第 34 卷 第 1 期	中国岩溶	Vol. 34 No. 1
2015 年 2 月	CARSOLOGICA SINICA	Feb. 2015

章程.岩溶区河流水化学昼夜变化与生物地球化学过程[J].中国岩溶,2015,34(1):1-8. DOI:10.11932/karst20150101

岩溶区河流水化学昼夜变化与生物地球化学过程

章 程

(中国地质科学院岩溶地质研究所/联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室,广西桂林 541004)

摘 要:河流水化学昼夜动态变化的研究有助于揭示水体中相对快速的生物地球化学过程(河流内过程),同时也有助于判别上游补给区流域过程。已有的研究表明生物过程(光合作用与呼吸作用)、地球化学过程(碳酸盐平衡、碳酸钙沉积)是控制河流 pH、SpC、Ca²⁺和 HCO₃ 含量昼夜变化的主要因素。不同级别、类型及河床微环境均会对水化学昼夜变化产生影响,与气温密切相关的光合作用是产生河水 pH 值和 DO 昼夜变化的主控因素。在偏碱性与富含钙离子的岩溶河流,有机体的钙化作用与酸分泌可能对光合作用具有重要作用,从而导致水体中 Ca²⁺和 HCO₃ 出现白天下降一夜间回升的昼夜动态变化,下降幅度达 20%~30%。水生植物通过光合作用产生 DIC(主要为 HCO₃)的原位沉降,是真正意义上的净碳汇。昼夜生物地球化学循环及效应研究有助于全面认识岩溶区碳循环特征及岩溶含水层源汇关系,尤其是岩溶碳汇稳定性与净碳汇估算;同时对长时间尺度河流监测计划的制定具有重要意义。

关键词:河流;水化学昼夜变化;生物地球化学过程;岩溶;碳汇效应

中图分类号:P642.25 文献标识码:A 文章编号:1001-4810(2015)01-0001-08

0 引 言

作为地球关键带的三大过程之一^[1],生物地球化 学过程将生物过程与非生物过程联系在一起,它与水 文过程相互耦合,推动了生态过程的持续进行,又共 同决定了关键带的整体形态与功能^[2],在全球变化与 岩溶碳循环研究领域,了解生物地球化学过程、影响 因素与机制,对解决岩溶作用时间尺度与碳汇稳定性 问题具有至关重要的作用^[3]。岩溶作用消耗的 CO₂ 可直接来自降雨或间接来自植被生长过程的光合作 用及其后产生枯枝落叶的分解作用,共同进入岩溶含 水层导致碳酸盐岩溶蚀(图 1)^[4]。从图 1 可看出碳 在岩溶含水层系统中的迁移过程:部分因洞穴沉积 (石笋等)及泉口钙化沉积等脱气产生 CO₂ 而返回大 气,部分无机碳(主要是 HCO₃)被水生植物光合作 用利用转换为有机碳,在水库或湖泊等水体中还可能 进一步通过微生物碳泵转换为较稳定的半活性溶解 有机碳(Semi – Labile Dissolved Organic Carbon (SLDOC))或惰性有机碳(Recalcitrant Dissolved Organic Carbon(RDOC))^[5-7]。可见水库及河流生 物地球化学过程一方面可反映含水层及流域过程,另 一方面具有自然碳汇(碳储)功能,但碳汇的量级与影 响因素、淡水碳储的微生物作用机制研究等仍处于起 始阶段。

得益于高分辨率自动化在线监测仪器与高频率 自动取样技术的完善,1990年代以来,越来越多的研 究开始关注于昼夜尺度生物地球化学过程^[8]。昼夜 动态至季节等短时间尺度变化的研究一方面有助于 揭示水体中相对快速的生物地球化学过程(河流内过 程),同时也有助于判别上游补给区流域生物过程。 已有的对不同级别河流研究表明生物过程(光合作用 与呼吸作用)、地球化学过程(碳酸盐平衡、碳酸钙沉

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(12120113014200,12120114006301)、广西科学技术计划项目(桂科能 1298018-6)、国土资源部公益性 科研行业专项基金(201111022,201311148)、国家自然科学基金(41202185)和 IGCP 598 项目联合资助

作者简介:章程(1965-),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。E-mail:chzhang@karst.ac.cn。 收稿日期:2014-08-25

积)是控制河流 pH 值、电导率(SpC)、Ca²⁺和 HCO₃ 含量昼夜变化的主要因素,其中以来自小溪流,尤其 是由岩溶泉水补给的小溪流(流量 $< 0.1 \text{ m}^3/\text{s}$)^[8]研 究结果居多,部分来自相对较大流量溪流(流量 $< 5 \text{ m}^3/\text{s}$)^[9]或大型河流(流量 $> 10 \text{ m}^3/\text{s}$)^[10]。

由于岩溶作用通过消耗 CO₂生成碳酸盐 (HCO₃⁻),因而高含量 HCO₃⁻是岩溶地下水的显著特 征之一。有研究表明岩溶作用产生的碳汇可能是全球 遗漏汇的重要组成部分^[11],在岩溶区富含水生植物的 地表河流中,导致水中 DIC(主要为 HCO₃⁻)沿河段丢 失的主要原因是水生植物通过光合作用产生 DIC 原位 沉降,是真正意义上的碳汇^[12-13],但其强度、季节变化 与主控因子仍不是十分清楚,值得研究。

研究岩溶区地表河流水化学昼夜动态变化规律 与生物地球化学过程,不仅能揭示水化学无机组分昼 夜循环的控制因素,也有助于更好理解岩溶作用过程 中无机碳与有机碳的快速转换特性,加深对岩溶作用 生物地球化学过程特性,即短时间尺度属性的认识, 对提高岩溶碳汇的估算精度有重要意义,对长时间尺 度流域水质监测计划的制定也有重要指导作用。



图 1 岩溶系统中 CO2运移模式(据文献[4]修改)

Fig. 1 Migration model of CO₂ in a karst system (modified after literature [4]) 绿线代表进入含水层 CO₂通量;红线代表返回大气 CO₂通量;绿线+蓝虚线代表碳随水体迁移路径;DIC→DOC 表征部分无 机碳因水生植物光合作用转换为有机碳;DOC→SLDOC 或 RDOC 表征部分有机碳因微生物碳泵转换为半活性溶解有机碳 或惰性有机碳(碳储-图中灰色部分)

1 水化学昼夜变化特征

影响 pH 值、DO、SpC、Ca²⁺及 HCO₃⁻等水化学 指标 昼 夜 变 化 的 因 素 很 多^[14]。如水 温 的 昼 夜 波 动^[15]、水生植物光合作用^[16]、白天的蒸发^[17]、上游污 水处理厂的日排放^[18-19]均可产生 SpC 或其它离子 含量的日动态变化。

在中性一偏碱性环境下,影响河流水化学昼夜变 化的主要地球化学过程有水生植物及藻类的光合作 用与呼吸作用、生物量、水气界面的热能交换及流量 等。总体上,白天气温高,光照强,导致水温升高,水 生植物以光合作用为主,吸收 CO₂释放 O₂,水体 pH 值、DO 和氧化还原电位(Eh)随之升高,硝化作用增 强(铵态氮向硝态氮转化);夜间气温下降,水生植物 以呼吸作用为主,吸收 O₂释放 CO₂,水体 pH 值、DO 和 Eh 下降,反硝化作用增强(硝态氮向分子态氮转 化)。

一般在夏季,流量较小或河道宽且水浅的河流, 水温的昼夜变幅较大^[14],水温往往滞后气温1~2小时,且pH值、DO与气温之间不存在明显的相位差, 即具有同步的有规律的白天一夜间动态变化,说明与 气温密切相关的光合作用是产生河水 pH 值和 DO 昼夜变化的主控因素。

Ca²⁺、Mg²⁺和 HCO₃离子含量呈现白天下降、 傍晚上升的昼夜变化动态,夜间恢复到地下河补给相 应离子含量水平,呈平坦的宽峰。如西南典型地下河 出口河流夏季 Ca²⁺和 HCO₃离子含量白天下降幅度 均超 过 20%,已有研究显示这一幅度可高达 30%^[20-22]。说明水温上升,水生植物光合作用利用 HCO₃,导致 DIC 含量的下降,同时形成 CaCO₃沉淀 (方程(1)):

Ca²⁺+2HCO₃→CH₂O+CaCO₃(s)+O₂ (1) 矿山开采的影响会导致河水水体微量元素出现 显著的昼夜变化,如在北洛矶山脉的碱性河流中,溶 解砷含量白天增幅达40%^[23-24]。美国蒙塔纳州 Clark Fork河上游2003年的监测结果表明^[25],溶解 锰和锌的夜间增幅最大,分别为100%和500%,总悬 浮固体(TSS)夜间最大值为白天最小值的3.6倍,两 个相距1.2 km的监测点(水体运移时间约为2.5 小 时)锰和锌含量同步变化(无相位差),暗示此种昼夜 循环变化是河流内部过程,受上游地下水补给影响极 小,受水温与 pH 值控制的沉积物(底栖或悬浮)吸附 作用、锰锌与钙同沉积效应,尤其是受生物膜控制的 氧化还原作用可能是产生微量元素昼夜变化的主要 原因^[25]。

尽管监测月份相同,不同级别的河流也会对水化 学昼夜变化产生不同的影响,如瑞士 Thur 河(莱茵 河支流),属于高级别支流^[10]。监测日期 2010 年 9 月 22~24 日,气温变幅较大,为 11.5~26.6°C。流 量为 11.2~13.3 m³/s,平均流量 12.1 m³/s。水温 变幅小,为13.5~17.5°C,最大值滞后气温最大值约 2小时,DO 昼夜变化范围为 7.9~19.5 mg/L,电导 率(SpC)为 550~465 µs/cm, pH 相对较高, 为 8.2~ 8.95。「HCO₃]离子浓度为 3.85~4.55 mmol/L, [Ca²⁺]离子浓度为 1.48~1.86 mmol/L,DIC 日降 幅为15.4%。美国印第安纳州 Sugar Creek 河,属于 一级支流(初次形成地表水的溪流)[26],监测时间 2003年9月,流量~30L/s,水深15cm。水温变化较 大,为17~27°C,pH值相对较小,为7.65~8.25, [Ca²⁺+Mg²⁺]含量为 2.8~3.5 mmol/L,DIC 含量 为 3.85~5.0 mmol/L, DIC 日降幅为 23%, 明显高 于 Thur 河。

通常情况下,由于与大气碳同位素交换和(或)水 生植物光合作用的原因,从上游到下游¹³ C_{DIC} 同位素 会逐渐富集^[27-28]。但含有不同碳同位素背景河水的 混合作用会导致这一规律发生转变。如五大湖水补给的圣劳伦斯河,同时接受 δ^{13} C_{DIC} 同位素偏负的岩溶水 (-14.21‰~7.31‰)一和变质岩裂隙水(-11.33‰ ~-4.08‰),混合作用导致下游 δ^{13} C_{DIC} 同位素值 (-6.83‰~0.93‰)低于上游 δ^{13} C_{DIC} (-3.84‰~ 0.4‰),且具有强烈的季节变化特征,春季低,夏末高, 与流量呈显著的负相关,与 SpC 呈显著正相关^[29]。

2 河流生物地球化学过程

近三十年来,各国学者对水生植物光合作用、 CO₂脱气、碳酸盐平衡与碳酸钙沉降之间的相互关系 已作了大量监测与研究,代表性的有法国^[30]、英 国^[31]、西班牙^[32]、瑞士^[33]、美国^[12,34-35]。

2.1 光合作用与呼吸作用

水生植物是水域生态系统和湿地生态系统中重 要的组成部分,水生植物与陆生植物最大的区别在于 进行光合作用时是否具有利用重碳酸盐(HCO₃⁻)的 能力。研究发现,大约有 50%的沉水植物除了利用 CO₂外还使用 HCO₃⁻ 作为无机碳源^[36]。水体中的无 机碳形态由 pH 值决定,大多数淡水 pH 值均高于 7, 溶解的无机碳形态主要以 HCO₃⁻ 为主^[37],而偏碱性 和高含量 HCO₃⁻ 正是岩溶地下水的显著特征之一, 也就是说,岩溶水体中丰富的重碳酸盐离子为光合作 用提供了有利条件。

河流 pH、溶解氧及电导率、重碳酸根离子与无 机碳同位素等动态变化与已有研究由光合作用及呼 吸作用产生的 pH 和 DO 昼夜变化有较好的一致 性^[38,25,22]。pH 和 DO 数据夜间表现为平谷,次日早 上达到最大值(多持续 1 小时)^[38,13]。电导率则与 pH 和 DO 呈现负相关,下午出现最低值(~16:00), 晚间出现最高值(~22:00)。

HCO₃⁻与 δ¹³ C_{DIC} 出现显著的昼夜变化, 白天 δ¹³ C_{DIC} 的增大和 HCO₃⁻含量的减少, HCO₃⁻最小值 出现在下午 3:00-6:00, 最大值出现在上午 8:00-9:00。HCO₃⁻昼夜减小幅度为 15%~30%, 说明水生 植物光合作用是产生水体中 DIC 浓度变化的主要控制 因素^[5]。也就是说, 白天水生植物光合作用在利用水 体中 DIC, 即 DIC 通过光合作用在发生原位沉降^[39,31]。 水生植物光合作用过程是一个净碳汇过程, 而这一部 分碳汇在现有岩溶区碳汇估算中没有被考虑。

2.2 脱气作用

水温的昼夜变化可影响水体 CO₂的交换和碳酸 盐的溶解度。温度升高水体 CO₂溶解度减少,产生 脱气作用,pH 值上升。但从大量监测数据曲线分析 看,水温低值区(尖谷)对应的 pH 值和溶解氧高值区 (平缓谷)差异较明显,暗示昼夜尺度水温变化不是控 制水体 CO₂和 pH 值的主要因子。有研究文献表明, pH 值变化的极少部分(<1%)是由温度变化引起 的^[40]。

 $δ^{13}$ C_{DIC}值的时空变化规律可用于评估与生态系统相关的脱气作用、碳酸盐溶解与沉积过程。如桂林地区岩溶大泉的δ¹³ C_{DIC}平均值为-12‰,与土壤CO₂密切相关的典型岩溶水系统δ¹³ C_{DIC}值基本一致^[41],但地下河水δ¹³ C_{DIC}平均值更偏负,为-14‰^[42]。

水生植物通过光合作用吸碳,一般情况优先消 耗¹²C,导致水体 DIC 含量下降和 δ^{13} C_{DIC} 值上升(C₃ 植物富集因子 $\epsilon \sim 20\%$)^[43],这一效应随脱气作用而 有所加强(20°C 时富集因子 $\epsilon \sim 8.5\%$)^[41];反之,呼 吸作用会导致 δ^{13} C_{DIC} 值下降,因为加入了同位素较 轻的生物成因的 CO₂(C₃ 植物 δ^{13} C - CO₂为 -20% ~ -30‰)^[44,41]。

美国 652 个溪流水文监测站的调查数据表明, 40%的监测站点河水处于碳酸钙饱和或过饱和状态^[26],暗示水生植物对河水 pH、Ca 沉积过程有显著 影响,且类似过程可能正在众多流域发生。因此,基 于河水质量平衡的 CO₂脱气量估算必须考虑碳酸钙 沉积与溶蚀^[45]。

对地下河出口河流而言,大量的脱气作用可能发 生在地下水转化为地表水的初始河段并很快趋于平 衡。

2.3 地球化学过程

光合作用消耗溶解 CO_2 或 $(HCO_3^- + H^+)$ 促进 方程式(2)化学平衡向右进行,同时释放氧气,导致 H⁺活度较少,pH 值上升并伴随 DO 的同步上升。

 $H^{+} + HCO_{3}^{-} \longleftrightarrow H_{2}CO_{3}(aq) \longleftrightarrow H_{2}O + CO_{2}(g) \Rightarrow CH_{2}O + O_{2}$ (2)

水体中还存在如下化学平衡反应(方程式 3), [CO₃²⁻]活度计算如公式 4。

 $H^{+} + CO_{3}^{2-} \longleftrightarrow HCO_{3}^{-}$ (3) $\Gamma CO_{3}^{2-} \neg - K \Gamma HCO_{-}^{-} / \Gamma H^{+} \neg$ (4)

$$\left[\operatorname{CO}_{3}^{2^{-}}\right] = \operatorname{K}_{2}\left[\operatorname{HCO}_{3}^{-}\right] / \left[\operatorname{H}^{+}\right]$$
(4)

从方程(2)可以看出,脱气作用消耗等量的 H⁺ 和 HCO₃,但它对 H⁺的影响程度更强。因为水体中 后者的浓度比前者大几个数量级,因此,公式 3 右侧 离子活度比值趋向于增大,也就是说通过反应(3)向 左进行增加了[CO₃²⁻]活度,而 CO₃²⁻离子浓度的增 加则有利于产生 Ca²⁺的沉降(方程 5)。

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3(s)$$
 (5)
 $ufrightarrow CaCO_3(s)$ (5)

形式的岩溶水体中,水生生物进行光合作用时先将其转化为 CO₂,且消耗 H⁺。氢离子可以通过胞内或胞 外酸分泌提供,或通过钙化作用(ATP 酶控制)^[46]获 得补充(方程 6)。

$$Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3(s) + 2H^+$$
 (6)
综合方程(2)和(6)可获得如下结果:

 $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3(s) + CH_2O + O_2(7)$

可见,在富含钙离子的岩溶水体中,有机体钙化 过程可促进 HCO₃ 质子化。钙化作用产生的 2 mol H⁺可使 2 mol HCO₃ 质子化,进一步生成 2 mol CO₂。1 mol CO₂用于钙化,1 mol CO₂用于光合作 用,从而导致水体中 Ca²⁺和 HCO₃ 出现昼夜动态变 化特征。

3 河流生物地球化学过程的影响因素

3.1 含水介质差异与河流级别的影响

CaCO₃沉积接近饱和状态时,白天因光合作用 (高 pH 值)产生溶解无机碳降低与夜间 CaCO₃溶解 (低 pH)可能处于不平衡状态,暗示对富含水生植物 的小型溪流而言,河床储存无机碳是重要的净无机碳 汇。如美国佛罗里达 Ichetucknee 岩溶泉补给的 5.4 km的河道内,由水生植物光合作用所消耗的溶 解无机碳(DIC,主要为 HCO₃)为 138 mmol/m·d ^[12],在水热配套的中国西南区地下河出口河流 DIC 的消耗量达1152 mmol/m·d,较 Ichetucknee 岩溶 泉补给的河流高近 9 倍[13]。接近海岸带的大型河流 监测数据表明碳酸盐矿物饱和指数(SI)有显著增加, 反映河流水化学随时间而产生的累积效应,如光合作 用与碳酸盐沉积,其中也隐含上游支流地下水补给产 生的下降效应。普遍出现在大型河流的低 DIC 含量 与碳酸钙饱和状态说明河水水化学演化已处于相对 稳定状态,即接近于与大气 CO2 的平衡状态[47],但并 不能反映出补给区一二级支流 DIC 昼夜循环的累积 效应[26]。

1970年代以来,美国印第安纳洲 Sugar Creek 河 方解石饱和指数显著增加,而且发现有碳酸钙沉积, 这与密西西比河流域下游观测到的碱度上升现象不 一致,碱度的上升被认为是在人类活动影响下流域风 化作用增强的结果^[48-50]。得益于更多的养分输入, 河流初级生产力得到加强(或伴随碳酸钙沉积),从而 消耗更多的 DIC。这会抵消一部分因上游流域输入 的河流 DIC/碱度增加量^[48-50]。但上述密西西比河 流域碳循环计划的研究结果指示,在受碳酸盐矿物反 应和脱气作用的联合影响,由 O₂和δ¹⁸O₂模型计算获

5

取的初级生产力不能直接作为河流 DIC 丢失量(被水生植物光合作用吸收)的替代指标。同样,DIC 丢失量的变化具有强烈的昼夜循环特征,但这一特征在长时间尺度监测数据集中没有得到完整反应。

Hélie 等利用同位素与水化学指标研究了加拿 大圣劳伦斯河溶解无机碳碳源与通量季节变化^[29]。 该河流是全球第 16 大河流(按淡水输入海洋总量 计),补给区为 5 大湖区,它的颗粒物通量相对较低。 属于冬寒夏凉的高纬度河流,水温 0~24.3°C,流量 变化大,在 8 700~26 000 m³/s,平均流量为 12 311 ±100 m³/s。

全球河流输入海洋的 DIC 年通量约为 0.38× 10^{15} gC^[51]。圣劳伦斯河年 DIC 输出通量约为(6~7)× 10^{12} gC/a,占全球河流年 DIC 输出量的 $1.5\%^{[29]}$ 。据蒙特利尔下游至魁北克河段高频(2周取样一次)监测数据(1998.1-1999.5)结果,圣劳伦斯河全年尺度均表现为大气 CO₂源,此前有研究表明该河流在冬春季表现为大气 CO₂源,夏秋季为大气 CO₂汇^[52],主要原因是监测时间段与取样频率的不同。可见监测时段长短、取样频率的高低均对长时间尺度(季节与年际)水化学动态变化规律的认识产生重要影响,不同的监测计划可导致不同甚至相反的结论。

一般地,由岩溶地下水补给的河水 pH、碱度、 SpC及 DIC含量均比由碎屑岩或变质岩区裂隙水补 给的河水高,水体溶解无机碳同位素更加偏负,且水 化学季节变化更加显著。如位于高纬度地区且发源 于碳酸盐岩流域的 Mascouche 河(圣劳伦斯河支 流),冬季河水碱度较高(2.5~4.74 mmol/L),受融 雪水的影响,春季河水碱度降低(1.33~2.09 mmol/ L),而干流圣劳伦斯河(大型河流)的 DIC季节变化 不显著,且下游的含量低于上游。水中 P_{co2}分压冬 季最高,春季融雪后有所下降,但全年始终高于与大 气 CO₂平衡临界点,暗示河流扮演大气 CO₂源角色。

3.2 城镇化与农业活动的影响

与低 NO₃ 含量(<1 mg/L)岩溶河流中白天下 降夜间升高的变化不同^[53],受农业活动的影响,河水 中 NO₃ 离子含量相对较高,昼夜变化总体上表现为 白天高夜间低,下午含量快速升高傍晚逐渐下降的趋 势^[54]。白天光合作用产生 DO、pH 值和 Eh 值的上 升,促进硝化作用的进行,白天的硝化速率是夜间的 3~4 倍(以硝酸盐含量的增加计)^[55],因而午后 NO₃ 浓度的小幅上升应与硝化作用过程有关,类似 的昼夜动态变化现象也在 Gammons 等(2011)^[55]的 研究中出现,该文的研究河流具有接纳类似面上硝酸 盐污染物(城镇化)的特点,水体中 NO₃ 含量较高(6 ~19 mg/L)。夜间随着溶解氧含量的快速下降,不 再抑制 NO₃ 向底栖微藻的传输,反硝化过程开始发 挥作用,导致夜间 NO₃ 含量的逐渐下降。但总体上 沿河流流程 NO₃ 离子呈现减小趋势,且减小的量远 远大于其昼夜变幅,可能暗示水生生物的同化作用仍 是控制 NO₃ 、K⁺等营养离子流失的主要因素^[54-55]。

3.3 河流微环境的影响

不同的水生生物和河床类型均对水体水化学昼 夜变化有显著影响,如富含水生附着生物(微生物及 藻类等)的砾石类河床也对水体 pH 值和 DO 昼夜变 化起重要作用,一般高温的夏季昼夜变幅比冬季大, 但低温的冬季(0~5°C)仍可以见到两者的昼夜变 化^[10]。此类河流当河水超过一定流量(150 m³/s)时 会冲走河床附着生物和生物膜,从而导致光合作用速 率的显著下降^[56,10]。

印第安纳州西部 Iroquois 流域 Sugar Creek 支 流河床水一沉积物界面附近监测到高含量的固相无 机碳^[26],可能是在光合作用驱动下,水体中内源无机 碳通过碳酸盐矿物沉积形成。高含量固相无机碳主 要分布在表层沉积物(0~8 cm),向下则急剧下降, 沉积物内孔隙水 pH 值比河面水体低 0.5 个单位, P_{co2}分压则高 3~5 倍。沉积物内碳含量的下降反映 了碳酸盐沉积的减弱或沉积物内低 pH 值孔隙水环 境条件下溶解过程的发生。

4 对长时间尺度河流监测计划启示

对长时间尺度河流矿物饱和指数(SI)、pH 值及 碱度等变化趋势评估,尤其是 SI 长时间尺度的增加 趋势能否代表整个流域输入的变化,或各支流内作用 过程的变化?因素可能比较复杂,不同的碱度测试方 法^[48]或因电极漂移(多发生在数据记录阶段)产生的 假性 pH 值^[57,48]均可能导致分析或计算过程中产生 与时间相关的 SI 值偏差。

如美国地调局曾在 1960-1990 年代实施过国家 河流水质监测网络(NASQAN)计划,监测到 30 年中 SI 的增加与同时期 pH 值的增加趋势一致,并认为 pH 值增加、二氧化碳分压与钙离子含量的减少主要 归功于土壤呼吸的变化和陆地碳向水体的输送,只有 部分与河流内过程有关,如初级生产(可从溶解氧饱 和度的变化得到验证)^[57]。但所有监测到 SI 与 pH 同步变化的监测站并没有发现两者与碱度之间的同 步变化趋势^[26]。

一级支流(本文中指初次形成地表水流的河流)

DIC 浓度的昼夜循环及通量变化对河流监测计划的 制定及水质变化的合理解译极其重要。如美国印第 安纳州西部 Sugar Creek 河的监测结果表明^[26],利用 清晨与傍晚监测数据计算获得的日 DIC 通量差别超 过23%,显然单一时间点的数据均不能代表河流 DIC 日通量。一般地,水样取样多在 DIC 含量较低 的白天进行,因而有可能低估河流系统向下游输送的 DIC 通量。监测计划中,取样时间的不统一可能产生 数据结果偏差,从而导致长时间尺度变化趋势出现虚 假信息。昼夜生物地球化学循环效应研究对了解河 流水质变化显得越来越重要,尤其是昼夜动态变化巨 大或日变化大于季节变化的河流系统[58],应针对不 同的河流级别和类型设计不同的监测计划。大量河 流溶解无机碳同位素的监测结果均证实水气交换与 新陈代谢^[35]、碳酸盐沉积^[59]在大流域空间尺度和季 节一年际时间尺度水质变化中的重要作用。

5 结 论

河流水化学短时间尺度变化过程研究,一方面可 反映流域风化作用特点,揭示河流生物地球化学过 程;另一方面有助于全面认识岩溶区碳循环特征及岩 溶含水层源汇关系,同时对长时间尺度河流监测计划 的制定具有十分重要的指导意义,并推动岩溶关键带 的研究。可以预见,河流及水库等其它岩溶区地表水 体生物地球化学过程与机制研究,在岩溶作用与碳循 环、岩溶碳汇时间尺度与稳定性,净碳汇估算甚至碳 汇潜力评估中将占有十分重要的地位,应开展不同水 生植物光合作用吸碳强度试验研究;河流级别、河床 微环境及含水层系统补给等对水化学昼夜变化的影 响研究;加强不同季节的监测与对比工作;以碳迁移 为主线,开展碳-氮耦合循环研究,逐步揭示农业及 城镇化等人类活动对碳循环与岩溶碳汇的影响。

致 谢:感谢匿名审稿专家和编辑对本文提出的宝贵 意见。

参考文献

- Lin H. Earth's Critical Zone and hydropedology: concepts, characteristics, and advances [J], Hydrology and Earth System Sciences, 2010, 14:25-45.
- [2] 杨建锋,张翠光. 地球关键带: 地质环境研究的新框架[J]. 水 文地质工程地质[J], 2014, 41(3):98-104.
- [3] 章程. 岩溶作用时间尺度和碳汇稳定性[J]. 中国岩溶, 2011, 30 (4): 368-371.
- [4] White W B. Carbon fluxes in Karst aquifers: Sources, sinks,

and the effect of storm flow[J]. Acta Carsologica, 2013, 42(2-3):177-186.

- [5] 焦念志,汤凯,张瑶,等.海洋微型生物储碳过程与机制概论[J].微生物学通报,2013,40(1):71-86.
- [6] 何一平,曾永辉,袁博,等.基于 pufM 基因的乌梁素海富营养 化湖区好氧不产氧光合细菌系统发育多样性分析[J].微生物 学通报,2010,37(8):1138-1145.
- [7] 陈晓洁, 曾永辉, 简纪常, 等. 玛珥湖好氧不产氧光合细菌 *puf*M 基因 DNA 和 mRNA 的定量及多样性分析[J]. 微生物学 通报, 2012, 39(11): 1560-1572.
- [8] Nimick D A, Gammons C H, Parker S R, Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review[J]. Chemical Geology, 2011, 283(1):3-17.
- [9] Parker S R, Poulson S R, Smith M G, et al. Temporal variability in the concentration and stable carbon isotope composition of dissolved inorganic and organic carbon in two Montana, USA rivers[J]. Aquatic Geochemistry, 2010,16(1):61-84.
- [10] Hayashi M, Vogt T, Mahler L, et al. Diurnal fluctuations of electrical conductivity in a pre-alpine river: Effects of photosynthesis and groundwater exchange[J]. Journal of Hydrology, 2012, 450-451: 93-104.
- [11] 蒋忠诚,袁道先,曹建华,等.中国岩溶碳汇潜力研究[J].地 球学报,2012,33(2):129-134.
- [12] Montety V de, Martin J B, Cohen M J, et al. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river
 [J]. Chemical Geology, 2011,283(1):31-43.
- [13] Zhang Cheng, Wang Jinliang, Pu Junbing, et al. Bicarbonate daily variations in a karst river: the carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2012, 86(4): 973-979.
- [14] Nimick D A, Cleasby T E, Mc Cleskey R B. Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream[J]. Environmental Geology, 2005, 47(5): 603-614.
- [15] Drysdale R, Lucas S, Carthew K. The influence of diurnal temperatures on the hydrochemistry of a tufa-depositing stream[J]. Hydrological Processes, 2003, 17 (17): 3421-3441.
- [16] Liu Z, Liu X, Liao C. 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, 2008, 55(6):1159-1168.
- [17] Calles U M. Diurnal variations in electrical conductivity of water in a small stream [J]. Nordic Hydrology, 1982, 13(3):157-164.
- [18] Ort C, Siegrist H. Assessing wastewater dilution in small rivers with high resolution conductivity probes[J]. Water Science and Technology, 2009,59(8):1593-1601.
- [19] Iwanyshyn M, Ryan M C, Chu A. Cost-effective approach for continuous major ion and nutrient concentration estimation in a river[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 135(4): 218-224.

- [20] Nagorski S A, Moore J J, Mclinnon T E, et al. Scale-dependent temporal variations in stream water geochemistry[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(5):859-864.
- [21] Waldron S, Scott E M, Soulsby C. Stable isotope analysis reveals lower-order river dissolved inorganic carbon pools are highly dynamic[J]. Environmental Science and Technology, 2007,41(17):6156-6162.
- [22] Poulson S R, Sullivan A B. Assessment of diel chemical and isotopic techniques to investigate biogeochemical cycles in the upper Klamath River, Oregon, USA[J]. Chemical Geology, 2010,269(1):3-11.
- [23] Fuller C C, Davis J A. Influence of coupling of sorption and photosynthetic processes on trace element cycles in natural waters[J]. Nature, 1989, 340(6228);52-54.
- [24] Nimick D A, Moore J N, Dalby C E, et al. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming[J]. Water Resource Research, 1998, 34(11): 3051-3067.
- [25] Parker S R, Gammons C H, Poulson S R, et al. Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upper Clark Fork River, Montana, USA [J]. Applied Geochemistry, 2007,22(7):1329-1343.
- [26] Tobias C, Böhlke J K. 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, 2011,283(1):18-30.
- [27] Amiotte-Suchet P, Aubert D, Probst J L, et al. δ¹³C pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France) [J]. Chemical Geology, 1999,159(1):129-145.
- [28] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, pCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives[J]. Chemical Geology, 1999, 159(1):61 -86.
- [29] Hélie J-F, Hillaire-Marcel C, Rondeau B. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River-isotopic and chemical constraint[J]. Chemical Geology, 2002,186(1):117-138.
- [30] Dandurand J L, Gout R, Hoefs J, et al. Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring[J]. Chemical Geology, 1982, 36(3):299-315.
- [31] Spiro B, Pentecost A. 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, 1991,9(1):1-11.
- [32] Guasch H, Armengol J, Martí E, et al. Diurnal variation in dissolved oxygen and carbon dioxide in two low-order streams
 [J]. Water Research, 1998,32(4):1067-1074.
- [33] Reichert P. River water quality model no. 1 (RWQM1): Case study II. Oxygen and nitrogen conversion processes in the river Glatt (Switzerland) [J]. Water Science and Technology, 2001,43(5):51-60.

- [34] Lorah M M, Herman J S. The chemical evolution of a travertine-depositing stream: Geochemical processes and mass transfer reactions[J]. Water Resources Research, 1988, 24(9): 1541-1552.
- [35] Finlay J C. Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed[J]. Biogeochemistry, 2003, 62(3):231-252.
- [36] Prins H B A, Elzenga J T M. Bicarbonate utilization: function and mechanism[J]. Aquatic Botany, 1989, 34(1):59-83.
- [37] Madsen T V. Growth and photosynthetic acclimation by Ranunculus aquatilis L. in response to inorganic carbon availability[J]. New Phytologist, 1983, 125(4): 707-715.
- [38] Neal C, Watts C, Williams R J, et al. Diurnal and longer term patterns in carbon dioxide and calcite saturation for the River Kennet, south-eastern England[J]. Science of The Total Environment, 2002, 282-283;205-231.
- [39] Cicerone D S, Stewart A J, Roh Y. Diel cycles in calcite production and dissolution in a eutrophic basin[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(10):2169-2177.
- [40] Parkhurst D L, Appelo C A J. User's guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[J]. United State Geological Survey — Water Resources Investigations Report 99-4259,1999:312.
- [41] Mook W G, de Vries J J. Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications[M]. Technical Documents in Hydrology No. 39. UNESCO/IAEA, Paris, 2000.
- [42] 黄奇波,覃小群,唐萍萍,等.桂林地区不同类型岩溶地下水中δ¹³C_{DIC}、δ¹⁸O的特征及意义[J].地球化学,2013,42(1): 64-72.
- [43] Vogel J C. Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis[C]//stable isotopes and plant carbon-water relations. Academic Press Inc, 1993:29-38.
- [44] Clark I D, Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrogeology[M]. NewYork:Lewis Publishers, 1997.
- [45] Lynch J K, Beatty C M, Seidel M P, et al. Controls of riverine CO₂ over an annual cycle determined using direct, high temporal resolution pCO₂ measurements. Journal of Geophysical Research:Biogeoscionces(2005-2012),2010, 115 (G3). DOI: 10.1029/2009JG001132.
- [46] McConnaughey T. Acid secretion, calcification, and photosynthetic carbon concentrating mechanisms[J]. Canadian Journal of Botany, 1998, 76(6):1119-1126.
- [47] Stumm W, Morgan J L. Aquatic Chemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [48] Raymond P A, Cole J J. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river[J]. Science, 2003, 301 (5629):88-91.
- [49] Oh N H, Raymond P A. Contribution of agricultural liming to riverine bicarbonate export and CO₂ sequestration in the Ohio River basin[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2006, 20(3). DOI:10.1029/2005GB002565.
- [50] Raymond P A, Oh N H, Turner R E, et al. Anthropogenical-

ly enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River[J]. Nature, 2008, 451(7177):449-452.

- [51] Wollast R, Mackenzie F T, Chou L. Interactions of C, N, P and S, Biogeochemical Cycles and Global Change[M]//NATO ASI Series I: Groble Environmetal Charge. Springer Verlag, Berlin, 1993;163-193.
- [52] Yang C, Telmer K, Veizer J. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: δD_{H_2O} , $\delta^{18} O_{H_2O}$, $\delta^{13} C_{DIC}$, $\delta^{34} S_{sulfate}$, and dissolved ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr[J]$. Geochimica Cosmochimica Acta, 1996, 60(5):851–866.
- [53] Kurz M J, de Montety V, Martin J B, et al. Controls on diel metal cycles in a biologically productive carbonate-dominated river[J]. Chemical Geology, 2013, 358:61-74.
- [54] 章程,汪进良,蒲俊兵.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,2015,36(2):197 -203.DOI:10.3975/cagsb.2015.00.00
- [55] Gammons C H, Babcock J N, Parker S R, et al. Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic

carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage[J]. Chemical Geology, 2011, 283(1): 44-55.

- [56] Uehlinger U. Annual cycle and inter-annual variability of gross primary production and ecosystem respiration in a floodprone river during a 15-year period[J]. Freshwater Biology, 2006, 51(5):938-950.
- [57] Jones J B, Stanley E H, Mulholland P J. Long-term decline in carbon dioxide supersaturation in rivers across the contiguous United States [J]. Geophysical Research Letters, 2003, 30 (10):1-4.
- [58] Yates K K, Dufore C, Smiley N, et al. Diurnal variation of oxygen and carbonate system parameters in Tampa Bay and Florida Bay[J]. Marine Chemistry, 2007, 104(1):110-124.
- [59] Aucour A, Sheppard S M F, Guyomar O, et al. Use of ¹³C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system[J]. Chemical Geology, 1999, 159(1):87-105.

Diel aqueous chemistry and biogeochemical processes in streams of karst areas

ZHANG Cheng

(Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China; International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Study on diel cycling of stream hydrochemistry can help to reveal relatively rapid biogeochemical processes in natural water (processes of in stream flows) and discriminate drainage basin processes in recharge areas. Existing research shows that biological processes(photosynthesis and respiration), geochemical processes(bicarbonate equilibrium, and calcite precipitation) are the main controlling factors on diel variations of pH values, specific conductivity (SpC), concentrations of Ca^{2+} and HCO_3^{-} in streams. Furthermore, stream orders and types and even microenvironments of the riverbed all have remarkable influence on diel aqueous chemistry. The pH value and dissolved oxygen(DO) are mainly controlled by photosynthesis which is closely related to air temperature. In high-alkalinity and calcium-rich streams, representing carbonate-rich basins, calcification and acid secretion of organisms may play an important role in aquatic plant photosynthesis, thus resulting in diel hydrochemical cycling with daytime decrease(up to a 20% to 30% decline) and nighttime increase of concentrations of Ca²⁺ and HCO₃⁻. Diel DIC cycling downstream caused by photosynthesis and its changes along the stream flow indicate that the stream is losing inorganic carbon along its flow path. It converts to organic carbon, such that inorganic C storage in streambeds will be an important net DIC sink in small productive streams. The effect of diel cycling of biogeochemistry on interpretation of carbon cycling, sink and source, especially on clarification of karst carbon sink stability and net carbon sink estimation trends becomes increasingly important in karst aquifer systems. Diel variability has implications for the design of long-term surface water monitoring programs and interpretation of water quality trends.

Key words: Stream; diel hy drochemica variation; biogeochemical processes; karst; carbon sink effect