力效应表现显著而稀释效应被掩盖^[17],进而表现出钙离子浓度有所增大,而 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 同为碳酸盐岩溶解产物,且降雨带来的土壤中的 CO_2 使岩溶作用加强,因此水中 HCO_3^- 浓度也表现出上升趋势。4—6月降雨量有所增长,平均流量有着较大的提升,与此同时 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子浓度均有降低,其中 Ca^{2+} 变幅较大。流量的最大值与 HCO_3^- 浓度最小值出现在6月,这是因为稀释效应不涉及水化学反应,过程历时较短^[18]。6—9月流量与 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 均有波动,没有表现出明显负相关,这是因为影响水中离子浓度的因素众多,除了受控于上述分析提到因素外,还受到扩散边界效应、pH、温度、 CO_2

分压等因素影响^[17]。

在岩溶作用过程中,会消耗大气和土壤中的 CO_2 ,最终转化为水中 HCO_3^- ,因此可以通过水中的 HCO_3^- 浓度和总径流量计算岩溶碳汇量^[4]。选用水化学—径流法计算碳通量,单位时间 CO_2 的吸收量:

$$F = Q \cdot [\text{HCO}_3^-] \times 44 / (2 \times 61)$$

式中: F ——岩溶作用形成的碳汇量/($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$);

Q ——流量/($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$);

$[\text{HCO}_3^-]$ ——水中的碳酸氢根离子含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

计算得到流域无机碳汇通量,见表5,运用水化学—径流法估算出峒河流域无机碳通量为60 477.33 tCO_2/a ,碳汇强度为71.15 $\text{tCO}_2/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。无机碳通量变化与流量变化趋势基本一致,二者有着显著的相关性。这说明流量越大,流域内岩溶作用产生的大气 CO_2 “汇”值也越大^[18]。

表 5 吉首监测站无机碳汇通量估算结果(2016 年 10 月—2017 年 9 月)

Table 5 Estimated inorganic carbon sinks at the Jishou monitoring station from October, 2016 to September, 2017					
日期	平均流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$[\text{HCO}_3^-]/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	单位时间 CO_2 吸 收量/($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)	无机碳通量/ ($\text{tCO}_2 \cdot \text{a}^{-1}$)	碳汇强度/ ($\text{tCO}_2 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)
2016-10-16	19.67	195.2	1 385.06	3 709.75	4.36
2016-11-16	23.65	189.1	1 612.93	4 180.71	4.92
2016-12-16	14.86	201.3	1 078.70	2 889.18	3.40
2017-01-17	17.74	189.1	1 209.76	3 240.23	3.81
2017-02-17	21.50	183.0	1 419.25	3 433.46	4.04
2017-03-17	28.24	213.5	2 174.59	5 824.41	6.85
2017-04-17	16.24	164.7	964.58	2 500.18	2.94
2017-05-17	24.95	158.6	1 427.14	3 822.45	4.50
2017-06-17	94.49	152.5	5 196.99	13 470.59	15.85
2017-07-17	18.05	164.7	1 072.25	2 871.91	3.38
2017-08-17	31.08	176.9	1 982.92	5 311.07	6.25
2017-09-17	57.77	170.8	3 558.41	9 223.39	10.85
平均值			1 923.55	5 039.78	5.93
总量			23 082.57	60 477.33	71.15

6 结论

(1) 峒河流域地表水水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{—Ca}$ 型。阳离子中以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主;阴离子以 HCO_3^- 为主。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 主要来自碳酸盐岩的溶解,流域内方解石的溶解对河水中的离子贡献最大。

(2) HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 从上游至下游浓度总体呈下降趋势,主要受流域内岩性转换的影响。 NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 从上游至下游有增大趋势,主要受人为污染影响较大。

(3) 运用水化学—径流法估算出峒河流域无机碳通量为 $60\,477.33\text{ tCO}_2/\text{a}$,碳汇强度为 $71.15\text{ tCO}_2/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。

本文对流域的水化学特征进行了分析并对碳汇强度进行了计算,但仍存在不足之处。例如碳汇通量的计算存在一定的误差,计算时由于算法原因没有扣除流域范围内非碳酸盐岩的风化产生碳汇通量的部分。

参考文献:

[1] SCHIAVON S, ZECCHIN R. Climate Change 2007: The physical science basis [J]. South African Geographical Journal Being a Record of the Proceedings of the South African Geographical Society, 2007, 92(1):86-87.

[2] 倪健,王世杰,刘再华,等. 中国喀斯特碳循环 [J]. 地球与环境, 2017, 45(1):1. [NI J, WANG S J, LIU Z H, et al. China karst carbon cycle [J]. Earth and Environment, 2017, 45 (1): 1. (in Chinese)]

[3] 蒲俊兵,蒋忠诚,袁道先,等. 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 J B, JIANG Z C, YUAN D X, et al. Some opinions on rock-weathering-related carbon sinks from the IPCC fifth assessment report [J]. Advances in Earth Science, 2015, 30 (10): 1081 - 1090. (in Chinese)]

[4] 刘再华. 碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO_2 沉降的贡献 [J]. 中国岩溶, 2000, 19(4):293-300. [LIU Z H. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink [J]. Carsologica Sinica, 2000, 19(4):293-300. (in Chinese)]

[5] 于爽,杜文越,孙平安,等. 亚热带典型河流水化学特征、碳通量及影响因素 [J]. 水文, 2015(4):33-41. [YU S, DU W Y, SUN P A, et al. Study on chemical characteristics, carbon flux and influencing factors of typical rivers in subtropics [J]. Journal of China Hydrology, 2015(4):33-41. (in Chinese)]

[6] HINDSHAW R S, TIPPER E T, REYNOLDS B C, et al. Hydrological control of stream water chemistry in a glacial catchment (Damma Glacier, Switzerland) [J]. Chemical Geology, 2011, 285(1):215-230.

[7] 袁建飞,邓国仕,徐芬,等. 西昌市尔乌泉域泉水水文地球化学特征及成因 [J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(4):15-22. [YUAN J F, DENG G S, XU F, et al. Hydrogeochemical characteristics and genesis of springs in the catchment area of the Erwu spring of Xichang [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44(4):15-22. (in Chinese)]

[8] 何师意,周锦忠,曾飞跃. 岩溶地下河流域地下水资源评价——以湖南湘西大龙洞为例 [J]. 水文地质工程地质, 2007, 34(5):33-36. [HE S Y, ZHOU J Z, ZENG F Y. Assessment on the karst water resources of Dalongdong underground river catchment of Xiangxi [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2007, 34(5):33-36. (in

- Chinese)]
- [9] 邓振平,周小红,何师意,等. 西南岩溶石山地区岩溶地下水示踪试验与分析——以湖南湘西大龙洞为例[J]. 中国岩溶, 2007, 26(2):163 – 169. [DENG Z P, ZHOU X H, HE S Y, *et al.* Analysis and tracing-test to karst groundwater in Southwest China karst rocky mountain area— A case study in Dalongdong, western Hunan [J]. *Carsologica Sinica*, 2007, 26(2):163 – 169. (in Chinese)]
- [10] 王文娟. 湖南大龙洞地下河流域岩溶特征及其碳汇潜力研究[D]. 南宁:广西师范学院, 2013. [WANG W J. The karst features research and potential calculation on carbon sink in the basin of Dalongdong underground in the Hunan province[D]. Nanning: Guangxi Normal University, 2013. (in Chinese)]
- [11] 郭芳,姜光辉,夏青,等. 土地利用影响下的岩溶地下水水化学变化特征[J]. 中国岩溶, 2007, 26(3):212 – 218. [GUO F, JIANG G H, XIA Q, *et al.* Hydro-chemical variation of karst groundwater under the impact of land use in Donghe catchment, Hunan[J]. *Carsologica Sinica*, 2007, 26(3):212 – 218. (in Chinese)]
- [12] 夏青. 湘西峒河流域受人类活动影响的泉水硝酸根空间分布[D]. 桂林:桂林理工大学, 2007. [XIA Q. Spatial distribution of nitrate in spring water affected by human activities in Donghe river basin in western Hunan province [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2007. (in Chinese)]
- [13] 胡春华,周文斌,夏思奇. 鄱阳湖流域水化学主离子特征及其来源分析[J]. 环境化学, 2011, 30(9):1620 – 1626. [HU C H, ZHOU W B, XIA S Q. Characteristics of major ions and the influence factors in Poyang lake catchment [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(9): 1620 – 1626. (in Chinese)]
- [14] GROSBOIS C, NÉGREL P, GRIMAUD D, *et al.* An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the loire river basin: Natural and anthropogenic inputs [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2001, 7(2):81 – 105.
- [15] 臧红飞,郑秀清,张永波,等. 柳林泉域岩溶水中 SO_4^{2-} 的来源探讨[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(1):9 – 15. [ZANG H F, ZHENG X Q, ZHANG Y B, *et al.* Source of SO_4^{2-} in karst groundwater in the Liulin spring area [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, 44(1):9 – 15. (in Chinese)]
- [16] 吴沿友,邢德科,刘莹. 植物利用碳酸氢根离子的特征分析[J]. 地球与环境, 2011, 39(2):273 – 277. [WU Y Y, XING D K, LIU Y. The characteristics of bicarbonate used by plants [J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(2):273 – 277. (in Chinese)]
- [17] 刘再华,袁道先,何师意. 岩溶动力系统水化学动态变化规律分析[J]. 中国岩溶, 1999, 18(2):103 – 108. [LIU Z H, YUAN D X, HE S Y. Analysis on the variation of hydrochemistry in karst dynamic system[J]. *Carsologica Sinica*, 1999, 18(2):103 – 108. (in Chinese)]
- [18] 康志强,袁道先,常勇,等. 岩溶碳汇的主控因子——水循环[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(5):1542 – 1547. [KANG Z Q, YUAN D X, CHANG Y, *et al.* The main controlling factor of karst carbon sequestration: about water cycle [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2011, 41(5):1542 – 1547. (in Chinese)]

编辑:张若琳

(上接第 63 页)

- [13] 侯景儒. 地质统计学的理论与方法[M]. 北京:地质出版社, 1990:345 – 353. [HOU J L. Theory and Method of Geostatistics [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990: 345 – 353. (in chinese)]
- [14] 任敬,范宣梅,赵程,等. 贵州省都匀市滑坡易发性评价研究[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(5):171 – 178. [REN J, FAN X M, ZHAO C, *et al.* Evaluation of the landslide vulnerability in Duyun of Guizhou Province [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2018, 45(5):171 – 178. (in Chinese)]
- [15] REHFELDT K R, BOGGS J M, GELHAR L W. Field study of dispersion in a heterogeneous aquifer: 3. Geostatistical analysis of hydraulic conductivity [J]. *Water Resources Research*, 1992, 28(12): 3309 – 3324.