

亚热带典型花岗岩小流域径流化学特征与化学风化*

黄来明^{1,2} 张甘霖^{1,2**} 杨金玲^{1,2}

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京, 210008;

2. 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘要 为了解小流域尺度下生物地球化学过程对径流水体的影响及花岗岩化学风化对 CO₂ 的吸收, 对亚热带典型花岗岩区不同利用条件下的 2 个相邻小流域(F-森林、FA-森林/农田)的地表径流及其常量离子和溶解 Si 含量进行了连续 3 年的定期观测和分析. 结果表明, 溶解 Si, Na⁺ 和 HCO₃⁻ 构成地表径流的主要化学成分, FA 流域离子总量高于 F 流域, 反映了流域内农业活动对其化学径流的贡献. 皖南典型花岗岩小流域(F、FA)径流中 Si_{diss}/Na⁺ 和 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值均远高于同一生物气候带内富含碳酸盐岩的太湖流域径流中的相应值, 揭示了区域岩性差异和人类活动导致的大气酸沉降组成差异是决定径流化学组成的主要因素. 皖南花岗岩小流域(F、FA)径流化学组分约 43% 和 38% 来源于大气降水, 57% 和 50% 来源于岩石风化, FA 流域内农业活动对其化学径流的贡献约为 12%. 皖南小流域(F、FA)花岗岩化学风化过程对 CO₂ 的消耗通量分别为 (0.67—0.96) × 10⁵ mol·km⁻²·a⁻¹ 和 (0.64—1.05) × 10⁵ mol·km⁻²·a⁻¹, 远低于同一生物气候带内石灰岩母质流域.

关键词 流域, 化学径流, 花岗岩, 化学风化, 碳汇.

流域径流水体的化学组成和地球化学特征反映了地表风化、剥蚀作用的强弱, 并与气候变化、地形以及岩石和矿物特征形成重要的响应关系. 在硅酸岩类岩石的化学风化过程中, 原生矿物的分解并伴随着离子的淋失、次生黏土矿物的形成与积累以及作为风化介质的各类酸性物质(H₂CO₃、H₂SO₄、HNO₃)的消耗是相关联的 3 个环节^[1-3]. 研究径流的化学组成, 可以获取有关盆地化学风化过程的信号, 推算化学风化过程对大气和土壤中 CO₂ 的吸收速率^[4-6]. 在酸沉降影响较小的流域, 水-岩界面上的 CO₂ 作为主要的风化介质在岩石风化过程中被转化为 HCO₃⁻ 离子, 并随地表径流汇入海洋与碱土金属离子结合形成碳酸盐沉积. 这一生物地球化学过程在百万年以上的尺度上可以有效削减大气中的 CO₂ 含量^[7], 并通过温室效应影响全球气候变化. 工业革命以来, 化石燃料的燃烧、化肥的大量施用以及工农业生产的不断扩张导致日益加剧的酸沉降(H₂SO₄、HNO₃)普遍参与到岩石的化学风化过程中, 这一过程加快了自然界中岩石的化学风化速率^[8-10], 并对径流水体的化学组成及大气圈-岩石圈-土壤圈界面上的 CO₂ 交换特征产生影响^[2, 11-16]. 目前, 国内外学者基于短期观测或数据统计分析, 对较大流域尺度下的径流化学特征及化学风化过程对 CO₂ 的吸收速率进行了广泛研究^[7, 14, 17-18], 有助于理解海-陆-气系统外生循环过程对地表径流的影响. 然而, 基于长期观测的小流域尺度下水-陆-气界面生物地球化学过程对径流水体的影响及化学风化对 CO₂ 的吸收速率研究较少.

本文选择皖南花岗岩区不同利用条件下的 2 个相邻小流域(F-森林、FA-森林/农田)进行连续 3 年的定期监测, 采样分析了地表径流的化学组成, 探讨了不同来源(岩石风化, 大气沉降以及人为活动)对径流化学组分的贡献, 并估算了小流域花岗岩化学风化过程对 CO₂ 的消耗通量.

1 实验部分

1.1 研究区域概况

皖南地区位于安徽省南部, 长江以南, 北接滨江平原, 东、南、西三面分别与浙西和赣东北部的低

2011 年 10 月 2 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41071141, 40601040); 国际科学基金项目(C/4077-2); 中国科学院南京土壤研究所基金项目(ISSASIP0704)资助.

** 通讯联系人, E-mail: glzhang@issas.ac.cn

山丘陵相连. 地理位置为 29°41′—31°20′N, 116°38′—119°37′E, 地质构造属于扬子凹陷与江南台隆的过渡地带, 地区内以陆相碎屑沉积物为主. 本区属季风气候, 是北亚热带和中亚热带的过渡地区. 年平均气温为 15.5 °C, 最冷月(1 月)平均气温为 1.7 °C, 最热月(7 月)平均气温为 27.1 °C. 年平均降雨量约为 1498 mm, 其中雨季(4 月—10 月)降水占全年降水总量的 77%, 而干季(11 月—翌年 3 月)的降水量仅占全年的 23%. 风向随季节变化, 春夏季以东南风居多, 秋冬季则以东北风为主.

本研究选取了位于皖南典型花岗岩区的 2 个相邻小流域, 分别为凤形庄(F)流域和西龙(FA)流域, 流域概况见表 1.

表 1 流域的基本特征

Table 1 Characteristics of the studied watersheds

流域概况	凤形庄(F)	西龙(FA)
经度	118°2′10″E	118°2′20″E
纬度	30°33′2″N	30°32′47″N
高程/m	100—575	114—422
面积/km ² ①	3.59	1.00
母岩	花岗岩	花岗岩
土壤特征		
土壤类型	铝质湿润锥形土	铝质湿润锥形土, 筒育水耕人为土
pH (H ₂ O)	5.48—5.60	5.10—5.58
CEC/(cmol·kg ⁻¹)	2.83—12.57	2.24—12.47
BS/%	39.15—70.19	31.67—78.94
土地利用方式②	林地	林地(70%) 农田(26%)
植被类型		
乔木	松树, 冷杉, 栗树	松树, 冷杉, 栗树
灌木	茶树, 桑树, 映山红	茶树, 桑树, 映山红
农作物③	—	水稻
年径流量/(m ³ ·a ⁻¹)	2.72 × 10 ⁶	0.75 × 10 ⁶

①流域面积采用 Arc/GIS 数字高程模型(DEM)来计算; ②土地利用方式根据卫星遥感影像(TM)来划分; ③当地农作物(水稻)种植为一年一季, 作物收获后进行休田.

1.2 样品采集

从 2007 年 3 月到 2010 年 2 月对 2 个小流域的径流水进行监测和采样, 2009 年 3 月前采样周期为每周一次, 之后雨季为每周一次, 干季为 2 周一次. 在 2 个小流域的出口处分别修建了标准堰, 并安装了自动采样仪(美国 ISCO6712 型自动采样仪). 自动采样仪连接水位监测探头, 可以监测水位的变化, 当水位每 30 min 内上升达到 2 cm 时, 自动采样仪就进行采样, 并可根据水位的变化持续采样; 同时, 自动采样仪可以根据水位监测数据和标准堰的参数计算出径流量.

1.3 分析方法

样品采集后立即用 pH 计(PHS-3C 型)与电导仪(DDS-307 型)测定 pH 和电导, 中速定量滤纸过滤后立即用 HCl 滴定法测定 HCO₃⁻. 剩余样品过滤后加入百里酚防腐剂后装入聚乙烯样品瓶中置于冰箱 4 °C 左右暗处保存. 用火焰光度计(FP640)测定 K⁺ 和 Na⁺; 原子吸收分光光度计(AA220)测定 Ca²⁺ 和 Mg²⁺; 用离子色谱仪(IC-6)测定 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻; 以上项目的测定依据国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》^[19]. 溶解性 Si 含量用钼蓝比色法测定, 依据《土壤农业化学分析方法》^[20].

2 结果与讨论

2.1 径流化学组成特征

监测期间, 皖南小流域(F, FA)径流的平均 pH 值分别为 6.96 和 7.02, 在弱酸和弱碱范围内变化, 变异系数分别为 3.25% 和 4.97% (表 2). 径流化学组成中, 阳离子均以 Na⁺ 和 Ca²⁺ 为主, 阴离子均以

HCO_3^- 和 Cl^- 为主; 溶解性硅含量均较高, 平均值分别为 $263.11 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $215.68 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 2). 除溶解性硅外, FA 流域径流中离子含量均高于 F 流域 (表 2). 这是由于 FA 流域内农业活动为其化学径流提供了人为来源并能加快土壤中离子的淋失, 而另一方面 FA 流域内农田截流灌溉导致径流中可溶性硅被水稻吸收, 可能是其径流中溶解性硅含量较低的原因. 电导率高低在一定程度上也反映了径流中的离子强度, F 和 FA 流域径流电导率的平均值分别为 $57.49 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $77.31 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (表 2). 监测期间 F 流域和 FA 流域径流离子含量均为枯水季节 (11 月至翌年 3 月) 高于丰水季节 (4 月至 10 月), 枯水季节 F 流域和 FA 流域径流离子总量比丰水季节分别高 5.4% 和 4.1%, 表明丰水季节高径流量对离子含量具有稀释效应.

表 2 流域地表径流化学组成

Table 2 Chemical composition of surface runoff in the studied watersheds

分析项目	最小值		最大值		平均值		标准差		变异系数/%	
	F	FA	F	FA	F	FA	F	FA	F	FA
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	45.80	54.70	94.70	104.00	57.49	77.31	7.35	9.58	12.79	12.39
pH	6.39	6.13	7.68	8.17	6.96	7.02	0.23	0.35	3.25	4.97
$\text{K}^+ / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	11.54	10.26	39.74	74.36	20.91	22.60	4.99	7.21	23.85	31.92
$\text{Na}^+ / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	130.43	147.83	295.65	339.13	196.37	212.46	21.34	33.90	10.87	15.95
$\text{Ca}^{2+} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	40.73	50.29	208.07	362.34	107.94	118.78	29.14	63.09	27.00	53.11
$\text{Mg}^{2+} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	25.82	15.59	52.11	114.46	34.76	46.53	4.33	14.92	12.45	32.07
$\text{Si}_{\text{diss}} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	57.64	55.92	377.60	431.25	263.11	215.68	20.60	42.83	16.67	42.56
$\text{NO}_3^- / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	15.29	17.29	150.99	174.67	51.49	66.10	26.74	34.24	51.92	51.81
$\text{SO}_4^{2-} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	24.93	34.93	241.51	251.78	82.25	87.21	39.22	44.45	47.68	50.98
$\text{Cl}^- / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	95.00	96.31	196.10	366.60	124.45	128.40	65.10	68.54	52.31	53.38
$\text{HCO}_3^- / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	91.88	89.96	226.58	318.26	133.02	147.59	55.42	184.58	41.66	125.06
$\text{TZ}^+ / (\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1})$	275.07	289.83	955.76	1367.09	502.68	565.69	67.25	160.19	13.38	28.32
$\text{TZ}^- / (\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1})$	252.02	273.41	1056.60	1363.09	473.47	516.51	104.79	188.76	22.13	36.54

注: $\text{TZ}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$; $\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$.

阳离子和阴离子的三角图不但反映了径流水的化学组成, 而且还可以区分不同风化源区物质组成, 从而辨别其控制单元^[17]. 从皖南小流域 (F、FA) 径流的阳离子图可以看出, 数据点主要落在 Mg^{2+} - Ca^{2+} 向 Na^+ - K^+ 一端; 阴离子图中数据点主要落在三角图中间, 且溶解性 Si 含量较高 (图 1). 这与华南滨海花岗岩小流域径流水的化学组成^[21] 控制类型相同, 反映了单一硅酸盐矿物风化来源为主的 Si_{diss} - Na^+ - HCO_3^- 型; 而同在北亚热带和中亚热带过渡区的太湖流域岩性复杂多样且富含以石灰岩为主的碳酸盐类地层, 太湖北部流域径流化学组成为 Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^- 型, 反映了碳酸盐类岩石的化学风化过程对其径流化学性质的决定作用^[22]. $\text{Si}_{\text{diss}}/\text{Na}^+$ 比值可以反映硅酸盐矿物的风化过程: 皖南小流域 (F、FA) 径流中 $\text{Si}_{\text{diss}}/\text{Na}^+$ 比值为太湖北部流域的近 10 倍, 进一步反映了单一硅酸盐岩流域与广泛分布有沉积岩的流域之间的差异. 此外, 皖南小流域 (F、FA) 径流中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值为 0.85—1.06, 而太湖北部流域径流中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值仅为 0.27, 揭示了皖南地区大气酸沉降的化学组成与太湖地区的差异. 可见, 在同一生物气候带, 流域岩性差异和人类活动导致的大气酸沉降组成差异是决定流域径流化学组成的主要因素.

2.2 径流化学组分来源

2.2.1 径流控制类型

地表径流中离子主要来源于大气沉降、岩石的化学风化和人为输入. Gibbs 图^[23] 可以比较直观地反映出径流化学组成趋于“降水控制类型”、“岩石风化控制类型”或“蒸发-浓缩类型”, 是定性判断区域岩石、大气降水及蒸发-浓缩作用对径流化学组成影响的重要手段. 在 Gibbs 图中, 一些低矿化度 (可溶性盐总量为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右) 的径流水具有较高的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值 (接近于 1), 反映了大气降水对径流的控制作用; 溶解性盐含量中等 ($70\text{—}300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 而 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值较低 (小于 0.5), 反映了岩石风化对径流具有显著影

响;溶解性盐含量更高,同时具有高的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值(接近于1),反映了干旱地区蒸发-浓缩作用对径流的主导作用.从皖南小流域(F、FA)径流散点的分布(图2)可以看出,2个流域的离子总量为 $21\text{--}71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的平均值都接近0.5, $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的平均值均约为0.28.因此,皖南花岗岩小流域(F、FA)径流化学组成反映了既受大气降水的影响,又受岩石风化影响的过渡性质.FA流域径流中离子总量略高于F流域,表明FA流域内农业活动对其离子来源具有一定贡献.因此,有必要计算不同来源对径流中离子的贡献率.

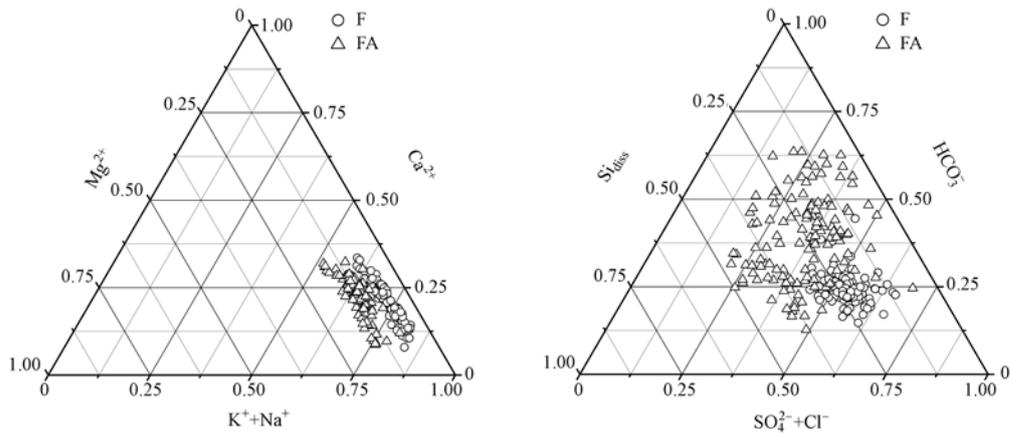


图1 流域地表径流化学组成三角图

Fig.1 Ternary diagrams showing chemical composition of surface runoff in the studied watersheds

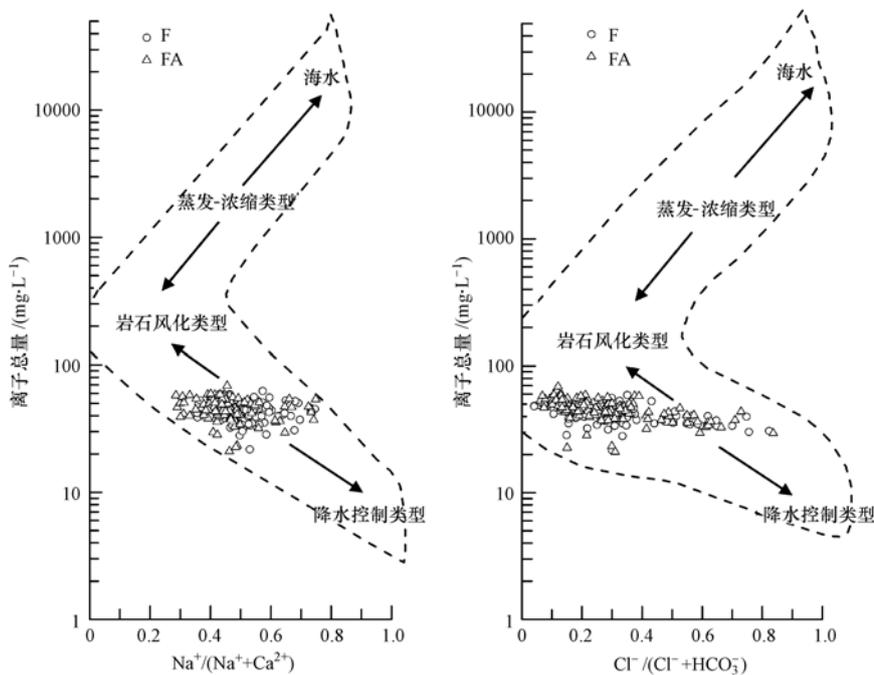


图2 流域地表径流的Gibbs图

Fig.2 Gibbs graph of surface runoff in the studied watersheds

2.2.2 大气降水的贡献率

大气降水通常是地表径流的主要来源,我国河流年径流量的60%—80%是由大气降水补给的,冰雪融水和地下水补给居于次要地位^[24].大气降水对径流化学组成的影响通常选择 Cl^- 作为参照元素,它是雨水中的主要成分且来源相对简单,在地表水循环中 Cl^- 的行为也相对稳定.一般认为 Cl^- 主要来自海盐粒子,而人类活动的贡献相对较少. Cl^- 在岩石中主要以岩盐形式存在,花岗岩中 Cl^- 的平均含量仅为 $185 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[25].由于本研究所选取的流域母岩均为单一的花岗岩,基岩不透水,因此,假定

径流中 Cl^- 全部来源于大气降水. 为准确估算大气降水对径流中离子的贡献, 引入 $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$, 即氯离子参考值^[26], 代表大气降水对径流中 Cl^- 的最大输送浓度, 计算公式为: $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}} = [P/(P - E)]/(\text{Cl}^-)_{\text{rain}}$. 式中, $(\text{Cl}^-)_{\text{rain}}$ 为大气降水中 Cl^- 的含量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), P 为流域年均降水量 (mm), E 为流域年均陆面蒸发量 (mm). 监测期间皖南小流域年均降雨量为 1498.3 mm, 年均蒸发量为 767.7 mm, 大气降水中 Cl^- 的平均浓度约为 $60.69 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算得到 $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ 的值为 $124.46 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 接近流域径流中 Cl^- 的含量 (表 2). 根据大气降水以及径流水中主要离子与 Cl^- 的比值 (表 3), 假定流域径流中 Cl^- 全部来源于大气降水, 计算得到大气降水对 F 流域中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Si_{diss} 的贡献率分别为 85%、97%、5%、56%、22%、60%、16%、2%, 平均值为 43%; 大气降水对 FA 流域中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Si_{diss} 的贡献率分别为 80%、75%、4%、51%、17%、56%、14%、2%, 平均值为 38%. 皖南小流域大气降水对径流离子的贡献率高于赣南流域 (11.31%)^[27], 并且远高于世界平均值 (3%)^[7], 这主要是由于小流域沟谷地势陡峭径流汇集过程较快, 降水蒸发和下渗损失较少所致. 此外, 没有考虑干沉降的影响, 也可能导致大气降水对流域化学径流的贡献值偏高, 但 F 和 FA 流域径流化学组分的降水来源仍不容忽视.

表 3 地表径流和雨水中主要离子与 Cl^- 的摩尔浓度比值

Table 3 The molar ratio of major ions to Cl^- in rain water and surface runoff for the studied watersheds

	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	K^+/Cl^-	Na^+/Cl^-	$\text{Si}_{\text{diss}}/\text{Cl}^-$
雨水 ^[28]	0.56	0.40	0.05	0.49	0.06	0.10	0.24	0.04
F	0.66	0.41	1.07	0.87	0.28	0.17	1.58	2.11
FA	0.70	0.53	1.19	0.95	0.37	0.18	1.71	1.73

2.2.3 岩石风化的贡献率

岩石风化也是地表径流中化学组分的重要来源之一. Gaillardet 等^[7]以世界上 60 条河流为基础, 估算得到河水中溶质平均约 15% 来源于硅酸盐岩风化, 35% 来源于碳酸盐岩风化, 8% 来源于蒸发盐岩风化, 岩石风化过程中消耗 CO_2 生成的 HCO_3^- 对河水溶质的贡献高达 37%. 孙媛媛等^[29]研究得出我国赣南流域河水中离子有 88% 来源于岩石风化, 并且蒸发盐岩、硅酸盐岩和碳酸盐岩风化的贡献依次减小. 为了探讨皖南小流域花岗岩风化对径流化学组成的影响, 本文对径流中离子含量扣除大气降水的贡献后进行主成分分析 (表 4).

表 4 流域地表径流主成分分析的因子载荷

Table 4 Component loadings of surface runoff in the studied watersheds calculated in terms of the principal component analysis

变量	F 流域			FA 流域			
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
K^+	0.80	0.04	0.07	0.67	-0.27	0.14	0.04
Na^+	0.78	0.31	0.48	0.72	0.39	-0.02	0.06
Ca^{2+}	0.05	0.77	-0.21	-0.01	0.90	0.07	-0.07
Mg^{2+}	-0.17	0.85	0.17	0.08	0.89	-0.13	0.20
Si_{diss}	0.72	0.02	-0.18	0.71	0.21	0.09	-0.26
NO_3^-	0.77	0.10	-0.10	0.12	-0.09	0.34	0.69
SO_4^{2-}	0.53	-0.12	-0.08	-0.06	0.09	-0.04	0.95
HCO_3^-	0.06	0.37	-0.66	-0.13	0.17	-0.82	-0.09
贡献率/%	40.53	19.63	16.26	35.69	20.41	14.96	12.64

从表 4 可以看出, 对于 F 流域, 3 个因子的累积贡献率为 76.42%. 因子 1 的贡献率为 40.53%, 其中 K^+ 、 Na^+ 、 Si_{diss} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的负荷较高, 代表石英、钾长石、钠长石、白云母等矿物在酸性介质 (H_2SO_4 、 HNO_3) 参与下进行的风化过程; 因子 2 的贡献率为 19.63%, 其中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的负荷较高, 代表钙长石、黑云母等矿物的风化; 因子 3 的贡献率为 16.26%, 其中 HCO_3^- 的负荷较高, 代表大气圈和土壤圈中的 CO_2 溶解及其参与的岩石风化过程. 对于 FA 流域, 4 个因子的累积贡献率为 83.70%. 其

中,前3个因子的贡献与F流域相似,代表了花岗岩中石英、长石和云母等矿物的风化过程.因子4的贡献为12.64%,其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的负荷较高,同时FA流域径流中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的含量均高于F流域(表2),反映了FA流域内农业活动对其化学径流的贡献.理论上,扣除大气降水的影响后,化学径流全部来源于流域内岩石的化学风化和农业活动,然而主成分分析提取的因子总贡献均未能达到100%,这可能是由于水-岩之间存在交互作用的缘故.若以大气降水的贡献率为参考,岩石风化对皖南小流域(F、FA)径流化学组分的贡献约为57%和50%,FA流域内农业活动对其化学径流的贡献约为12%.

2.3 花岗岩化学风化过程对 CO_2 的消耗通量

受有机酸影响轻微的山谷径流环境中,硅酸盐矿物化学风化过程产出的阳离子总电量($\text{TZ}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$)与侵蚀介质产出的阴离子总电量($\text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$)基本平衡.对于F和FA流域,仅 HCO_3^- 或者 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的电量之和均与 TZ^+ 不平衡.但是, HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 电量之和与 TZ^+ 基本平衡,反映了碳酸、硫酸和硝酸均为F和FA流域化学风化的酸性介质.在硅酸盐化学风化过程中,每消耗2 μmol 的 CO_2 可生成1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶解硅(Si_{diss}),据此可以计算出皖南流域(F、FA)河水中 Si_{diss} 的成因源.经计算,皖南流域(F、FA)由 H_2CO_3 参与花岗岩化学风化过程产生的 Si_{diss} 分别为45.94—113.29 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和44.98—159.13 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值分别为66.51 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和73.80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;源自 H_2SO_4 和 HNO_3 参与的化学风化过程贡献的 Si_{diss} 分别为11.70—264.31 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和10.94—272.12 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值分别为196.60 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和141.88 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,占总化学风化量的65%以上.花岗岩风化过程消耗大气圈和土壤圈中的 CO_2 并将其转化为水体中的 HCO_3^- 离子.对流域径流中 HCO_3^- 离子扣除大气降水的贡献后,余下部分为 CO_2 参与岩石风化生成的 HCO_3^- ,据此可以计算出皖南小流域花岗岩风化过程对 CO_2 的消耗通量.监测期间皖南小流域(F、FA)的年均径流量分别为 $2.72 \times 10^6 \text{ m}^3$ 、 $0.75 \times 10^6 \text{ m}^3$.经计算,皖南花岗岩小流域(F、FA)岩石风化过程对 CO_2 的消耗通量分别为 $(0.67—1.62) \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, $(0.64—2.27) \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,平均值分别为 $0.96 \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, $1.05 \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$.考虑到皖南小流域(F、FA)丰水季节径流中离子浓度低于枯水季节,而丰水季节径流量占全年径流总量的一半以上,实际上 CO_2 的消耗通量应低于平均值,因此,将变化范围列为 $(0.67—0.96) \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $(0.64—1.05) \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 较为合理.西江流域岩石化学风化过程对 CO_2 的消耗通量为 $3.44 \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ [30];而西江上游南、北盘江以硅酸盐为主的小流域化学风化过程消耗的 CO_2 通量为 $(0.72—1.30) \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ [31].可见,皖南花岗岩小流域(F、FA)岩石风化过程对 CO_2 的消耗通量较低,这是由于当地沟谷地势陡峭导致径流汇集过程迅速,水-岩作用时间短造成的;此外,降水中较多的 H_2SO_4 和 HNO_3 存在,均在一定程度上削弱了流域化学风化过程对 CO_2 的消耗.

3 结论

皖南典型花岗岩小流域(F、FA)地表径流的主要化学成分为溶解Si、 Na^+ 和 HCO_3^- ,受农业活动影响的流域(FA)离子含量高于森林流域(F),反映了人为活动对其化学径流的贡献;不同地区流域化学径流的比较得出,在同一生物气候带,流域岩性差异和人类活动导致的大气酸沉降组成差异是决定径流化学组成的主要因素.通过定量分析大气降水,岩石风化和人为活动对皖南花岗岩小流域(F、FA)径流化学组分的贡献得出,大气降水的贡献约为43%和38%,岩石风化的贡献约为57%和50%,而FA流域内农业活动对其化学径流的贡献约为12%.皖南典型花岗岩小流域(F、FA)岩石化学风化过程对 CO_2 的消耗通量分别为 $(0.67—0.96) \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $(0.64—1.05) \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,远低于同一生物气候带内石灰岩母质流域.

参 考 文 献

- [1] Schaetzl R J, Anderson S. Soils: Genesis and Geomorphology [M]. New York: Cambridge University Press, 2005: 226-238
 [2] Lerman A, Wu L, Mackenzie F T. CO_2 and H_2SO_4 consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the

- global carbon balance [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106(1-2): 326-350
- [3] White A F. Quantitative approaches to characterizing natural chemical weathering rates // Brantley S L, Kubicji J D, White A F. eds. , *Kinetics of water-rock interaction* [M]. New York: Springer, 2008: 469-543
- [4] Jha, P K, Tiwari J, Singh U K, et al. Chemical weathering and associated CO₂ consumption in the Godavari river basin, India [J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1-4): 364-374
- [5] Goldsmith S T, Carey A E, Johnson B M, et al. Stream geochemistry, chemical weathering and CO₂ consumption potential of andesitic terrains, Dominica, Lesser Antilles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(1): 85-103
- [6] Xu Z, Liu C Q. Water geochemistry of the Xijiang Basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption [J]. *Applied Geochemistry*, 2010: 1603-1614
- [7] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1-4): 3-30
- [8] Wright R F. Influence of acid rain on weathering rates // Lerman A, Meybeck M, eds. *Physical and chemical weathering in geochemical cycles* [M]. Boston: Kluwer Academic Press, 1988: 181-196
- [9] Velbel M A. Weathering and pedogenesis at the watershed scale: Some recent lessons from studies of acid-deposition effects [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107(3): 337-339
- [10] Guicharnaud R, Paton G I. An evaluation of acid deposition on cation leaching and weathering rates of an Andosol and a Cambisol [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1-3): 279-283
- [11] Jassby A D, Reuter J E, Axler R P, et al. Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in the annual nutrient load of Lake Tahoe (California-Nevada) [J]. *Water Resources Research*, 1994, 30(7): 2207-2216
- [12] Komai Y, Umemoto S, Inoue T. Influence of acid deposition on inland water chemistry-A case study from Hyogo Prefecture, Japan [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, 130(1): 1535-1540
- [13] Vogt R D, Guo J, Luo J. et al. Water chemistry in forested acid sensitive sites in sub-tropical Asia receiving acid rain and alkaline dust [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(6): 1140-1148
- [14] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, et al. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers; Anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(17): 4254-4277
- [15] Jin Z, Zhang F. Seasonal contributions of weathering and atmospheric dust to water chemistry in the Lake Qinghai catchment, NE Tibetan Plateau [C]. *American Geophysical Union Fall Meeting Abstracts*, 2009: 643
- [16] Li S, Xu Z, Wang H, et al. Geochemistry of the upper Han River basin, China 3. Anthropogenic inputs and chemical weathering to the dissolved load [J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1-4): 89-95
- [17] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88(C14): 9671-9688
- [18] Zhang S R, Lu X X, Higgitt D L, et al. Water chemistry of the Zhujiang (Pearl River): Natural processes and anthropogenic influences [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, F01011, doi:10.1029/2006JF000493
- [19] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. *水和废水监测分析方法(第四版)* [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 258-284
- [20] 鲁如坤. *土壤农业化学分析方法* [M]. 北京: 中国农业科学出版社, 1999
- [21] 高全洲, 陶贞. 华南滨海花岗岩秋林的化学风化与化学径流 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2010, 40(6): 758-767
- [22] 叶宏萌, 袁旭音, 葛敏霞, 等. 太湖北部流域水化学特征及其控制因素 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(1): 23-27
- [23] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088
- [24] 陆渝蓉. *地球水环境学* [M]. 南京: 南京大学出版社, 1999
- [25] Meybeck M. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances // *Dissolved Loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationships* [C]. *Proceedings of the Hamburg Symposium*, 1983: 173-192
- [26] 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
- [27] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源 [J]. *地理学报*, 2007, 62(7): 764-775
- [28] 唐先干, 杨金玲, 张甘霖. 皖南山区降水酸性特征与元素沉降通量 [J]. *环境科学*, 2009, 30(2): 356-361
- [29] 孙媛媛, 季宏兵, 罗建美, 等. 赣南小流域的水文地球化学特征和主要风化过程 [J]. *环境化学*, 2006, 25(5): 550-557
- [30] Gao Q, Tao Z, Huang X, et al. Chemical weathering and CO₂ consumption in the Xijiang River basin, South China [J]. *Geomorphology*, 2009, 106(3-4): 324-332
- [31] Xu Z, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China [J]. *Chemical Geology*, 2007, 239(1-2): 83-95

Chemical characteristics and chemical weathering of surface runoff in typical granitic watersheds of subtropical China

HUANG Laiming^{1,2} ZHANG Ganlin^{1,2*} YANG Jinling^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

ABSTRACT

In order to study the effect of biogeochemical cycling processes on surface runoff and the consumption of CO₂ by chemical weathering of granite at small-watershed scale, the surface runoffs in two small watersheds (F-forest, FA-forest/farmland) with different land uses, which located in the typical granitic region of subtropical China, were monitored continuously for three years, and the major ions and dissolved Si were analyzed. The results showed that the dissolved Si, Na⁺ and HCO₃⁻ were the predominant ions in the chemical composition of surface runoffs, and the total dissolved salts of FA watershed were higher than those of F watershed, showing the contribution of agricultural activities in FA watershed to the chemical runoffs. The ratios of Si_{diss}/Na⁺ and NO₃⁻/SO₄²⁻ in typical granitic watersheds (F, FA) of south Anhui Province were much higher than those in the Taihu Basin, which was rich in carbonate rocks and located in the same bioclimatic zone, indicating that the lithology and the chemical composition of acid deposition caused by human activities were the primary factors controlling the chemical runoffs. The contribution of precipitation to the chemical composition of surface runoffs in the granitic watersheds (F, FA) of south Anhui Province was 43% and 38% respectively, and the contribution of rock weathering was 57% and 50% respectively, while the contribution of the agricultural activities in the FA watershed was 12%. The consumption of CO₂ by chemical weathering of granite in the small watersheds (F, FA) of south Anhui Province was (0.67—0.96) × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹ and (0.64—1.05) × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹ respectively, which were much lower than those of watersheds with carbonate rocks.

Keywords: watershed, chemical runoff, granite, chemical weathering, carbon sink.