

广西桂林漓江典型河段水化学昼夜动态变化 及其对岩溶碳循环的影响

章程, 肖琼, 苗迎, 郭永丽, 汤庆佳, 郝玉培

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;
联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西桂林 541004

摘要: 岩溶区河水化学昼夜动态变化的研究, 对年际尺度河流监测计划制定、碳循环研究及其通量估算具有重要作用与意义。本文选择桂江上游漓江典型岩溶河流, 开展不同河段水化学高分辨率监测和高频水样取样工作, 分析了水化学的昼夜动态变化、沿流程变化及其影响因素, 探讨了水化学昼夜循环的生物代谢过程与光合作用机理。结果表明, 硅酸盐岩分布河段与碳酸盐岩分布河段水化学存在显著差异, 且具有不同的昼夜变化规律。总体上, 受补给流域地质背景控制, 从北部硅酸盐岩山区到南部峰林平原区, 即从上游到下游, 水温、pH、SpC、Ca²⁺和HCO₃⁻离子含量逐渐升高, 升高幅度分别为 3.63 °C、1.99、125.23 μS/cm、22.42 mg/L、73.32 mg/L。DO、pH、SpC、Ca²⁺、HCO₃⁻及 δ¹³C_{DIC} 等指标昼夜变化主要受水生植物光合作用控制, 最大昼夜变幅分别为 19.4 mg/L、2.02、56.4 μS/cm、12 mg/L、48.8 mg/L、-2.05‰。K⁺、Na⁺和NO₃⁻离子含量昼夜变化主要受生物代谢过程(同化作用)控制。桂林河段水生植物光合作用消耗水体 DIC 及伴随的 Ca 沉降能显著影响水体饱和度和 CO₂ 分压, 白天 CO₂ 分压下降, 水体处于过饱和状态, 对水气界面脱气过程发生具有抑制作用。阳朔河段水体均处于过饱和状态, CO₂ 分压处于与大气平衡的临界线附近, 意味着随着流程的增加, 水体产生脱气的可能性在减小, 说明秋冬季由岩溶作用溶蚀产生的碳汇是相对稳定的。

关键词: 水化学; 昼夜动态变化; 光合作用; 流域地质背景; 桂林漓江

中图分类号: P941.77; P342 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2018.042001

Day and Night Aqueous Chemical Changes and Their Impact on Karst Carbon Cycle at Typical Monitoring Sites of the Lijiang River, Guilin, Guangxi

ZHANG Cheng, XIAO Qiong, MIAO Ying, GUO Yong-li, TANG Qing-jia, HAO Yu-pe

*Karst Dynamics Key Laboratory of Ministry of Land and Resources/Guangxi Zhuang Autonomous Region,
Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004;
International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi 541004*

Abstract: The study of day and night aqueous chemistry in karst region provides the foundation for river monitoring planning at the yearly scale and flux estimation of carbon cycling. The Lijiang River, a typical medium river in southwest China karst region, was selected in this study. 2-day monitoring work with high resolution data logger and high frequency sampling at 2-hour interval was conducted at four sites of the Lijiang River. Day and night change of hydrochemistry and its variation along the river flow were investigated and the influences of geological background, photosynthesis and metabolism were analyzed. The results show that the changes in aqueous chemistry at four sites are quite different with varied day and night cycling features. Total ion

本文由中国地质科学院基本科研业务费项目(编号: YYWF201639)、广西科技厅广西重点实验室建设项目(编号: 16-380-13)、中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20160111)和 UNESCO/IUGS 项目(编号: IGCP 661)联合资助。

收稿日期: 2018-02-09; 改回日期: 2018-04-11; 网络首发日期: 2018-04-25。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 章程, 男, 1965年生。研究员, 博士生导师。主要从事岩溶环境、岩溶作用与碳循环、水文地质与土地利用研究。通讯地址: 541004, 广西桂林市七星路 50 号。电话: 0773-7796593。E-mail: chzhang@karst.ac.cn。

concentration in the reaches charged by silicate-dominant rock area is much lower than that in the reaches of carbonate-dominant rock area. Controlled directly by geological background, water temperature, pH value, specific conductivity, and concentrations of Ca^{2+} and HCO_3^- increase from northern mountain area to southern karst peak-forest plain, i.e., from the upstream area to the downstream area, by 3.63 °C, 1.99, 125.23 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 22.42 mg/L, and 73.32 mg/L respectively. Day and night changes of dissolved oxygen, pH, specific conductivity, concentrations of Ca^{2+} and HCO_3^- , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ are mainly caused by photosynthesis of aquatic vegetation, with maximum amplitude being 19.4 mg/L, 2.02, 56.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 12 mg/L, 48.8 mg/L, and -2.05‰ respectively. Concentration changes of K^+ , Na^+ , NO_3^- are mainly controlled by the metabolism process (assimilation). Along the reaches near Guilin City, vegetation photosynthesis consumes dissolved inorganic carbon simultaneously with calcite precipitation, which can influence saturation with respect to calcium and partial pressure of CO_2 and result in decrease of $p\text{CO}_2$ pressure and the formation of over-saturated waterbody during the daytime, thus inhibiting the degassing process in the water-gas interface. Moreover, at the downstream area near Ynagshuo Town, waterbody is over-saturated during the monitoring period and $p\text{CO}_2$ values are close to the value equivalent to atmospheric CO_2 , suggesting the decrease of degassing potentiality with the increase of waterflow path. This means that carbon sink resulting from karst processes is relatively stable during the winter season in Lijiang watershed.

Key words: aqueous chemistry; day and night changes; photosynthesis; watershed geological background; Lijiang of Guilin

大量泉水或地下河水文地球化学过程研究证实, 表层岩溶含水层系统对环境变化极其敏感(袁道先等, 2002), 气候水文条件或土地利用的改变均可导致水文地球化学过程的改变(李恩香等, 2004; 章程, 2011), 表现在水化学指标上出现年际、季节尺度变化, 甚至月、昼夜尺度变化(潘根兴和曹建华, 1999; 潘根兴等, 2001; 刘再华和袁道先, 2000; Liu et al., 2004; Zhang et al., 2005; 章程, 2010)。

随着岩溶碳循环与全球变化研究的深入和岩溶关键带理念的引入(蒋忠诚等, 2012), 越来越关注岩溶区地表河流的生物地球化学过程在岩溶碳循环过程研究中所起的作用及其对估算岩溶碳汇的影响(Simonsen and Harremoës, 1978; Langmuir, 1997)。热带亚热带河流往往生长有大量的水生植物与藻类, 生物地球化学研究表明, 河流水化学具有昼夜动态变化特征(Spiro and Pentecost, 1991; Finlay, 2003; Montety et al., 2011)。水生植物光合作用可吸收利用水体无机碳(来自流域碳酸盐岩溶蚀过程)(Hartley et al., 1996; Guasch et al., 1998; Liu et al., 2008), 转化成有机碳从而形成碳汇(Montety et al., 2011; 张强, 2012), 此外, 气象条件、沿流程不同来源次级河流水体的补给、水气界面 CO_2 交换过程等因素均可导致水体水化学产生变化(Spiro and Pentecost, 1991; Cicerone et al., 1999; 蒲俊兵, 2013)。近年来的研究也表明光合作用与钙沉降可对大型河流水化学产生强烈影响, 同时关注微环境(如水中砾石附着生物)生物地球化学过程对水化学的影响(Hayashi et al., 2012)。

不同作者利用水化学-径流法估算的桂江流域年碳通量存在较大差异(高全洲等, 2001; 姚冠荣等,

2008; 于爽等, 2015), 这可能与监测取样频率不同及未考虑上游河流内生物地球化学过程有关, 而且旅游活动和城市化进程产生的硫酸与硝酸参与碳酸盐岩溶蚀过程后, 对水体无机碳的贡献率可超过 10%(赵海娟等, 2017; 苗迎等, 2018)。因此, 选择中等级别河流不同河段水化学的对比研究工作, 一方面可以揭示水化学沿流程的变化过程与特征(章程等, 2015), 进一步分析其形成的原因, 另一方面有助于理清昼夜尺度监测在岩溶碳循环研究与碳汇估算中的地位和作用(Nimick et al., 2011; Tobias and Böhlke, 2011)。

1 研究区概况

漓江流域发源于兴安县猫儿山, 属于珠江水系西江一级支流桂江的上游段(图 1)。漓江上游干流为大溶江, 由溶江镇汇灵渠水, 自北向南依次流经灵川县、桂林市城区、阳朔县、平乐县, 最终汇入西江。漓江段全长 164 km, 桂林水文站处流域面积为 2 762 km^2 , 阳朔水文站处流域面积 5 585 km^2 。漓江上游段地层主要为下部古生界(Pz_1)浅变质碎屑岩系和下泥盆统至中泥盆统下组($\text{D}_1\text{-D}_2x$)红色碎屑岩系, 组成了北部碎屑岩常态中低山; 中下游段地层主要为中泥盆统东岗岭阶(D_2d)、上泥盆统融县组(D_3r)、下石炭统岩关阶(C_1y)、大塘阶(C_1d)碳酸盐岩, 形成了中南部以峰丛洼(谷)地、峰林平原为主的典型岩溶地貌, 整体地形表现为北高南低(图 1)。

研究区属亚热带季风气候, 年均气温与降雨量分别为 19.3 °C 和 1 930 mm。漓江为雨源型河流, 河道径流主要接收流域降雨补给, 年内降水主要集中在

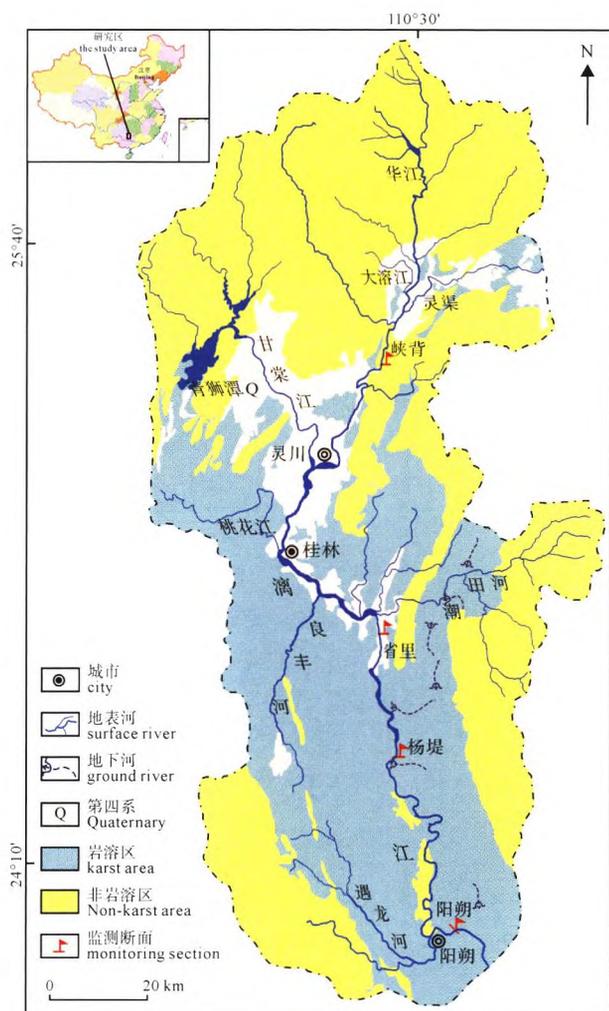


图1 研究区水文地质略图及监测河段位置 (据吴水木等, 1983; 郭成碧, 1987 修改)
 Fig. 1 Sketch map showing the hydrogeology and monitoring sites in the study area (modified after WU et al., 1983; WU, 1987)

在夏秋两季, 两季降水量约占全年降水量的76%(段文军等, 2014)。

桂林和阳朔水文站 2016 年月均流量分别为 30.5~385 m³/L 和 54.4~783 m³/L, 最大值出现在 5 月份(图 2)。监测期间(2016 年 10 月 30 至 11 月 1 日)上游兴安灵渠、桂林市区到下游阳朔, 白天最高气温均有所下降, 分别从 19℃、20℃、22℃ 下降到 14℃、15℃、17℃; 夜间最低气温相对稳定, 分别维持在 11℃、12.5℃ 和 13.5℃ 左右。

2 研究方法

2.1 野外监测、取样和测试

高分辨率自动化监测与高频取样工作于 2016 年 10 月 30 日至 11 月 1 日进行, 共 48 h, 在漓江上游峽背、省里、杨堤、阳朔四个断面同时展开。峽背以上代表非岩溶区河段, 主要接受碎屑岩区裂隙水和降雨补给, 用于表征硅酸盐风化碳循环强度;

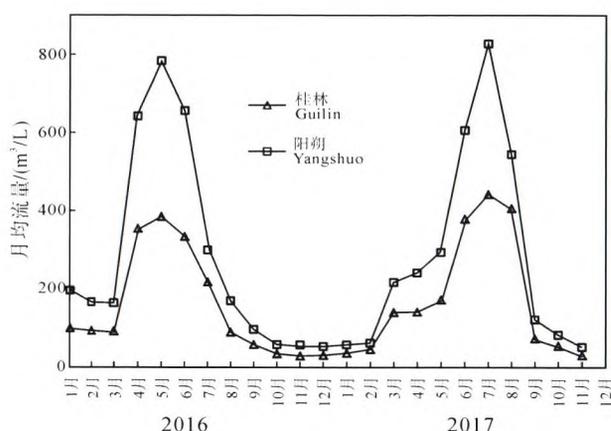


图2 漓江桂林与阳朔断面逐月平均流量
 Fig. 2 Monthly mean flow discharge at Guilin and Yangshuo hydrological station

省里河段主要监测潮田河、良丰河等岩溶水补给后的影响, 用于表征碳酸盐风化碳循环强度及桂林市区人类活动对碳循环的影响; 至杨堤河段进一步接受冠岩地下河补给, 此河段水生植物长势良好, 用于表征水生植物光合作用与水气界面交换过程对水化学与碳循环的影响; 阳朔河段同时接受来自遇龙河的岩溶水及其上游支流的非岩溶水, 主要用于表征外源水及旅游活动对水化学与碳循环的影响。监测工作开始前在四个断面分别安装在线监测仪器 (YSI 692) 和水样自动化取样器 (型号 6700, Teledyne ISCO 公司), YSI 692 用于记录水温、水位、pH、电导率 (SpC) 及溶解氧 (DO) 等参数, 数据精度分别为 0.1℃、0.01 m、0.2、1 μS/cm 和 0.01 mg/L, 设置每 5 min 记录一组数据。安装前分别用标准 pH 缓冲液和浓度为 0.01 M 标准 KCl 溶液对 pH 电极和电导率电极进行校准, 记录的 pH 和 SpC 数据均为经过温度补偿后在 25℃ 条件下的数据。ISCO 每 2 h 自动抽取 1 L 水样并储存于高强度塑料瓶内, 取样工作结束直接带回实验室放入冰柜冷藏室 (4℃)。水化学成分、δ¹³C 同位素检测分别依据国标 GB/T8538—2008 和地质行业标准 DZ/T 0184.1-0184.22—1997 (同位素地质样品分析方法), 测试分析由国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成, 检测仪器为 IRIS Intrepid II XSP 全谱直读等离子体光谱仪和 MAT253 稳定同位素质谱仪, δ¹³C_{DIC} 以 V-PDB 标准给出, 分析误差 < 0.15%。文中不同河段逐月平均流量数据由桂林和阳朔水文站提供。

2.2 数据处理

水样测试分析工作在样品采集后数天内完成。Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 含量由 IRIS Intrepid II XSP 等离子体光谱仪测试获取。利用野外现场测试水温、pH 值和上述主要离子含量, 通过 PHREEQC 程序 (Parkhurst and Appelo, 1999) 可计算

水体 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)和碳酸钙饱和指数(SIC)。考虑到水样在带回实验室过程中可能出现的脱气效应,本文中用于计算的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量数据为现场滴定值,其它离子含量数据为实验室水样测试值。

3 结果

监测期间,水温变化范围为 $17.66\sim 23.99\text{ }^\circ\text{C}$,从上游到下游(峡背—省里—杨堤—阳朔断面),水温逐渐升高,均值分别为 $19.49\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $19.62\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20.43\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $23.12\text{ }^\circ\text{C}$ (表 1)。溶解氧(DO)变化范围为 $5.77\sim 25.17\text{ mg/L}$,最大值位于省里监测河段,四断面(均指峡背—省里—杨堤—阳朔顺序,后同)均值分别为 8.82 mg/L 、 12.6 mg/L 、 8.75 mg/L 、 8.33 mg/L 。pH 变化范围为 $7.04\sim 12.02$,四断面均值逐渐升高,分别为 7.3 、 7.93 、 8.21 、 9.29 。

电导率(SpC)变化范围为 $85.79\sim 258.00\text{ }\mu\text{S/cm}$,最大值位于省里监测河段,四断面均值分别为 $100.15\text{ }\mu\text{S/cm}$ 、 $228.96\text{ }\mu\text{S/cm}$ 、 $202.81\text{ }\mu\text{S/cm}$ 、 $225.38\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。 Ca^{2+} 离子含量变化范围为 $16.00\sim 48.00\text{ mg/L}$,四断面均值分别为 20.83 mg/L 、 40.88 mg/L 、 39.08 mg/L 、 43.25 mg/L 。 HCO_3^- 离子含量变化范围为 $36.6\sim 134.2\text{ mg/L}$,四断面均值分别为 47.66 mg/L 、 96.46 mg/L 、 100.40 mg/L 、 120.98 mg/L ,钙与重碳酸根离子含量最大值均位于阳朔监测河段。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围为 $-10.47\text{‰}\sim -7.82\text{‰}$,四断面均值有逐渐增加趋势,分别为 -10.00‰ 、 -8.92‰ 、 -9.04‰ 、 -8.81‰ 。

NO_3^- 含量变化范围为 $3.78\sim 9.21\text{ mg/L}$,最大值与最小值分别位于峡背和省里河段,四断面均值分别为 4.22 mg/L 、 8.03 mg/L 、 7.48 mg/L 、 7.23 mg/L 。 SO_4^{2-} 含量变化范围为 $4.71\sim 13.03\text{ mg/L}$,最大值与最小值分别位于峡背和省里河段,四断面均值分别为

4.71 mg/L 、 12.08 mg/L 、 10.27 mg/L 、 10.46 mg/L 。 K^+ 含量变化范围为 $1.21\sim 2.45\text{ mg/L}$,最大值与最小值分别位于峡背和阳朔河段,四断面均值分别为 1.29 mg/L 、 2.25 mg/L 、 2.31 mg/L 、 2.35 mg/L 。 Na^+ 含量变化范围为 $1.55\sim 5.64\text{ mg/L}$,分别位于峡背和省里河段,四断面均值分别为 1.60 mg/L 、 5.13 mg/L 、 4.70 mg/L 、 4.70 mg/L 。

4 讨论

4.1 水温、pH 与 DO 变化

受气温影响,监测期间各断面水温整体上均有下降趋势,下降幅度略有不同,且显示出白天升高夜间下降的昼夜变化(图 3),但变化幅度与型式有较大差异,峡背河段位于北部山区白天缓慢下降但夜间下降较快,省里河段昼夜变化幅度最大,夜间快速下降白天快速上升,可能与离桂林市市区较近有关,阳朔河段则表现为夜间缓慢下降白天快速上升,说明水温的昼夜变化主要受局地气象条件控制,与城市热岛效应也有一定关系。

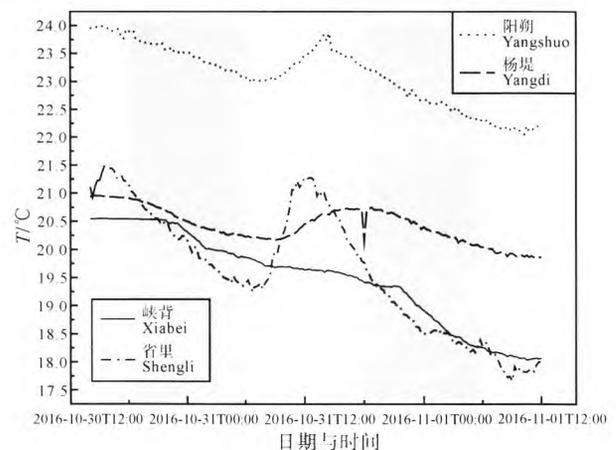


图 3 四断面水温昼夜变化曲线
Fig. 3 Day and night change of water temperature at four monitoring sites

表 1 四断面昼夜监测水体物化指标及其含量变化

Table 1 Concentration variations of physiochemical parameters in four monitoring sites

河段		T	DO	pH	SpC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$
		$/^\circ\text{C}$	$/(\text{mg/L})$										
峡背	均值	19.49	8.82	7.30	100.2	20.8	1.33	1.29	1.60	4.22	4.71	47.7	-10.00
	最小	18.04	8.36	7.04	85.8	16.0	1.23	1.21	1.55	3.78	4.50	36.6	-10.47
	最大	20.55	9.35	7.49	120.0	26.0	1.41	1.44	1.68	5.20	4.90	54.9	-9.39
省里	均值	19.62	12.6	7.93	229.0	40.9	2.63	2.25	5.13	8.03	12.08	96.5	-8.92
	最小	17.66	5.77	7.06	201.6	37.0	2.36	2.11	4.82	6.80	11.12	67.1	-9.87
	最大	21.49	25.17	9.08	258.0	44.0	3.03	2.44	5.64	9.21	13.03	115.9	-7.82
杨堤	均值	20.43	8.75	8.21	202.8	39.1	2.38	2.31	4.70	7.48	10.27	100.3	-9.04
	最小	19.86	8.08	8.03	195.1	32.0	2.22	2.20	4.26	6.80	9.85	85.4	-9.70
	最大	20.96	9.99	8.55	208.4	44.0	2.52	2.44	5.18	8.20	10.90	109.8	-8.17
阳朔	均值	23.12	8.33	9.29	225.4	43.3	3.06	2.35	4.70	7.23	10.46	121.0	-8.81
	最小	22.05	8.10	7.54	207.7	40.0	2.90	2.25	4.53	6.95	10.22	103.7	-9.25
	最大	23.99	8.66	12.02	233.3	48.0	3.45	2.45	4.91	7.36	10.58	134.2	-8.18

省里河段溶解氧(DO)昼夜变化显著, 白天上升夜间下降, 白天上升幅度达 19.4 mg/L, 其它三个断面 DO 昼夜变化不显著(图 4), 一般 DO 含量与水温和水生植物生物量有关, 水温越高生物量越丰富, DO 含量越高。白天水温上升, 水生植物光合作用消耗 CO₂ 释放 O₂, 导致 DO 上升并伴随水体 pH 上升 (Parker et al., 2007; Poulson and Sullivan, 2010), 光合作用越强 DO 与 pH 昼夜变化幅度越大(图 5)。总

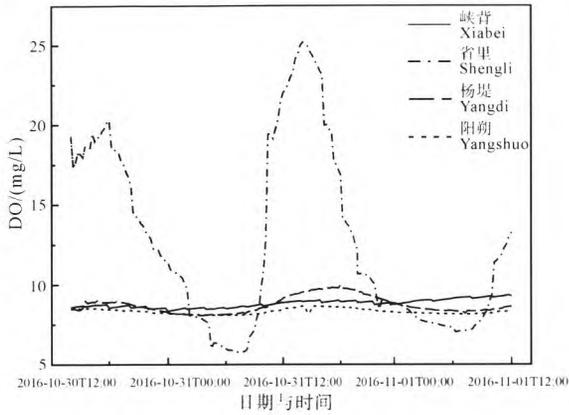


图 4 四断面 DO 昼夜变化曲线

Fig. 4 Day and night change of dissolved oxygen at four monitoring sites

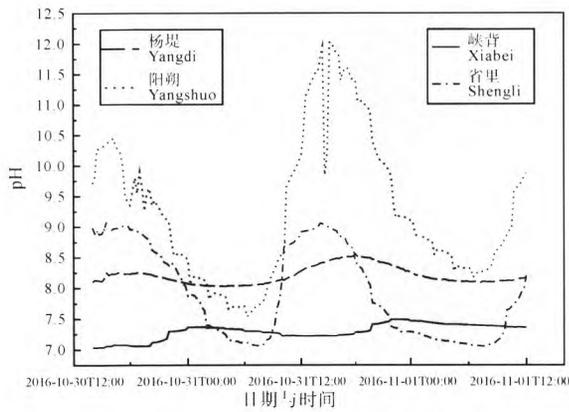


图 5 四断面 pH 昼夜变化曲线

Fig. 5 Day and night change of pH value at four monitoring sites

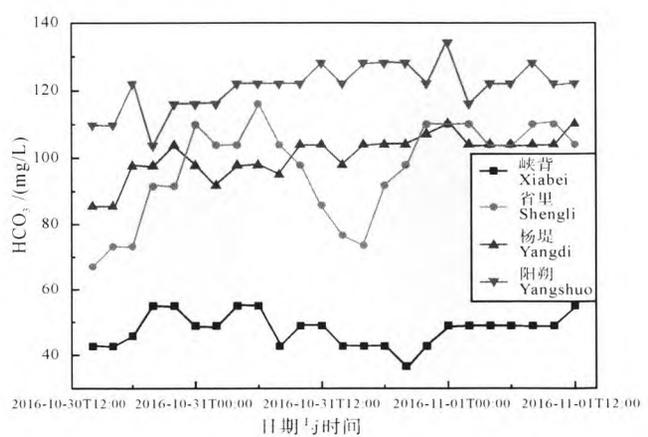
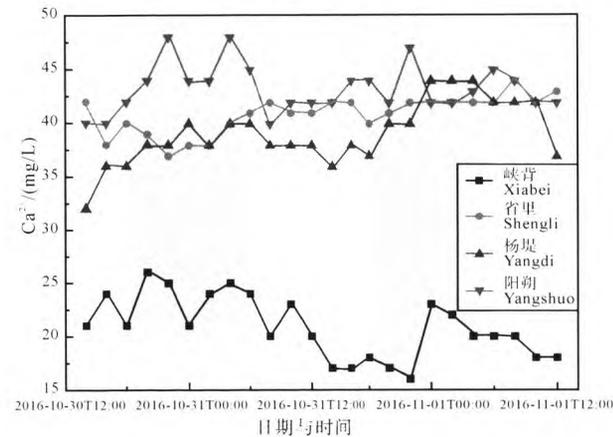


图 6 四断面 Ca²⁺和 HCO₃⁻含量昼夜变化曲线

Fig. 6 Day and night change of concentrations of Ca²⁺ and HCO₃⁻ at four monitoring sites

体上, 省里河段水温低于杨堤和阳朔河段, 但该河段水生植物丰富且生长良好, 说明 DO 显著昼夜变化主要受水生植物丰富度控制, 而良丰河与潮田河高含量 HCO₃⁻ 岩溶水的补给可为水生植物发育提供了充分的无机碳源。阳朔河段 DO 昼夜变化很小, 但 pH 昼夜变化极其显著, 白天上升幅度接近 4.5 个 pH 单位, 最大值达 12.02。正常情况下, 较小的 DO 变化幅度反映光合作用较弱, 不足以产生如此大 pH 变化幅度。一般地, pH 值的昼夜变动幅度多小于 1 个 pH 单位, 而且随着季节的变冷变幅减小(Nimick et al., 2005), 是否由局地特殊种类的水生植物引起, 有待进一步证实, 此外, 从 pH 峰值区出现一个强烈震荡推测, 过高的 pH 值也可能是电极的不稳定性导致。

4.2 Ca²⁺和 HCO₃⁻含量变化

从图 6 可以看出, 上游峡背河段的 Ca²⁺和 HCO₃⁻ 含量显著低于下游三个断面水体 Ca²⁺和 HCO₃⁻ 含量, 至省里河段两者含量上升约一倍, 主要受流域岩性控制。与硅酸盐岩流域比较, 碳酸盐岩流域内河流水体的 pH、总碱度、电导率和溶解无机碳(DIC)含量相对较高(Hélie et al., 2002)。峡背断面以上流域以硅酸盐岩分布为主, 峡背至省里河段分布有桃花江、桃花江与潮田河次级流域, 它们均以碳酸盐岩分布为主, 流域碳酸盐岩溶蚀产生的高浓度 Ca²⁺和 HCO₃⁻ 离子补给漓江, 导致其水体中相应离子含量的快速上升。总体上, 除省里 Ca²⁺、杨堤和阳朔 HCO₃⁻ 离子昼夜变化不显著, Ca²⁺和 HCO₃⁻ 在四个断面均呈现出相似但程度不同的昼夜动态变化特征, 即夜间升高白天下降昼夜循环规律。省里 HCO₃⁻ 昼夜变化幅度最大, 与该点 DO 昼夜变化幅度最大相一致, 说明省里河段水生植物光合作用强烈, 较多地利用了水体无机碳(DIC, 岩溶水体主要为 HCO₃⁻), DIC 同位素夜间上升白天下降昼

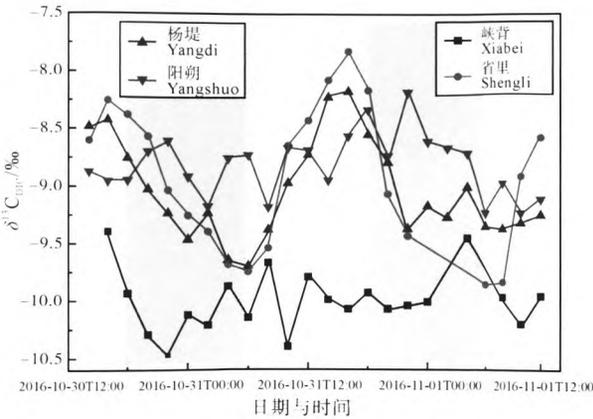


图7 四断面无机碳同位素($\delta^{13}C_{DIC}$)昼夜变化曲线
 Fig. 7 Day and night change of $\delta^{13}C_{DIC}$ values at four monitoring sites

夜变化也证实了这一点(图7), 因为水生植物白天光合作用优先利用同位素偏轻的 ^{12}C (Vogel, 1993), 导致水体同位素偏重。从杨堤和阳朔断面水体DIC同位素昼夜变化看, 也有较强的光合作用发生, 但并未监测到水体 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 显著的昼夜变化。不同河段DIC昼夜变化差异, 说明水化学对河流环境变化极其敏感, 不仅与流域岩石类型分布密切相关, 也与上游水体、次级河流补给、局地水生植物类型及

丰度有关。

可见河段不同季节水化学昼夜变化, 尤其是DIC的变化监测, 对于揭示不同季节河流生物地球化学过程与流域过程, 以及评估水文年尺度流域碳通量具有十分重要的意义。流域年碳通量多利用河流断面季节或逐月平均流量和 HCO_3^- 离子含量累计估算, 但往往误差较大。同一条河流由于监测频率的不同, 可能导致河流扮演大气源汇角色上完全相反的结论(Hélie et al., 2002)。在桂江流域碳通量估算研究中甚至出现下游昭平断面小于上游阳朔断面的情况(于爽等, 2015), 说明对环境变化极其敏感的岩溶河流而言, 传统的水化学-径流法无法满足流域尺度岩溶作用碳通量估算精度要求。需要通过高分辨率监测与高频取样把握不同季节(月份)水化学尤其是DIC昼夜循环变化。流域上下游河段碳通量倒置可能是没有考虑河流内部过程(如水生光合驱动消耗碳酸盐岩溶蚀产生的水体溶解无机碳、脱气作用等)对碳循环影响所导致的。

4.3 K^+ 和 Na^+ 含量变化

K^+ 和 Na^+ 在不同监测河段存在不同昼夜变化。峡背断面两者含量均低于其它三个断面(图8), 且

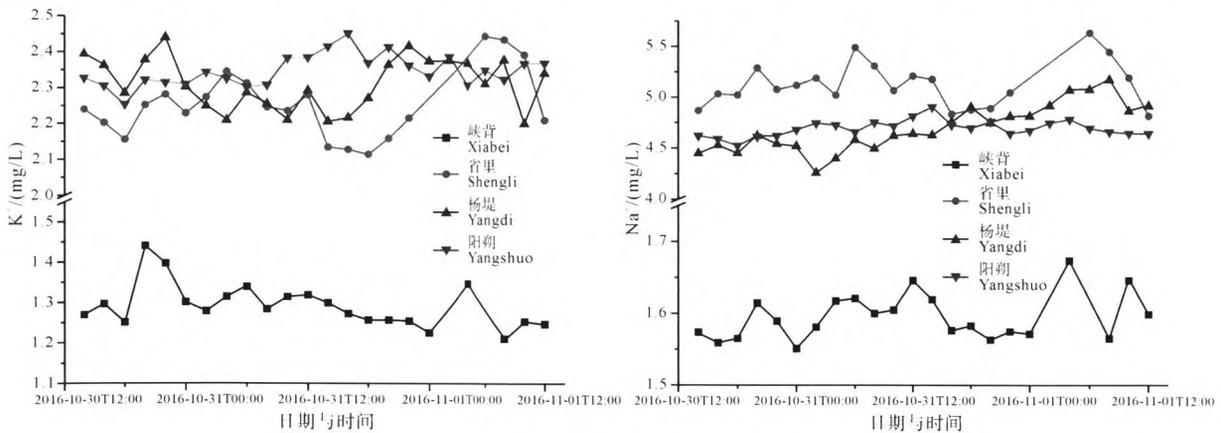


图8 四断面 K^+ 和 Na^+ 离子昼夜变化曲线
 Fig. 8 Day and night change of concentrations of K^+ and Na^+ at four monitoring sites

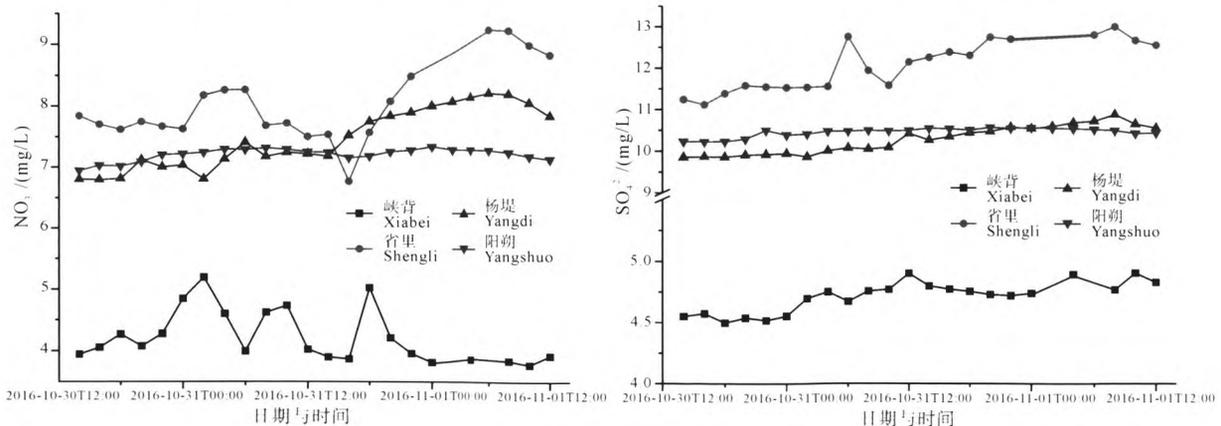


图9 四断面 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 昼夜变化曲线
 Fig. 9 Day and night change of concentrations of SO_4^{2-} and NO_3^- at four monitoring sites

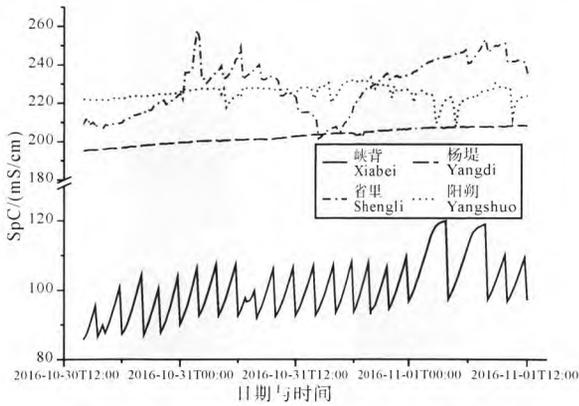


图 10 四断面电导率(SpC)昼夜变化曲线

Fig. 10 Day and night change of specific conductivity at four monitoring sites

没有明显的昼夜动态变化特征。省里断面两者均有白天下降夜间上升的昼夜动态变化, 杨堤断面 K^+ 也出现类似昼夜变化但 Na^+ 含量呈现上升趋势, 阳朔断面 K^+ 和 Na^+ 含量总体上均呈现略有上升趋势。

4.4 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量变化

峡背河段 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量也大大低于下游三个监测河段, 除了省里河段 NO_3^- 呈现白天下降夜间上升动态变化外, 其余多显示出略有上升变化趋势(图 9)。省里河段 NO_3^- 、 K^+ 和 Na^+ 呈现同样的白天下降夜间上升的昼夜变化规律, 受水生植物重要代谢过程之一的同化作用控制(Kurz et al., 2013)。峡背断面以上河段总体上水化学以指标含量低为特征, 表征水体离子总量大小的电导率(SpC)也说明了这点(图 10), SpC 越高反映水体离子总量越大。主要受硅酸盐岩分布流域地质背景控制, 且位于北部山区, 受人类活动影响较小。

4.5 SIC 和 pCO_2 变化

监测期间, 峡背河段 SIC 和 pCO_2 昼夜变化规律与其它三个断面显著不同, SIC 白天下降夜间上升, 而 pCO_2 夜间下降白天略有上升。省里至阳朔三个断面均呈现相反的变化动态, 即 SIC 夜间下降白

天上升, pCO_2 夜间上升白天下降(图 11)。省里河段昼夜变幅最大, 说明水生植物光合作用消耗水体 DIC 及伴随的 Ca 沉降能显著影响水体饱和度和 CO_2 分压, 白天光合作用利用 DIC 导致 CO_2 分压下降, SIC 上升, 水体处于过饱和状态, 夜间呼吸作用产生 CO_2 导致 CO_2 分压快速上升, SIC 下降, 水体处于不饱和状态, 可能发生潜在的脱气作用(图 11)。杨堤和阳朔河段水体均处于过饱和状态, CO_2 分压处于与大气平衡的临界线附近, 意味着随着流程的增加, 水体产生脱气的可能性在减小, 暗示上游水生植物通过光合作用利用水体 DIC, 一方面将 DIC 转化为有机碳形成碳汇, 另一方面有利于水体碳酸盐平衡并抑制水气界面 CO_2 逸出, 从而有效保障了岩溶碳汇的稳定性。峡背断面 SIC 均小于 0, 说明水体对方解石而言处于不饱和状态, 水体 CO_2 分压远高于大气, 其对数值最高达 -2.35(与大气 CO_2 平衡时此值为 -3.41, 图 11 中虚线), 相当于水体 CO_2 浓度为 4.470×10^{-6} , 具有较强的溶蚀能力。从 DO 和 HCO_3^- 昼夜变幅看, 该河段水生植物光合作用较弱, 但 pH 值呈现夜间上升白天缓慢下降的昼夜变化, 与一般光合作用产生的两者同步变化不一致, 而与 CO_2 分压夜间下降白天变化较小比较一致, 说明夜间有较强的脱气作用发生, 导致 pH 上升, 白天得到上游高 CO_2 分压河水的补给, 暗示峡背河段 pH 的昼夜变化主要受 CO_2 脱气作用控制, 掩盖了光合作用产生的正常变化规律。

5 结论

高分辨率监测和高频率取样结果表明, 漓江典型河段水化学存在较大差异, 且具有不同的昼夜变化特征。受补给流域地质背景控制, 北部硅酸盐岩山区河段水体 pH、SpC、Ca 等离子含量均较低, 下游随着岩溶区补给面积的增加, 水体中离子含量显著增高, 即碳酸盐岩风化对河流碳循环具有核心主

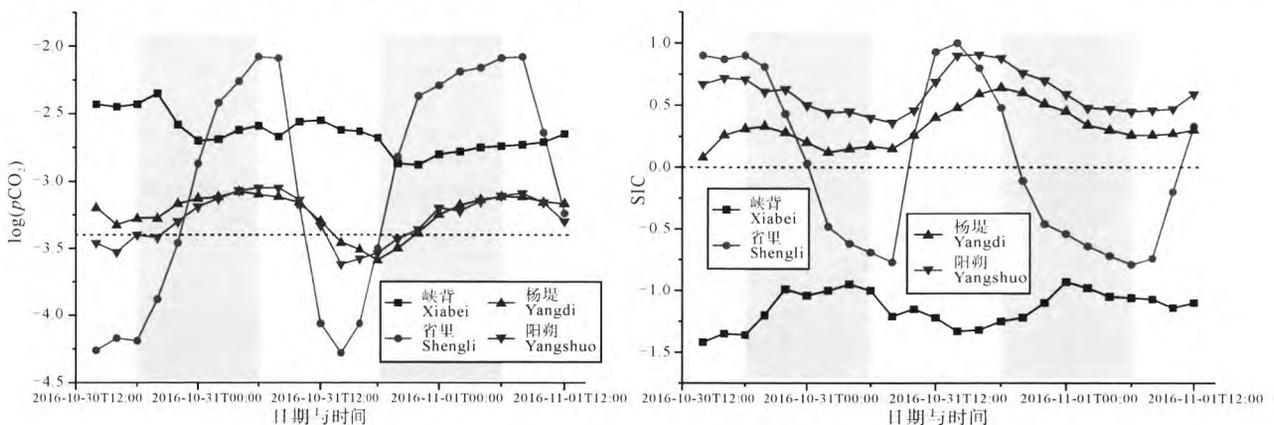


图 11 四断面方解石饱和指数(SIC)和水体 CO_2 分压(pCO_2)昼夜变化曲线

Fig. 11 Day and night change of SIC and pCO_2 at four monitoring sites

导作用。总体上,从北部山区到南部峰林平原区,即上游到下游,水温、pH、Ca²⁺和HCO₃⁻离子含量逐渐升高。在气象条件相似情况下,水化学昼夜变化主要受水生植物光合作用控制,如省里河段的水温、DO、pH、SpC、Ca²⁺和HCO₃⁻含量,或代谢过程(同化作用)控制,如K⁺、Na⁺和NO₃⁻离子含量。水生植物光合作用消耗水体DIC及伴随的Ca沉降能显著影响水体饱和度和CO₂分压,白天CO₂分压下降,SIC上升,水体处于过饱和状态,夜间呼吸作用产生CO₂导致CO₂分压快速上升,SIC下降,水体处于不饱和状态,可能发生潜在的脱气作用。杨堤和阳朔河段水体均处于过饱和状态,CO₂分压处于与大气平衡的临界线附近,意味着随着流程的增加,水体产生脱气的可能性在减小,说明秋冬季由岩溶作用溶蚀产生的碳汇是相对稳定的。

致谢: 感谢中国地质科学院岩溶地质研究所研究生赵海娟、曾发明、房君佳、王紫燕、张清华在野外监测与取样期间的帮助。感谢审稿专家和编辑对本文提出的宝贵意见。

Acknowledgements:

This study was supported by Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (No. YYWF201639), Guangxi Key Laboratory Construction Project (No. 16-380-13), China Geological Survey (No. DD20160111), and UNESCO/IUGS (No. IGCP 661).

参考文献:

- 段文军,王金叶,张立杰,李海防,黄华乾. 2014. 1960~2010年漓江流域降水变化特征研究[J]. 水文, 34(5): 88-93.
- 高全洲,沈承德,孙彦敏,易惟熙,邢长平,陶贞. 2001. 珠江流域的化学侵蚀[J]. 地球化学, 30(3): 223-230.
- 蒋忠诚,袁道先,曹建华,覃小群,何师意,章程. 2012. 中国岩溶碳汇潜力研究[J]. 地球学报, 33(2): 129-134.
- 李恩香,蒋忠诚,曹建华,姜光辉,邓艳. 2004. 广西弄拉岩溶植被不同演替阶段的主要土壤因子及溶蚀速率对比研究[J]. 生态学报, 24(6): 1131-1139.
- 刘再华,袁道先. 2000. 我国典型表层岩溶系统的地球化学动态特征及其环境意义[J]. 地质论评, 46: 324-327.
- 苗迎,章程,肖琼,赵海娟,李成习. 2018. 漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源[J]. 环境科学, 39(4): 1589-1597.
- 潘根兴,曹建华,何师意,徐胜友,陶于祥,滕永忠. 2001. 桂林丫吉岩溶试验场岩溶土壤碳转移与水排碳作用[J]. 自然科学进展, 11(7): 704-709.
- 潘根兴,曹建华. 1999. 表层带岩溶作用: 以土壤为媒介的地球表层生态系统过程[J]. 中国岩溶, 18(4): 287-295.
- 蒲俊兵. 2013. 重庆岩溶地下水氢氧稳定同位素地球化学特征[J]. 地球学报, 34(6): 713-722.
- 邬成碧. 1987. 兴安幅 1:20 万区域水文地质普查报告[R]. 贵阳: 贵州地矿局环境地质大队.
- 吴水木,曾华烟,孔繁业. 1983. 桂林幅 1:20 万区域水文地质普查报告[R]. 柳州: 广西水文地质工程地质队.

- 姚冠荣,高全洲,王振刚,何桐,张永领,刘昆,焦树林. 2008. 西江下游溶解无机碳含量的时空变异特征及其输出通量[J]. 地球化学, 37(3): 258-264.
- 于爽,杜文越,孙平安,黄婕,罗惠先,李幼玲,何师意. 2015. 亚热带典型河流水化学特征、碳通量及影响因素[J]. 水文, 35(4): 33-41.
- 袁道先,刘再华,林玉石. 2002. 中国岩溶动力系统[M]. 北京: 地质出版社: 39-42.
- 张强. 2012. 岩溶地质碳汇的稳定性——以贵州草海地质碳汇为例[J]. 地球学报, 33(6): 947-952.
- 章程,汪进良,蒲俊兵. 2015. 地下河出口河流水化学昼夜动态变化——生物地球化学过程的控制[J]. 地球学报, 36(2): 197-203.
- 章程. 2010. 不同土地利用下溶蚀速率季节差异及其影响因素[J]. 地质论评, 56: 136-140.
- 章程. 2011. 不同土地利用下的岩溶作用强度及其碳汇效应[J]. 科学通报, 56(26): 2174-2180.
- 赵海娟,肖琼,吴夏,刘凡,苗迎,蒋勇军. 2017. 人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响[J]. 环境科学, 38(10): 4108-4119.

References:

- CICERONE D S, STEWART A J, ROH Y. 1999. Diel cycles in calcite production and dissolution in a eutrophic basin[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 18: 2169-2177.
- DUAN Wen-jun, WANG Jin-ye, ZHANG Li-jie, LI Hai-fang, HUANG Hua-qian. 2014. Characteristics of Precipitation in Lijiang River Basin during 1960~2010[J]. Journal of China Hydrology, 34(5): 88-93(in Chinese with English abstract).
- FINLAY J C. 2003. Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed[J]. Biogeochemistry, 62, 231-252.
- GAO Quan-zhou, SHEN Cheng-de, SUN Yan-min, YI Wei-xi, XING Chang-ping, TAO Zhen. 2001. Chemical weathering in Zhujiang River catchment[J]. Geochimica, 30(3): 223-230(in Chinese with English abstract).
- GUASCH H, ARMENGOL J, MARTÍ E. 1998. Diurnal variation in dissolved oxygen and carbon dioxide in two low-order streams[J]. Water Research, 32: 1067-1074.
- HARTLEY A M, HOUSE W A, LEADBEATER B S C. 1996. The use of microelectrodes to study the precipitation of calcite upon algal biofilms[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 183: 498-505.
- HAYASHI M, VOGT T, MAHLER L, SCHIRMER M. 2012. Diurnal fluctuations of electrical conductivity in a pre-alpine river: Effects of photosynthesis and groundwater exchange[J]. Journal of Hydrology, 450-451: 93-104.
- HÉLIE J-F, HILLAIRES-MARCEL C, RONDEAU B. 2002. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River— isotopic and chemical constraint[J]. Chemical Geology, 186(1): 117-138.
- JIANG Zhong-cheng, YUAN Dao-xian, CAO Jian-hua, QIN Xiao-qun, HE Shi-yi, ZHANG Cheng. 2012. A Study of Carbon Sink Capacity of Karst Processes in China[J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(2): 129-134(in Chinese with English abstract).
- KURZ M J, MONTEY V, MARTIN J B, COHEN M J, FOSTER C R. 2013. Controls on diel metal cycles in a biologically productive carbonate-dominated river[J]. Chemical Geology, 358: 61-74.
- LANGMUIR D. 1997. Aqueous Environmental Chemistry[M].

- Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- LI En-xiang, JIANG Zhong-cheng, CAO Jian-hua, JIANG Guang-hui, DENG Yan. 2004. The comparison of properties of karst soil and karst erosion ratio under different successional stages of karst vegetation in Nongla, Guangxi[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 24(6): 1131-1139(in Chinese with English abstract).
- LIU Z, GROVES C, YUAN D. 2004. South China karst Aquifer Storm-scale Hydrogeochemistry[J]. *Ground Water*, 42: 491-499.
- LIU Z, LIU X, LIAO C. 2008. Daytime deposition and nighttime dissolution of calcium carbonate controlled by submerged plants in a karst spring-fed pool: insights from high time-resolution monitoring of physico-chemistry of water[J]. *Environmental Geology*, 55: 1159-1168.
- LIU Zai-hua, YUAN Dao-xian. 2000. Features of geochemical variations in typical epikarst systems of China and their significance[J]. *Geological Review*, 46: 324-327(in Chinese with English abstract).
- MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, ZHAO Hai-juan, LI Cheng-xi. 2018. Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in Lijiang River[J]. *Environmental Science*, 39(4): 1589-1597(in Chinese with English abstract).
- MONTEY V, MARTIN J B, COHEN M J, FOSTER C, KURZ M J. 2011. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river[J]. *Chemical Geology*, 283(1-2): 31-43.
- NIMICK D A, CLEASBY T E, MCCLESKEY R B. 2005. Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream[J]. *Environmental Geology*, 47: 603-614.
- NIMICK D A, GAMMONS C H, PARKER S R. 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review[J]. *Chemical Geology*, 283(1-2): 3-17.
- PAN Gen-xing, CAO Jian-hua, HE Shi-yi, XU Sheng-you, TAO Yu-xiang, TENG Yong-zhong. 2001. Soil carbon transfers and transports in water of Yaji experiment site, Guilin[J]. *Progress in Natural Science*, 11(7): 704-709(in Chinese).
- PAN Gen-xing, CAO Jian-hua. 1999. Karstification in epikarst zone: earth surface ecosystem processes taking soil as a medium[J]. *Carsologica Sinica*, 18(4): 287-295(in Chinese with English abstract).
- PARKER S R, GAMMONS C H, POULSON S R. 2007. Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved Inorganic carbon, upper Clark Fork River, Montana, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 22(7): 1329-1343.
- PARKHURST D L, APPELO C A J. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) —A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]/US. Geological Survey Water-Resources Investigations Report (SuDoc I 19.42/4-99-4259), 312.
- POULSON S R, SULLIVAN A B. 2010. Assessment of diel chemical and isotopic techniques to investigate biogeochemical cycles in the Upper Klamath River, Oregon, USA[J]. *Chemical Geology*, 269(1): 3-11.
- PU Jun-bing. 2013. Hydrogen and Oxygen Isotope Geochemistry of Karst Groundwater in Chongqing[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 34(6): 713-722(in Chinese with English abstract).
- SIMONSEN J F, HARREMOËS P. 1978. Oxygen and pH fluctuations in rivers[J]. *Water Research*, 12: 477-489.
- SPIRO B, PENTECOST A. 1991. One day in the life of a stream—a diurnal inorganic carbon mass balance for a travertine-depositing stream (Waterfall Beck, Yorkshire)[J]. *Geomicrobiology Journal*, 9: 1-11.
- TOBIAS C, BÖHLKE J K. 2011. Biological and geochemical controls on diel dissolved inorganic carbon cycling in a low-order agricultural stream: Implications for reach scales and beyond[J]. *Chemical Geology*, 283(1-2): 18-30.
- VOGEL J C. 1993. Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis[C]/stable isotopes and plant carbon-water relations. Academic Press Inc, 29-46.
- WU Cheng-bi. 1987. Regional Map and Report of the Hydrogeology for the Xing'an sheet at the Scale of 1:200,000[R]. Guiyang: The Environmental Geological Survey Team of the Guizhou Geological and Mineral Bureau(in Chinese).
- WU Shui-mu, Zeng Hua-yan, Kong Fan-ye. 1983. Regional Map and Report of the Hydrogeology for the Guilin sheet at the Scale of 1:200,000[R]. Liuzhou: The Geological and Engineering Geological Survey Team of the Guangxi Autonomous Region(in Chinese).
- YAO Guan-rong, GAO Quan-zhou, WANG Zhen-gang, HE Tong, ZHANG Yong-ling, LIU Kun, JIAO Shu-lin. 2008. Seasonal and spatial variations of dissolved inorganic carbon in the low-er reaches of the Xijiang River and its export flux[J]. *Geochimica*, 37(3): 258-264(in Chinese with English abstract).
- YU Shi, DU Wen-yue, SUN Ping-an, HUANG Jie, LUO Hui-xian, LI You-ling, HE Shi-yi. 2015. Study on Chemical Characteristics, Carbon Flux and Influencing Factors of Typical Rivers in Subtropics[J]. *Journal of China Hydrology*, 35(4): 33-41(in Chinese with English abstract).
- YUAN Dao-xian, LIU Zai-hua, LIN Yu-shi. 2001. Karst dynamics systems in China[M]. Beijing: Geological Publishing House: 39-42(in Chinese).
- ZHANG Cheng, WANG Jin-liang, PU Jun-bing. 2015. Diel aqueous chemical cycling in a typical karst spring-fed stream: Controls of biogeochemical processes[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 36(2): 197-203(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Cheng, YUAN Dao-xian, CAO Jian-hua. 2005. Analysis on the environmental sensitivities of typical dynamic epikarst system at the Nongla monitoring site, Guangxi, China[J]. *Environmental Geology*, 47(5): 615-619.
- ZHANG Cheng. 2010. Seasonal variation of dissolution rate under the soil at different landuses and its influence factors[J]. *Geological Review*, 56: 136-140(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Cheng. 2011. Carbonate rock dissolution rates in different landuses and their carbon sink effect[J]. *Chinese Science Bulletin*, 56(35): 3759-3765.
- ZHANG Qiang. 2012. The Stability of Carbon Sink Effect related to Carbonate Rock Dissolution: A Case Study of the Caohai Lake Geological Carbon Sink[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6): 947-952(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, LIU Fan, MIAO Ying, JIANG Yong-jun. 2017. Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River[J]. *Environmental Science*, 38(10): 4108-4119(in Chinese with English abstract).