

桂林潮田河水溶解无机碳昼夜变化与通量

章 程, 汪进良, 肖 琼, 郭永丽, 苗 迎

中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004

摘 要: 小型山区河流系统具有流域面积小、响应时间短、人类活动的水化学影响易识别等特点, 是研究生物地球化学过程的理想场所。本文以桂林潮田河为例, 通过高分辨率监测与高频取样, 研究水化学昼夜动态变化, 无机碳移除及其生物地球化学控制机理。受水生光合作用与钙沉积作用的控制, 河水 pH、DO、SpC、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 离子产生显著的昼夜动态变化, 这些水化学指标昼夜变幅大小又与河床基质和水生植物类型有关。砾石类河床藻类发育的鸟岭桥河段 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量白天下降幅度平均值分别为 12% 和 11%, 泥质类河床沉水植物发育的两河沟河段为 10.6% 和 8.9%。DO 浓度与 pH 值主要受局地河流内部过程控制, 即水生植物或藻类光合作用控制, 而电导率受上游传输影响较大, 滞后时间与两点之间信号平流传输时间相关。监测河段水体因光合作用产生的钙沉降与溶解无机碳移除量分别为 302 kg/d 和 997 kg/d, 即 188.75 g/m/d 和 623.13 g/m/d, 是西南亚热带典型地下河出口河流的 4~5 倍, 小型岩溶河流沿流程发生的无机碳向有机碳转化, 对水体碳通量而言, 是真正意义上的自然碳汇过程。

关键词: 溶解无机碳; 水生光合作用; 昼夜变化; 通量; 桂林潮田河

中图分类号: P592 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2020.110301

Day and Night Variations of Dissolved Inorganic Carbon and Flux in Chaotian River, Guilin, Guangxi

ZHANG Cheng, WANG Jin-liang, XIAO Qiong, GUO Yong-li, MIAO Ying

Karst Dynamics Key Laboratory of Ministry of Natural Resources/Guangxi Zhuang Autonomous Region,
Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004

Abstract: Small mountain river systems are suitable sites for biogeochemical process studies because of their relatively small catchments, shorter response time and easier identification of anthropogenic activities on their hydrochemistry and biogeochemistry. Taking Chaotian River in Guilin of Guangxi as an example, the authors studied day and night variations of hydrochemistry, inorganic carbon removal and their biogeochemical control mechanism by high resolution monitoring and high frequency sampling. The results show that pH values, dissolved oxygen, specific conductivity, and concentrations of bicarbonate and calcium present remarkable diurnal cycling resulting from aquatic photosynthesis and calcium precipitation and, furthermore, the diurnal amplitudes of all those parameters are close related to riverbed substrate and aquatic plant species. The daytime falling ranges of calcium and bicarbonate concentrations are 12% and 11% respectively at Niaolingqiao monitoring site with well developed algae-covered gravel substrate and 10.6% and 8.9% respectively at Lianghegou monitoring site with muddy riverbed and abundant submerged plants. Dissolved oxygen and pH values are mainly controlled by local in-stream processes, namely aquatic vegetation photosynthesis, whereas specific conductivity could be affected obviously by upstream transmission signals. The timelag of specific conductivity is supposed to be similar to the advection transit time between the two sites. Calcium precipitation and dissolved inorganic carbon removal caused by aquatic photosynthesis at monitoring section were estimated to

本文由中国地质科学院基本科研业务费项目(编号: YYWF201639; JYYWF20182002)、科技部援外项目(编号: KY201802009)、广西科技计划项目(编号: 桂科 AD17129047)和中国科学院国际合作局国际伙伴计划项目(编号: 132852KYSB20170029-01)联合资助。
收稿日期: 2020-08-12; 改回日期: 2020-10-26; 网络首发日期: 2020-11-05。责任编辑: 闫立娟。
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。

be 302 kg/d and 997 kg/d, i.e., 188.75 g/m/d and 623.13 g/m/d, respectively. The values are 4 to 5 times higher than the results from representative spring-fed streams in southwest China karst region, implying inorganic carbon is converting to organic carbon by aquatic photosynthesis in small karst rivers. It acts as a real meaning natural carbon sink process to waterbody carbon flux.

Key words: dissolved inorganic carbon; aquatic photosynthesis; diurnal cycling; flux; Chaotian river of Guilin

河流是陆地向海洋输送溶解与颗粒物质的主要通道。全球河流向海洋输送的溶解无机碳通量约为 244 Tg/a, 有机碳通量为 298 Tg/a(Meybeck, 1993), 两者基本相当。1990 年代以来开始关注小型山区河流系统(Milliman and Syvitski, 1992), 尤其是热带地区的小型山区河流在全球地球化学收支平衡中的作用, 研究系统内发生的独特水化学与生物地球化学过程。小型山区河流系统具有流域面积小、响应时间短、人类活动影响易识别等特点, 被认为是研究生物地球化学过程的理想场所(Jennerjahn et al., 2008)。近十余年来, 在溶解物质、养分及有机质来源、时空变化动态与通量, 及气候变化、土地利用变化与水文过程变化的影响诸多方面开展了大量研究(Goldsmith et al., 2015), 证实小型山区河流系统溶解有机碳(DOC)输送区域变化大, 通量显著受流域岩性和土地利用变化控制, 而且 DOC 含量还与高程密切相关。

河流溶解无机碳(DIC)主要来自碳酸盐岩风化、流域土壤 CO_2 (根系呼吸、土壤或水生有机质分解), 也与大气 CO_2 交换过程密切相关。由于碳酸盐盐度较强、溶解度较高, 岩溶水体 DIC 通量将随着溶蚀过程中水量和土壤 CO_2 分压的增加而上升(Reardon et al., 1979; Van Breenan and Protz, 1988)。受河流系统内过程控制, DIC 含量及其稳定同位素呈现季节变化特点, 同时受不同无机碳库来源(如岩性、土地利用等)及其混合作用的影响(Atekwana and Krishnamurthy, 1998; Kanduč et al., 2007)。河流溶解组分与无机碳同位素组成研究, 不仅可以用于估算岩石风化速率和碳来源识别(Roy et al., 1999; Grosbois et al., 2000; Pawellek et al., 2002; Chen et al., 2002), 确定碳迁移过程与循环速率(Telmer and Veizer, 1999; Barth et al., 2003; Raymond and Cole, 2003; Wu et al., 2007), 也可用于评估生物地球化学过程和人类活动的影响(Barth and Veizer, 1999; Karim and Veizer, 2000; Liu et al., 2003; Wachniew, 2006; 章程等, 2015)。碳酸盐矿物沉积、 CO_2 脱气和水生光合与呼吸作用均可影响水体 DIC 及其同位素组成。有机体光合作用优先利用同位素偏轻的 ^{12}C , 导致水体无机碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 富集, 而呼吸作用产生 CO_2 的加入将导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的减小, 脱气作用也将导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值上升(Pawellek and Veizer, 1994; Taylor and Fox, 1996; Yang et al., 1996)。

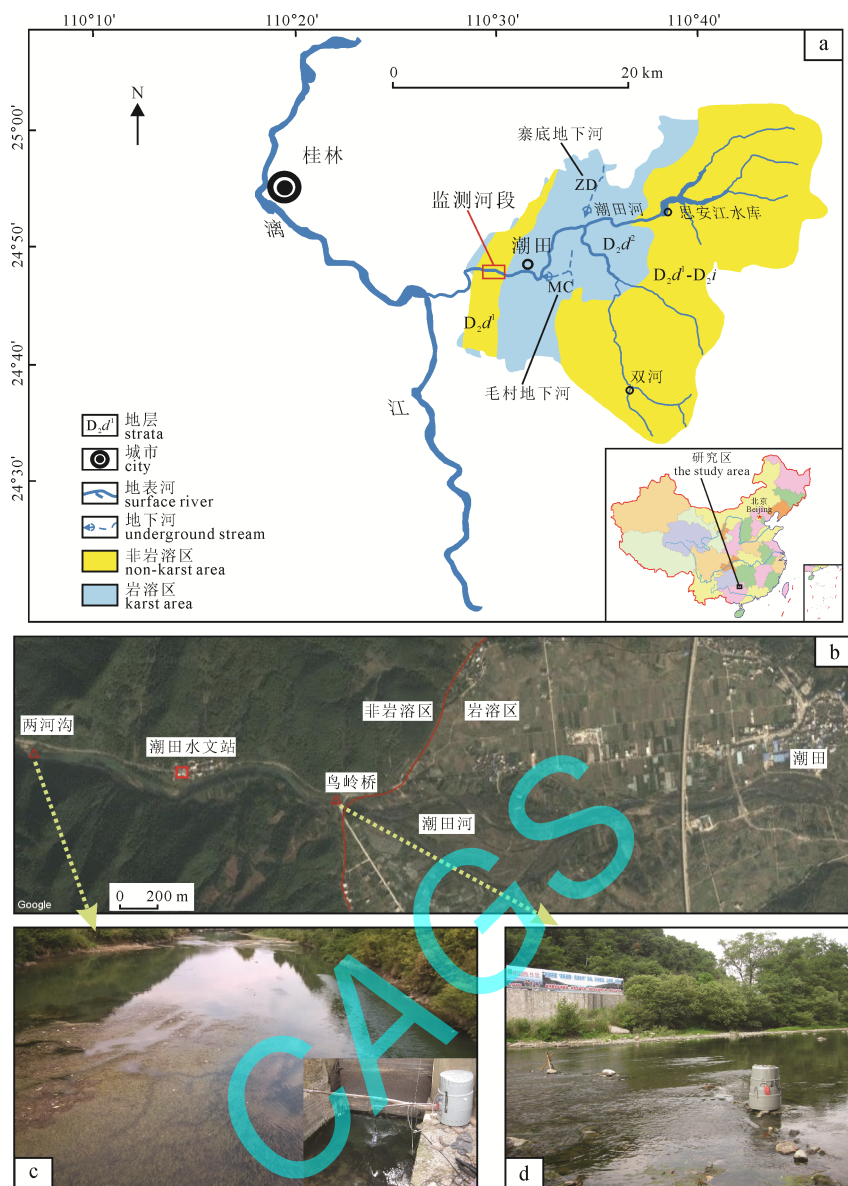
热带小型山区河流系统因携带巨大的溶解与颗粒碳通量, 在全球碳循环中扮演着重要角色(Goldsmith et al., 2015), Moyer et al.(2015)发现亚热带低海拔小型河流系统 DOC 通量与热带小型山区河流有显著的不同。与地中海气候区经典岩溶区一些河流(如斯洛文尼亚境内 Sava 河)因坡降大流速快导致水生光合作用较弱不同(Karadžić et al., 2015), 我国西南亚热带岩溶区河流往往生长有丰富的水生植物, 研究小型河流主要溶质组分, 尤其是溶解无机碳及其同位素动态变化, 评价与估算碳来源(章程等, 2017)、源汇关系及通量(章程等, 2018), 不仅可丰富对不同地貌与气候带河流系统生物地球化学过程的认识, 也有助于了解亚热带岩溶区河流在全球碳循环中的作用。

本文选择漓江中游支流潮田河, 开展昼夜尺度水化学高分辨率监测与高频取样工作, 分析河流传输过程与岩溶地下水补给对河水水化学的影响, 估算水生植物光合作用溶解无机碳利用效率, 评估河床类型、沉水植物及藻类在河流碳循环中的作用。

1 研究区概况

研究区潮田河流域属于漓江支流, 位于广西桂林市东约 20 km(图 1a)。潮田河水文站河段年均流量为 $11.13 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 上游流域面积为 476.34 km^2 (吴乔枫等, 2017)。研究区年均气温 18.8°C , 年均降雨量 1907 mm, 主要集中在 4—8 月。流域主要地层为泥盆系东岗岭组(D_2d), 下段(D_2d^1)以砂岩为主, 分布于流域东部上游区, 中段(D_2d^2)以灰岩为主, 分布于流域中部中游区。在中部岩溶含水层内发育有寨底和毛村两条地下河, 地下河出口距离潮田河约 300~500 m, 地下水出露地表后, 经过较短距离地表溪流后汇入潮田河(图 1a)。

高分辨率自动化在线监测与高频率自动取样在潮田河水文站河段展开。设置 2 个监测点(鸟岭桥与两河沟)(图 1b), 分别代表砾石与泥质河床类型, 并安装在线监测仪器与自动取样器(图 1c, d)。目的是研究水温、pH、电导率(SpC, 反映水体中总溶解离子含量)及其它离子含量在不同河段的昼夜变化规律及其影响因素。流域内上下游不同区域水体水化学季节性变化调查结果表明(章程等, 2017), 上游砂岩河段 HCO_3^- , Ca^{2+} 含量和 SpC 值均较低, 分别为



D₂d—泥盆系东岗岭组; D₂i—泥盆系应堂组。

D₂d—Donggangling Formation of Devonian; D₂i—Yingtang Formation of Devonian.

图 1 潮田河流域位置与岩溶含水层分布图(a); 监测河段, 监测点及潮田水文站(b); 两河沟(c)与鸟岭桥(d)监测点及仪器
Fig. 1 Map of the Chaotian River watershed showing the extent of the karst aquifer (a); location of the monitoring sites and Chaotian hydrological station (b); Lianghegou (c) and Niaolingqiao (d) monitoring sites and data logger

21.1~39.9 mg/L, 4.1~10.2 mg/L 和 53~69 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。岩溶地下水 HCO_3^- , Ca^{2+} 含量和 SpC 值则相对较高, 分别为 206.7~247.3 mg/L, 60.2~78.9 mg/L 和 356~365 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 且季节变化显著。潮田河水文站河段 HCO_3^- , Ca^{2+} 含量和 SpC 值季节变化范围分别为 122.4~158.6 mg/L, 36.7~54.5 mg/L 和 241~275 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

2 研究方法

2.1 野外监测, 取样与测试

水化学自动化监测工作于 2013 年 8 月 9 日至 13 日进行, 2 h 一次高频取样工作于 10 日 20 点开始, 12 日 18 点结束。鸟岭桥与两河沟水化学监测工作持续 96 h, 自动取样工作持续 48 h, 监测期间天气晴朗无雨, 日均气温为 30.6~32.1 $^{\circ}\text{C}$, 日

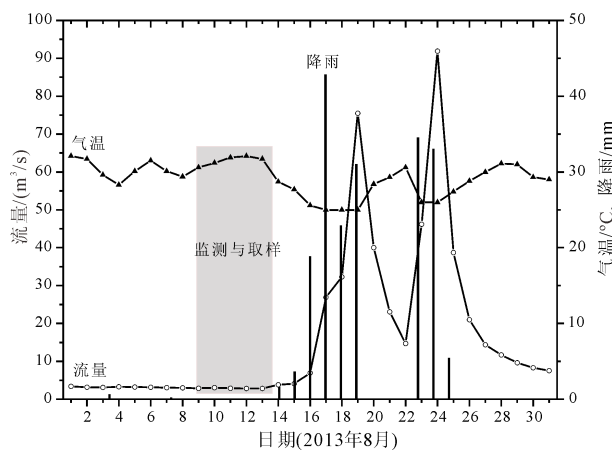


图 2 潮田河水文站日气温、降雨与流量(2013 年 8 月)
Fig. 2 Daily air temperature, rainfall and discharge at Chaotian River hydrological station in August 2013

均流量 2.85~3.05 m³/s, 监测期间平均流量为 2.914 m³/s(图 2)。

2 台型号为 YSI6920 的水化学自动化仪器分别安装在鸟岭桥(NLQ)与两河沟(LHG)(图 1c, d), 用于监测水温、水位、pH、SpC 及溶解氧(DO, 反映水生植物光合作用强度), 数据精度分别为 0.1°C, 0.01 m, 0.2, 1 μs/cm 及 0.01 mg/L, 每 5 分钟记录一组数据。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°C 条件下的数据。同时安装水样自动取样器(型号 6700, Teledyne ISCO 公司), 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°C)。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), 测试分析由自然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‰。潮田水文站气象数据由桂林市气象局提供。

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。

Ca、Mg、Na、K、Cl 和 SO₄ 离子含量由 IRIS Intrepid II XSP 型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 CO₂ 分压(pCO₂)和碳酸盐饱和度(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 Ca²⁺、HCO₃⁻ 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

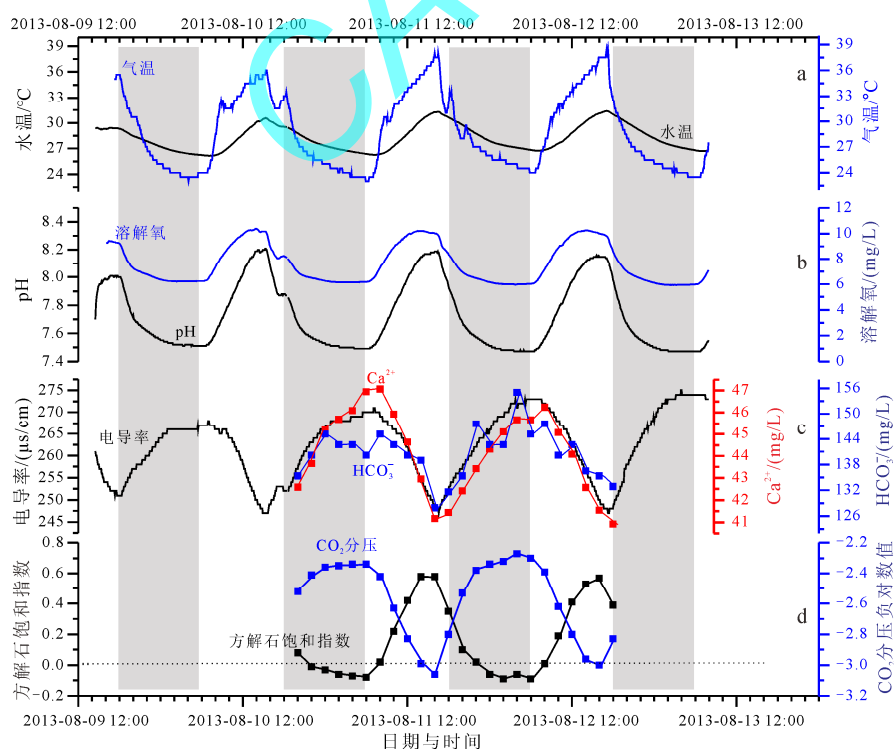
监测与测试结果图 3 和图 4。监测河段的水属于 Ca-HCO₃ 型, Ca²⁺、HCO₃⁻ 为主要成分, 其次为 Mg²⁺、Na⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻, 其浓度变化范围和平均值见表 1。

3.1 水温、pH 和 DO 昼夜变化

上游鸟岭桥水温、pH、DO 昼夜变化范围分别为 26.15~31.39 °C、7.47~8.21 和 5.92~10.38 mg/L(图 3)。下游两河沟水温、pH、DO 昼夜变化范围分别为 26.41~31.07 °C、7.51~8.4 和 5.05~12.54 mg/L(图 4), 与鸟岭桥相比较均值略有增大。三个指标均呈现白天上升夜间下降的昼夜变化。

3.2 HCO₃⁻、δ¹³C_{DIC} 和 Ca²⁺昼夜变化

鸟岭桥电导率(SpC)、Ca²⁺和 HCO₃⁻昼夜变化范围分别为 247~275 μs/cm、40.93~47.07 mg/L、

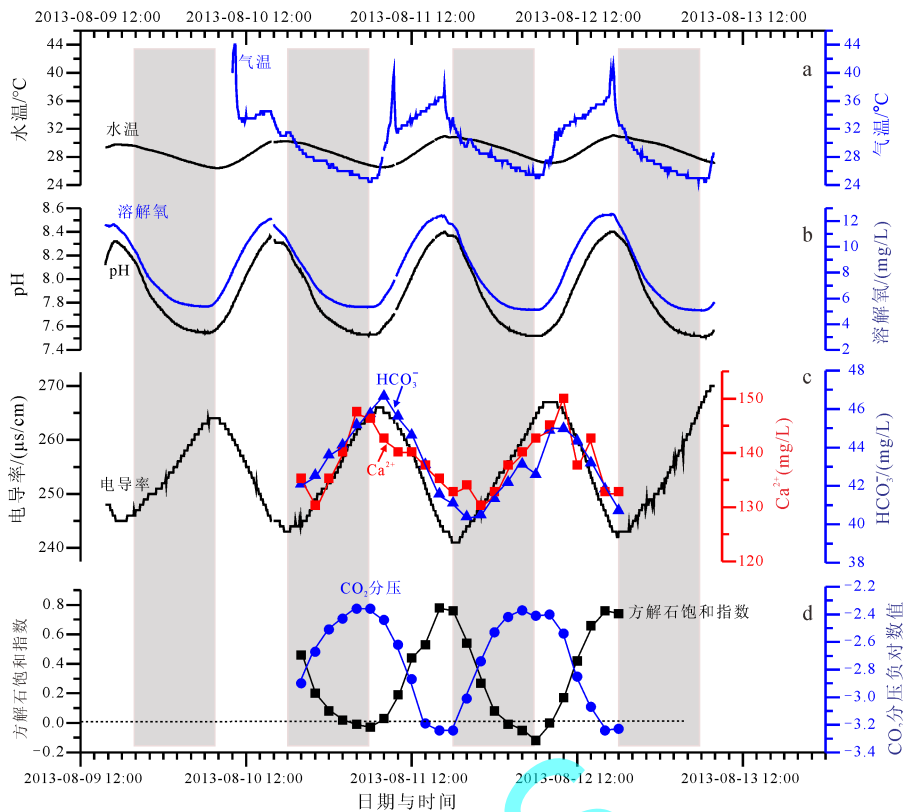


a—水温与气温; b—pH与溶解氧; c—电导率、Ca²⁺与HCO₃⁻含量; d—方解石饱和度与CO₂分压。

a—water temperature and air temperature; b—pH and dissolved oxygen; c—specific conductivity and concentration of Ca²⁺ and HCO₃⁻; d—saturation index for calcite and CO₂ partial pressure.

图 3 2013 年 8 月 9—13 日鸟岭桥自动化监测结果曲线

Fig. 3 Detailed data at the Niaolingqiao site, August 9-13, 2013



a—水温与气温; b—pH与溶解氧; c—电导率、Ca²⁺与HCO₃⁻含量; d—方解石饱和指数与CO₂分压。
a—water temperature and air temperature; b—pH and dissolved oxygen; c—specific conductivity and concentration of Ca²⁺ and HCO₃⁻; d—saturation index for calcite and CO₂ partial pressure.

图 4 2013 年 8 月 9—13 日两河沟自动化监测结果曲线
Fig. 4 Detailed data at the Lianghegou site, August 9–13, 2013

表 1 鸟桥岭与两河沟水化学指标平均值及昼夜变幅
Table 1 Day and night variation and mean values of major ions at Niaoqiaoling and Lianghegou sites

指标		水温	pH	SpC	DO	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃	δ ¹³ C _{DIC}
		°C		μs/cm		mg/L								‰
鸟岭桥	均值	28.25	7.72	262	7.6	44.17	4.66	0.98	1.40	2.52	10.53	7.10	140.70	-14.51
	最小值	26.15	7.47	247	5.92	40.93	4.54	0.93	1.36	2.48	10.46	3.54	127.94	-15.30
	最大值	31.39	8.21	275	10.38	47.07	4.77	1.04	1.45	2.60	10.64	7.99	155.01	-13.63
	昼夜变幅	5.24	0.74	28	4.46	6.14	0.23	0.11	0.09	0.12	0.18	4.45	27.07	1.67
两河沟	均值	28.79	7.87	254	8.03	42.96	4.6	1.09	1.39	2.57	10.57	7.12	136.76	-13.98
	最小值	26.41	7.51	241	5.05	38.09	4.52	0.99	1.28	2.50	10.49	3.99	113.18	-14.86
	最大值	31.07	8.4	270	12.54	46.66	4.72	1.50	1.68	2.86	10.68	8.61	150.08	-12.54
	昼夜变幅	4.66	0.89	29	7.49	8.57	0.20	0.51	0.40	0.36	0.19	4.62	36.90	2.32

127.94~155.01 mg/L。两河沟电导率(SpC)、Ca²⁺和 HCO₃⁻ 昼夜变化范围分别为 241~270 μs/cm、38.09~46.66 mg/L、113.18~150.08 mg/L, 与鸟岭桥相比较均值有所减小, 但变幅增大。鸟岭桥和两河沟的 δ¹³C_{DIC} 昼夜变化范围分别为 -15.3‰ ~ -13.63‰和 -14.86‰ ~ -12.54‰。其它离子含量的昼夜变幅都较小。电导率(SpC)、Ca²⁺和 HCO₃⁻ 三个指标均呈现白天下降夜间上升的昼夜变化, 且电导率与 Ca²⁺和 HCO₃⁻具有较好的线性相关关系(图 5), 暗示 SpC 的变化主要是由后两者的变化引起的。

3.3 SIC 和 pCO₂ 昼夜变化

pCO₂ 昼夜变化趋势与 pH 值变化相反, 呈现白天下降与夜间上升的变化规律(图 3, 4)。鸟岭桥和两

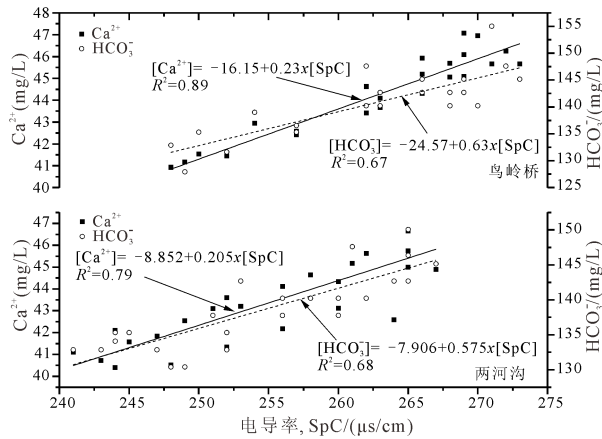


图 5 电导率与 Ca 及 HCO₃ 线性关系
Fig. 5 Positive linear correlation of SpC versus Ca, SpC versus HCO₃

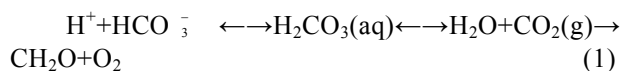
河沟 $p\text{CO}_2$ 对数值变化范围分别为 $-3.06 \sim -2.27$, $-3.24 \sim -2.36$ 。白天 $p\text{CO}_2$ 最小值位于下午 4 点左右, 鸟岭桥为 871×10^{-6} (-3.06), 两河沟为 575×10^{-6} (-3.24), 均高于与大气 CO_2 (390×10^{-6}) 平衡值 (-3.41)。夜间 $p\text{CO}_2$ 最大值位于凌晨 4 点左右, 鸟岭桥为 5370×10^{-6} (-2.27), 两河沟为 4365×10^{-6} (-2.36), 说明夜间水体 CO_2 分压可高达大气 CO_2 的 11~14 倍。

从图 3 和图 4 可以看出, 早上 8 点以后方解石饱和指数 SIC 数据均位于饱和平衡线 ($\text{SIC}=0$) 之上, 说明水体白天处于过饱和状态, 夜间 10 点后 SIC 接近 0 并逐渐变负, 此时水体处于不饱和状态。白天最大值为 0.78 (下午 4 点左右), 夜间最小值为 -0.12 。

4 讨论

4.1 DIC 昼夜变化与钙沉降影响因素

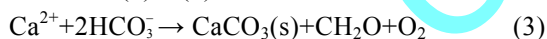
光合作用消耗溶解 CO_2 或 ($\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) 促进方程式 (1) 化学平衡向右进行, 同时释放氧气, 导致 H^+ 活度较少, pH 上升并伴随 DO 的同步上升。



如方程 (1) 可知, 在以 HCO_3^- 为无机碳主要存在形式的岩溶水体中, 水生生物进行光合作用时先将其转化为 CO_2 , 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) (McConnaughey, 1998) 获得补充 (方程 2)。



综合方程 (1) 和 (2) 可获得如下结果:



可见, 在富含钙离子的岩溶水体中, 有机体钙化过程可促进 HCO_3^- 质子化。钙化作用产生的 2 mol H^+ 可使 2 mol HCO_3^- 质子化, 进一步生成 2 mol CO_2 。1 mol CO_2 用于钙化, 1 mol CO_2 用于光合作用, 从而导致水体中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 出现昼夜动态变化特征。

每 5 分钟记录一个数据的自动化监测结果表明 (以鸟岭桥 11 日 16:00 至 12 日 16:00 数据为例), DO 的昼夜变化分为四个阶段 (图 6a), 早上至中午的快速上升阶段 (1 区), 下午 12:00—16:00 的稳定高值 (14:00 前) 与缓慢下降阶段 (2 区), 16:00—21:00 的快速下降阶段 (3 区) 和晚上 21:00 后的缓慢下降与稳定低值 (00:00 后) 阶段 (4 区)。pH 的昼夜变化与 DO 类似 (图 6b), DO 与 pH 夜间尤其是午夜后变化均较小, 基本稳定在 6.0 mg/L 和 7.5 左右的低值区 (图 6c)。总体上, pH 和 DO 呈现显著的正相关 (图 6c)。

受太阳辐射强度、水生植物光合作用与有机体钙化控制, 钙离子和溶解无机碳 (DIC) 含量呈现白

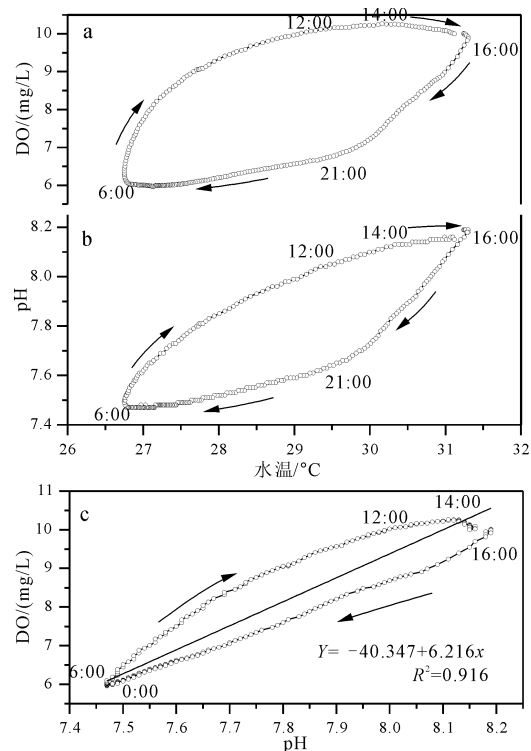


图 6 水温、DO 和 pH 的昼夜变化 (箭头表示随时间变化过程)

Fig. 6 Day and night "loops" of dissolved oxygen and pH relative to water temperature at monitoring site (arrows indicate the direction of change with time)

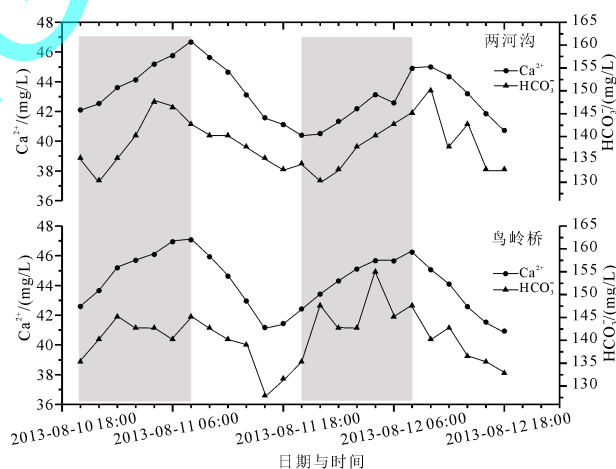


图 7 鸟岭桥和两河沟监测点 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 昼夜变化
Fig. 7 Day and night change of HCO_3^- and Ca^{2+} concentrations at Nialingqiao and Lianghegou sites

天下降晚上上升的显著昼夜变化 (图 7), 监测期间 Ca 与 DIC 白天因光合作用产生的下降幅度分别为 9.3%~12.5% 和 8.5%~11.9%, 均值分别为 11.3% 和 9.9%。

图 8 展示了 pH、DIC、 $p\text{CO}_2$ 和 SIC 之间的相互关系。虚线代表平衡 CO_2 分压负对数值 ($-\log[p\text{CO}_2]$) (atm), 粗实线代表碳酸钙饱和平衡线 ($\text{SIC}=0$), 白天数据点均位于平衡线以上说明水体处于过饱和状态。数据点代表 8 月 11 日从早上 8:00 点 DIC 最大值开始, pH-DIC 值 24 h 昼夜变化过程。

随着光合作用的进行, 数据点轨迹向上移动, pH 上升暗示 CO_2 的消耗, 进而导致 $p\text{CO}_2$ 分压下降, 水体逐渐处于过饱和状态, 暗示水生植物光合作用对抑制水气界面脱气的发生具有积极作用。下午数据点轨迹横向向左移动, 说明出现了碳酸钙沉积, 16:00 点 pH 值达最大值, 此后 pH 值下降, 数据点向下移动, 逐渐回到原点完成 24 h 循环。从图 8 可以看出, 夜间 10:00 后水体处于不饱和状态, 暗示轨迹环的后半部分受呼吸作用产生的 CO_2 和碳酸钙溶蚀控制[方程 1 与 2 的反向过程]。这也从夜间离子含量与 SpC 的增加得到了证实。

从图 3 可知潮田河水在白天处于方解石过饱和状态(图 3d), 因而产生碳酸钙沉积(图 3c), 说明光合作用触发了钙沉降(图 9), 即白天河床砾石附着藻类消耗 CO_2 释放 O_2 , 使水体碳酸盐平衡发生转变, 导致 pH 和 SIC 上升, 促发碳酸钙沉降, SpC 下降, 与来自其它地区方解石过饱和河流的研究结果一致(Spiro and Pentecost, 1991; Guasch et al., 1998; Tobias and Böhlke, 2011)。对碳酸钙膜包裹砾石进行的室内实验结果也证实过饱和水与大量成核点的出现并不会触发钙沉降(Hayashi et al., 2012), 说明活的附着藻类的出现对碳酸钙沉积起着非常重要的作用。

4.2 溶解无机碳沿流程变化及水生光合移除量估算

通过比较上游鸟岭桥(输入端)和下游两河沟(输出端)监测点 DIC 通量的计算, 根据质量平衡原理, 就可以获得监测河段由生态系统产生的水体中 DIC 的移除量(kg/d)。

为系统获取钙与 DIC 日输入量与输出量, 从 8 月 10 日 20:00 至 12 日 16:00, 按 2 h 间隔在鸟岭桥

和两河沟监测点对水体进行同步取样, 测定钙与 DIC 含量。结果表明, 白天因光合作用产生 Ca^{2+} 昼夜减小幅度为 4.17~5.9 mg/L, HCO_3^- 为 12.3~17.22 mg/L。

监测期间流量为 2.85~3.05 m^3/s , 平均值为 2.93 m^3/s 。据 2 h 频率水样 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量及平均流量计算所得监测河段钙输入通量为 11 035 kg/d, 溶解无机碳为 35 158 kg/d。同样地, 计算出两河沟监测点钙输出通量为 10 733 kg/d, 溶解无机碳为 34 161 kg/d(两昼夜平均值)。从鸟岭桥至两河沟监测点 1.65 km 长流程, 钙与溶解无机碳的移除或沉降量分别为 302 kg/d 和 997 kg/d, 即 188.75 g/m/d 和 623.13 g/m/d。数据表明, 受光合作用和钙化作用控制, 沿流程发生无机碳向有机碳转化, 且对水体碳通量而言, 是真正意义上的自然碳汇(Montety et al., 2011; Zhang et al., 2012)。也就是说, 监测河段移除

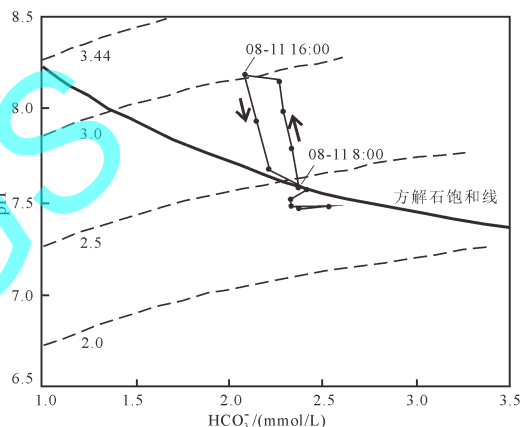
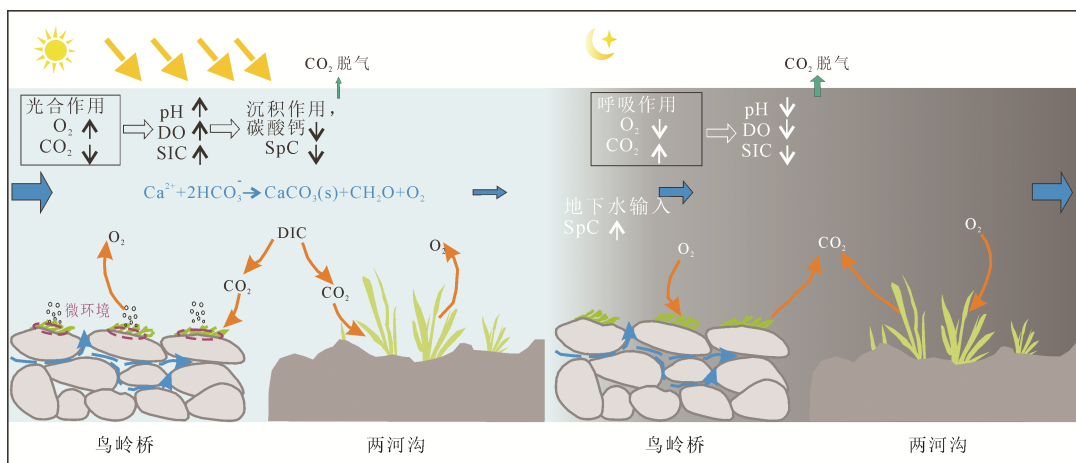


图 8 鸟岭桥监测点水化学 DIC 与 pH 值 24 h 演化轨迹
Fig. 8 A 24-h trajectory of water samples in the DIC-pH space



粗虚线箭头—地下水输入; 充填水平箭头大小与方向—水体中C通量的相对大小与方向; DO—溶解氧; SpC—电导率; SIC—方解石饱和指数。

Thick dashed arrows—karst groundwater input; filled arrows—direction and relative magnitude of C fluxes; DO—dissolved O_2 ; SpC—specific conductivity; SIC—saturation index for calcite.

图 9 鸟岭桥与两河沟水体昼夜生物与物理化学过程示意图(据文献 Nimick et al., 2011; Hayashi et al., 2012 修改)

Fig. 9 Schematic diagram summarizing the biological and physicochemical processes (modified after Nimick et al., 2011; Hayashi et al., 2012)

的溶解无机碳,一部分转化为有机碳,一部分以碳酸钙形式沉降,暗示在高含量溶解无机碳的岩溶区河流,水生植物光合作用一方面能抑制水气界面脱气,具有 CO_2 缓冲效应,另一方面使部分溶解无机碳以有机碳及碳酸钙形式固定下来,证实生态过程的参与下,岩溶碳循环已不再只是碳形式转移过程(Curl, 2012),也具有固碳作用,从而有助于回答岩溶碳汇稳定性问题(章程, 2011)。同时,水化学指标昼夜动态变化规律的揭示,也有助于修正河流监测计划的制定(Tobias and Böhlke, 2011)。

潮田河溶解无机碳转化与钙沉降速率约为官村地下河出口河流的 4~5 倍(汪进良等, 2015),两者气候条件相似,但后者为夏季流量只有 150 L/s 左右的小型河流,说明河流级别对溶解无机碳光合转化与钙沉降速率均有显著影响。此外,不同的生长条件,同类水生植物在不同的季节对 HCO_3^- 的利用也会产生影响,尽管 HCO_3^- 利用机制广泛存在于水生光合生物中(Prins and Elzenga, 1989)。

4.3 水化学信号向下游的传输

两河沟(LHG)监测点位于鸟岭桥(NLQ)下游 1.65 km 处(图 1b)。2013 年 8 月 9—13 日监测期间同步安装在线水化学监测仪器和自动化水样取样仪器,监测仪器每 5 分钟自动记录一组数据,包括水温、DO、pH、SpC 等。

监测期间,上游鸟岭桥水温白天上升与夜间下

降速度均快于下游两河沟(图 10a),但 DO 含量昼夜变幅小于下游两河沟,这可能与两个监测点河床基质类型不同,进而导致水生植物/藻类生长环境不同有关。鸟岭桥监测点水深较小(~50 cm),河床类型为砾石类,且附着藻类发育,两河沟监测点水深较大(~150 cm),河床类型为泥质类,沉水植物较发育(图 1c, d)。

两点 DO 上午上升过程相似,但下午的峰值差异较大(图 10b),如 8 月 11 日两河沟 DO 上午开始上升时间仅滞后鸟岭桥 20 min,但下午到达峰值的时间滞后约 85 min。上午上升基本同步与下午峰值长时间滞后,说明下游两河沟 DO 浓度主要受局地河流内部过程控制,即沉水植物光合作用控制,而受上游 DO 信号平流影响较小。两点 pH 值上午的上升也没有明显的滞后时间,基本同步(图 10c),但下午两河沟峰值的滞后时间较长。电导率信号也是如此(图 10d),如 8 月 11 日两河沟下午电导率谷值滞后时间达 125 min,暗示受上游 SpC 信号传输影响较大,也就是说与两点之间信号平流传输时间相关(Hayashi et al., 2012)。2 h 的传输时间对相距不到 2 km 的河段而言略为偏大,可能与两河沟监测点建有一小型拦水坝有关,拦水坝导致河水流速减小。

电导率夜间的快速上升开始于日落,但在晚上 10 点前,水体仍处于方解石过饱和状态(图 3)。10 点以后至第二天凌晨 SIC 逐渐下降到小于 0。

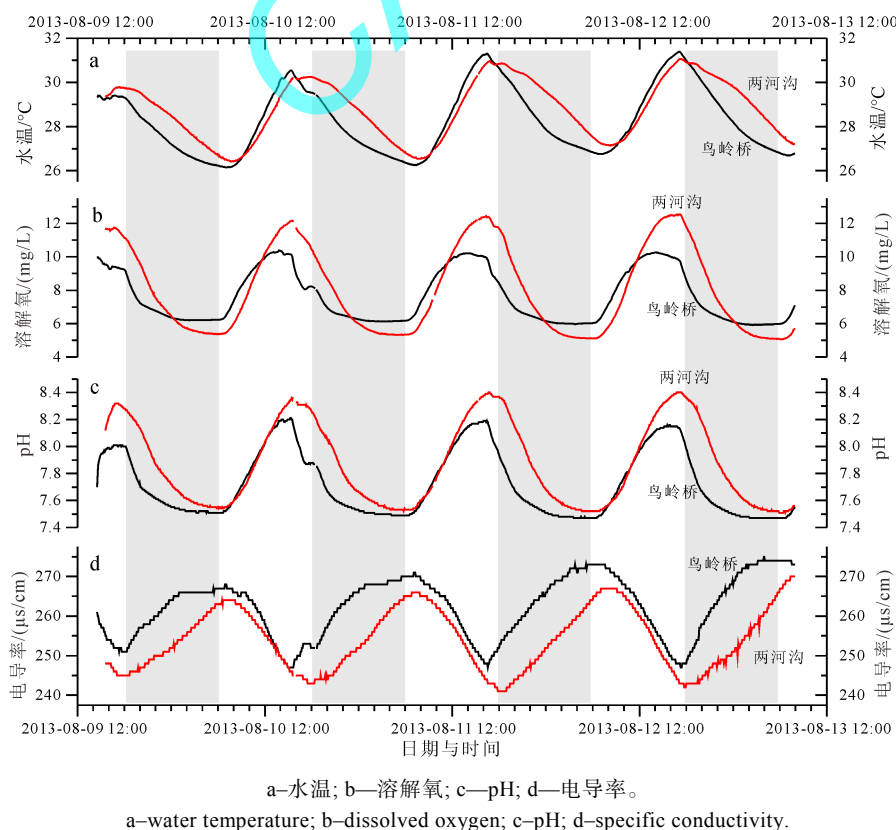


图 10 鸟岭桥与两河沟监测数据对比曲线

Fig. 10 Comparison of the data measured at Niaolingqiao site and Lianghegou site

因此,不能简单地解释电导率的快速上升是由碳酸钙溶蚀过程产生的。来自上游岩溶含水层地下水的补给可能是导致电导率上升的直接原因。与潮田河上游(砂岩补给区)河水比较,地下水钙离子含量与碱度均较高(章程等, 2017), 岩溶含水层紧邻监测河段上游(图 1a), 地下水能直接补给潮田河并优先到达监测河段。在年际尺度上, 潮田河 DIC 中约 75%~80%来自于岩溶地下水(章程等, 2017)。

毛村地下河位于鸟岭桥监测点上游 1 km, 出口离潮田河河岸约 300 m, 地下水经过短距离地表径流后直接流入潮田河。Hayashi et al. (2012)认为白天 SpC 的下降与太阳辐射密切相关。最小值时间点代表了由钙沉积产生的离子含量的下降速率与地下水高含量离子输入速率的平衡状态。日落后随着呼吸作用的开始, CO₂ 分压上升, SIC 下降, 钙沉降过程完全停止, 同时, 由于上游地下水的输入 SpC 开始快速上升。

两河沟白天 SpC 的下降过程与鸟岭桥监测点基本一致, 但傍晚的上升约滞后鸟岭桥 2 h(图 10d), 考虑到两监测点河段均位于砂岩分布区, 无其它地下水水源输入潮田河, 暗示两河沟夜间 SpC 可能更多地受到鸟岭桥 SpC 信号平流传输的影响。

5 结论

高分辨率自动化监测与高频率取样分析结果表明, 潮田河水化学参数昼夜变动与水体生物地球化学过程密切相关。受水生光合作用与钙沉积作用的控制, 河水 pH、DO、SpC、HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 离子产生显著的昼夜动态变化, 这些水化学指标昼夜变幅大小又与河床基质和水生植物类型有关。泥质类河床的两河沟河段沉水植物丰度高, 但从 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 含量白天下降幅度比较看光合作用强度似乎小于砾石类河床藻类发育的鸟岭桥河段。鸟岭桥监测点 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 含量白天下降幅度平均值分别为 12%和 11%, 两河沟为 10.6%和 8.9%。

DO 浓度与 pH 值主要受局地河流内部过程控制, 即水生植物或藻类光合作用控制, 而电导率受上游传输影响较大, 与两点之间信号平流传输时间相关。

监测河段水体因光合作用产生的溶解无机碳移除或钙沉降量分别为 302 kg/d 和 997 kg/d, 即 188.75 g/m/d 和 623.13 g/m/d, 表明沿流程发生无机碳向有机碳转化, 对水体碳通量而言, 这些沉降的有机碳是真正意义上的自然碳汇。潮田河研究结果暗示, 岩溶区河流不仅能提供高含量的溶解无机碳作为水生植物或藻类光合作用碳源, 在生态过程参与下, 岩溶碳循环已不再只是碳形式转移过程, 也

具有固碳作用, 从而有助于回答岩溶碳汇稳定性问题。

Acknowledgements:

This study was supported by Chinese Academy of Geological Sciences (Nos. JYYWF20182002 and YYWF201639), Ministry of Science and Technology of China (No. KY201802009), the Department of Science and Technology of Guangxi (No. Guike AD17129047), and Chinese Academy of Sciences (No. 132852KYSB20170029-01).

参考文献:

- 汪进良, 章程, 裴建国, 苗迎. 2015. 岩溶地下水补给的地表河流溶解无机碳昼夜变化与钙沉降[J]. 地球与环境, 43(4): 395-402.
- 吴乔枫, 刘曙光, 蔡奕, 蒋杨明. 2017. 流域非闭合特性对岩溶地区水文过程模拟的影响[J]. 水利学报, 48(4): 457-466.
- 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, 汪进良, 肖琼. 2017. 桂林潮田河溶解无机碳来源与昼夜动态变化[J]. 第四纪研究, 37(6): 1283-1292.
- 章程, 肖琼, 苗迎, 郭永丽, 汤庆佳, 郝玉培. 2018. 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[J]. 地球学报, 39(5): 613-621.
- 章程. 2011. 岩溶作用时间尺度与碳汇稳定性[J]. 中国岩溶, 30(4): 368-371.

References:

- ATEKWANA E A, KRISHNAMURTHY R V. 1998. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evaluation technique[J]. Journal of Hydrology, 205(3-4): 260-278.
- BARTH J A C, CRONIN A A, DUNLOP J, KALIN R M. 2003. Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland)[J]. Chemical Geology, 200(3-4): 203-216.
- BARTH J A C, VEIZER J. 1999. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations[J]. Chemical Geology, 159: 107-128.
- CHEN J, WANG F, XIA X, ZHANG L. 2002. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River)[J]. Chemical Geology, 187(3): 231-255.
- CURL R L. 2012. Carbon shifted but not sequestered[J]. Science, 335(6069): 655.
- GOLDSMITH S T, MOYER R P, HARMON R J. 2015. Hydrochemistry and biogeochemistry of tropical small mountain rivers[J]. Applied Geochemistry, 63: 453-455.
- GROSOBOIS C, NÈGREL P, FOUILLAC C, GRIMAUD D. 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization[J]. Chemical Geology, 170(1): 179-201.
- GUASCH H, ARMENGOL J, MARTÍ E, SABATER S. 1998. Diurnal variation in dissolved oxygen and carbon dioxide in two low-order streams[J]. Water Research, 32: 1067-1074.
- HAYASHI M, VOGT T, MÄCHLER 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.
- JENNERJAHN T C, SOMAN K, ITTEKKOT V, NORDHAUS I, SOORAJ S, PRIYA R S, LAHAJNAR N. 2008. Effect of land use on the biogeochemistry of dissolved nutrients and suspended and sedimentary organic matter in the tropical Kallada River and Ashtamudi estuary, Kerala, India[J]. *Biogeochemistry*, 90(1): 29-47.
- KANDUČ T, SZRAMEK K, OGRINC N, WALTER L. 2007. Origin and cycling of riverine inorganic carbon in the Sava River watershed (Slovenia) inferred from major solutes and stable carbon isotopes[J]. *Biogeochemistry*, 86(2): 137-154.
- KARADŽIĆ B, JARIĆ S, PAVLOVIĆ P, MITROVIC M. 2015. Aquatic and Wetland Vegetation Along the Sava River[C]// *The Handbook of Environmental Chemistry 31, The Sava River*. MILAČIĆ R et al. (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 249-316.
- KARIM A, VEIZER J. 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen and strontium isotopes[J]. *Chemical Geology*, 170(1): 153-177.
- LIU Wei-guo, AN Zi-sheng, ZHOU Wei-jian, HEAD M J, CAI De-lin. 2003. Carbon isotope and C/N ratios of suspended matter in rivers: as indicator of seasonal change in C4/C3 vegetation[J]. *Applied Geochemistry*, 18: 1241-1249.
- MCCONNAUGHEY T. 1998. Acid secretion, calcification, and photosynthetic carbon concentrating Mechanisms[J]. *Canadian Journal of Botany*, 76(6): 1119-1126.
- MEYBECK M. 1993. Riverine transport of atmospheric carbon-sources, global typology and budget[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 70: 443-463.
- MILLIMAN J D, SYVITSKI J P M. 1992. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers[J]. *Journal of Geology*, 100: 525-544.
- MONTETY 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.
- MOYER R P, POWELL C E, GORDON D J, LONG J S, BLISS C M. 2015. Abundance, distribution, and fluxes of dissolved organic carbon (DOC) in four small sub-tropical rivers of the Tampa Bay estuary (Florida, USA)[J]. *Applied Geochemistry*, 63: 550-562.
- 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: US[R]. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259: 310.
- PAWELLEK F, FRAUENSTEIN F, VEIZER J. 2002. Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21): 3839-3854.
- PAWELLEK F, VEIZER J. 1994. Carbon cycle in the upper Danube and its tributaries: $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ constraints[J]. *Israel Journal of Earth Science*, 43(3-4): 187-194.
- PRINS H B A, ELZENGA J T M. 1989. Bicarbonate utilization: function and mechanism[J]. *Aquatic Botany*, 34: 59-83.
- RAYMOND P A, COLE J J. 2003. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river[J]. *Science*, 301: 88-91.
- REARDON E J, ALLISON G B, FRITZ P. 1979. Seasonal chemical and isotopic variations of soil CO_2 at Trout Creek, Ontario[J]. *Journal of Hydrology*, 43(1-4): 355-371.
- ROY S, GAILLARDET J, ALLÈGRE C J. 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine River, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1277-1292.
- 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.
- TAYLOR C B, FOX V J. 1996. An isotopic study of dissolved inorganic carbon in the catchment of the Waimakariri River and deep ground water of the North Canterbury plains, New Zealand[J]. *Journal of Hydrology*, 186: 161-190.
- TELMER K, VEIZER J. 1999. Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives[J]. *Chemical Geology*, 159(s1-4): 61-86.
- 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.
- VAN BREENAN N, PROTZ R. 1988. Rates of calcium carbonate removal from soils[J]. *Canada Journal of Soil Science*, 68(2): 449-454.
- WACHNIEW P. 2006. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland[J]. *Chemical Geology*, 233(3-4): 293-308.
- WANG Jin-liang, ZHANG Cheng, PEI Jian-guo, MIAO Ying. 2015. Diel changes of dissolved inorganic carbon and calcite precipitation in a typical karst spring-fed stream[J]. *Earth and Environment*, 43(4): 395-402(in Chinese with English abstract).
- WU Qiao-feng, LIU Shu-guang, CAI Yi, JIANG Yang-ming. 2017. Effect of unclosed characteristics of the basin on hydrological modeling in karst regions[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 48(4): 457-466(in Chinese with English abstract).
- WU Y, ZHANG J, LIU S M, ZHANG Z F, YAO Q Z, HONG G H, COOPER L. 2007. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 71(1-2): 13-25.
- YANG C, TELMER K, VEIZER J. 1996. Chemical dynamics of the 'St. Lawrence' riverine system: $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 851-866.
- ZHANG Cheng, WANG Jin-liang, PU Jun-bing, YAN Jun. 2012. Bicarbonate daily variations in a karst river: the carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis[J]. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 86(4): 973-979.
- 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 Geoscientia Sinica*, 36(2): 197-203(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Cheng, WANG Jin-liang, XIAO Qiong. 2017. The sources and diurnal changes of dissolved inorganic carbon in Chaotian river, Guilin, China[J]. *Quaternary Science*, 37(6): 1283-1292(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Cheng, XIAO Qiong, MIAO Ying, GUO Yong-li, TANG Qing-jia, HAO Yu-pei. 2018. Day and Night Aqueous Chemical Changes and Their Impact on Karst Carbon Cycle at Typical Monitoring Sites of the Lijiang River, Guilin, Guangxi[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 39(5): 613-621(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Cheng. 2011. Time-scale of karst processes and the carbon sink stability[J]. *Carsologica Sinica*, 30(4): 368-371(in Chinese with English abstract).