

珠江水系桂平、高要和清电站河水化学组成的 季节变化及对化学风化研究的意义*

韦刚健^① 谢露华^① 卢伟健^② 刘颖^①
邓文峰^① 曾提^① 杨永红^① 孙亚莉^①

(^①中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640; ^②广西桂平市第四中学,桂平 537200)

摘要 文章报道了珠江水系桂平、高要和清远3个站河水主要离子及部分微量元素近一年持续观测数据。结果显示,河水中的 Cl^- 主要通过夏季风降雨从海洋输送而来, Cl^-/Na 比值呈现季风雨季较高的特点,K含量则与Rb含量显著相关,指示河水中K主要是由硅酸盐化学风化贡献,而Rb/K比值与水温呈现负相关的关系,暗示植物分解对河水中K的贡献不大。3个站点中河水的主要离子及微量元素均主要来自碳酸盐的化学风化的贡献,相对而言桂平站碳酸盐化学风化的贡献最大,高要站次之,而清电站则来自硅酸盐化学风化的贡献较大。流域的化学风化存在明显的季节性变化,硅酸盐的化学风化主要呈现夏秋季节较强,冬季相对较弱的特点,而碳酸盐的化学风化也呈现显著的季节波动,但3个站的变化样式并不一致,可能存在更复杂的控制因素。

主题词 河水 化学组成 化学风化 季节变化 珠江水系

中图分类号 P343.5, P59 **文献标识码** A

陆壳硅酸盐及碳酸盐的化学风化消耗大气中的 CO_2 ,是大气 CO_2 重要的汇,在地质历史时期对调节大气 CO_2 收支具有重要作用^[1,2]。陆壳风化产物(溶解物质或者固体物质)主要通过河流搬运汇聚,因此,通过观测河流中的相关物质组成,可以了解流域的化学风化程度,并且利用河水中溶解的主要离子含量及Sr同位素组成等,可以估算出流域化学风化所消耗的 CO_2 ,从而评估其对大气碳汇的贡献^[3,4]。这种方法已经广泛应用于各种类型的流域碳汇研究中。

我国幅员辽阔,山地众多,陆壳化学风化比较强烈,对全球风化碳汇贡献明显。利用我国河水化学组成了解区域化学风化的研究开展已有较长历史^[5],目前在各主要大型河流均已展开相关的工作,并取得较好的成果^[6-17]。已有的这些研究,在区域展布上做了大量的工作,近年来在一些站点的时间序列观测结果也陆续发表^[18-20]。不过相对于我国广泛的气候带和复杂的流域环境,已有结果还远远不足,特别是对区域风化的季节变化、年际变化等考虑还较少。我国大部分地区受季风气候控制,降雨的季节性非常明显,而水在化学风化过程中起

到关键的作用,因而区域化学风化是否存在季节性变化是必须考虑的问题。

为更好了解河水化学组成的变化特征,从而更准确解析其中区域化学风化信息,我们对珠江水系的几个站点开展了持续的观测。试图通过对河水综合的元素和同位素地球化学监测,探讨相关地球化学体系对气候变化的响应,以更好了解区域化学风化的季节性特征及其机制。

1 观测站点概况

我们选择珠江水系开展观测研究。珠江是我国第三大水系,其流域大部分位于热带亚热带地区,气候温暖湿润,陆壳化学风化非常强烈。我们选择了工作条件比较便利的桂平、高要和清远3个站开展观测(图1)。

桂平位于珠江水系干流西江中下段,与其最大支流郁江交汇处(图1)。桂平以上的西江流域,基本上是碳酸盐出露区,可以作为典型的碳酸盐型河流来研究^[19]。我们的观测点选择在郁江交汇之前的河段。高要位于西江的下段,与北江汇合之前,可以代表西江的总体情况(图1)。桂平到高要之间主

第一作者简介:韦刚健 男 42岁 研究员 元素和同位素地球化学专业 E-mail: gwei@gig.ac.cn

* 中国科学院知识创新工程项目(批准号:KZCX2-YW-138)资助

2011-01-21 收稿,2011-03-14 收修改稿

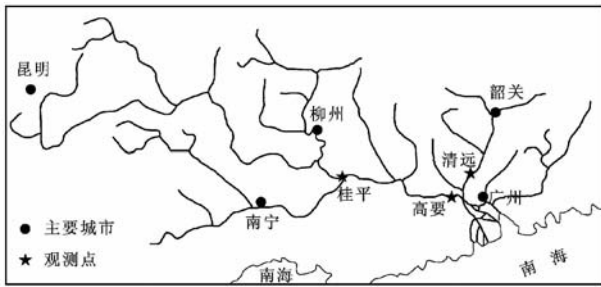


图1 珠江水系示意图与观测站点位置

Fig. 1 Skeletal diagram of the Pearl River system and the locations of the observation stations

要是花岗岩出露地区,这一段的硅酸盐风化产物对碳酸盐型河流产生了一定的叠加作用。清远位于珠江水系的另一分支北江的中下段(图1)。北江上游也有较大面积的碳酸盐岩地层出露,但与桂平以上的西江流域相比,花岗岩出露面积的比例要高得多,可以更好了解两种类型风化作用的叠加。

2 样品及分析方法

各站点岸边均有伸向河流主流动轴的挡水坝,所有采集样品均来自主流动轴的河水。现场使用 Thermo Orion 4-star 型便携式水质分析仪直接记录河水的水温、pH 和总溶解固体(total dissolved solids,简称 TDS)等物理化学参数,站点的水流量等基本参数则取自全国大江大河实时水情信息网站(http://xxfb.hydroinfo.gov.cn/nindex_dataList.jsp?type=1)。水样在现场直接使用大体积棕色玻璃瓶取回。所有取回水样品均在当天使用孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的 Teflon 膜过滤,滤过的水及滤膜上的悬浮物均收集供进一步研究。供阴离子分析用的水样直接密封于棕色玻璃瓶子,而供阳离子及主微量元素分析的水样则加入少量浓 HNO_3 酸化,密封于 PP 塑料瓶。所有采集到的水样及悬浮物均保存于 4°C 左右的冷柜。

水样的阴离子含量(F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 等)使用 Dionex ICS-900 型离子色谱分析,由于使用了 NaHCO_3 - Na_2CO_3 缓冲体系作淋洗液,无法直接测量溶解无机碳(dissolved inorganic carbon,简称 DIC)的含量。根据对 Dionex 公司提供的标样和实验室工作标准的重复测量结果,阴离子含量的精度(相对偏差)均好于 5%。水样的主微量元素的测试使用 Thermo Element II 型等离子体质谱(ICP-MS)分析,样品均加入定量的 ^{103}Rh 内标来校正仪器的漂移,并使用系列外部标准溶液校正并计算样品中主

微量元素的含量,所分析的目标元素的结果精度均好于 5%,具体分析方法参照文献[21]。所有分析测试均在中国科学院同位素年代学和地球化学重点实验室进行。

3 结果

相关的阴离子及主微量元素(阳离子)含量,以及有关观测结果列于表 1。在所有的阳离子中 Ca^{2+} 含量最高,桂平站河水含量介于 $900 \sim 1300\mu\text{mol/L}$,高要站为 $800 \sim 1000\mu\text{mol/L}$,清远站稍低为 $600 \sim 900\mu\text{mol/L}$,分别占河水总阳离子含量的 60% ~ 80%;阴离子中没有直接测量 $\text{DIC}(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ 含量,但根据阴阳离子电价平衡估算,这些 3 个站点河水中 DIC 含量为:桂平 $1900 \sim 2500\mu\text{mol/L}$,高要 $1600 \sim 2200\mu\text{mol/L}$ 和清远 $1300 \sim 1800\mu\text{mol/L}$,与 Ca^{2+} 相似,也占其总阴离子含量的 60% ~ 80%。

3 个站点多数阴阳离子含量与径流量成负相关关系,反映大的径流量对河水中离子浓度的稀释作用。不过清远站的 Ca^{2+} 含量变化与径流量相关关系不明显($r = -0.21$, $N = 17$, $p < 0.21$)。

总溶解固体(TDS)大体与阴阳离子含量的总和相关。在 3 个站点中,桂平河水的 TDS 最高,介于 $90 \sim 163\text{mg/L}$ 之间,平均值为 $132 \pm 18\text{mg/L}$ (1σ 下同);高要站次之, $70 \sim 140\text{mg/L}$,平均 $106 \pm 19\text{mg/L}$;清远站最低, $60 \sim 110\text{mg/L}$,平均 $88 \pm 16\text{mg/L}$ 。

4 讨论

4.1 部分主要离子的来源

由于径流量对多数离子的含量有影响,为减小这一因素的干扰,相关的研究往往讨论元素对某一特定的元素的比值变化^[4]。Na 在河水中化学性质比较稳定,也是最常规的分析项目之一,因此往往被用于对其他元素(离子)的标准化处理。

河水中主要离子来源大体有:岩石(包括硅酸盐、碳酸盐和蒸发盐)化学风化、大气输入(雨水)及生物和人类活动输入。要准确评估陆壳化学风化的碳汇,就很有必要很好地评估其他输入源的影响。

4.1.1 Cl^- 离子

Cl^- 往往用于估算大气输入的贡献,因为硅酸盐和碳酸盐的化学风化都基本不会产生 Cl^- ,而蒸发盐岩在一般河流流域中出露较少。这 3 个站点河水的 Cl^- 含量的季节变化比较显著(图 2),其中高要和清远站变化范围介于 $50 \sim 220\mu\text{mol/L}$,桂平站稍小,

表 1 河水阴离子和部分主微量元素含量结果

Table 1 The concentrations of the main ions and selected trace elements of the river water

样品号*	时间** /月	水温*** /°C	TDS*** /mg·L ⁻¹	流量*** /m ³ ·s ⁻¹	阴离子*** /μmol·L ⁻¹				主微量元素/μmol·L ⁻¹					
					F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Mg	K	Ca	Rb	Sr
桂平站														
GP20090723	7. 74	27. 5	118	844	6. 00	83. 1	101	192	120	234	35. 8	1228	0. 0210	1. 33
GP20090731	8. 00	26. 5	87	2180	5. 20	67. 8	76	139	82	168	33. 6	900	0. 0215	0. 89
GP20090807	8. 23	26. 9	110	810	6. 38	70. 7	96	196	102	224	30. 2	1181	0. 0195	1. 26
GP20090814	8. 45	27. 8	117	751	6. 04	79. 3	104	230	118	256	33. 4	1230	0. 0186	1. 53
GP20090821	8. 68	29. 3	114	300	6. 54	84. 8	105	243	128	271	33. 9	1197	0. 0194	1. 61
GP20090828	8. 90	29. 1	116	431	8. 15	93. 8	116	269	141	282	36. 5	1194	0. 0202	1. 75
GP20090905	9. 17	30. 8	100	300	6. 90	97. 2	108	236	141	264	36. 8	1077	0. 0220	1. 52
GP20090912	9. 40	28. 1	121	216	7. 25	92. 2	114	299	143	298	34. 9	1306	0. 0191	1. 94
GP20090919	9. 63	30. 4	97	432	6. 57	96. 4	91	211	142	237	33. 4	988	0. 0222	1. 34
GP20090926	9. 87	28. 6	100	246	6. 78	102. 5	98	230	146	253	33. 8	1070	0. 0219	1. 46
GP20091002	10. 06	27. 5	148	146	7. 13	98. 3	109	287	151	290	37. 5	1249	0. 0212	1. 85
GP20091008	10. 26	29. 2	130	268	7. 86	101. 1	88	255	147	269	37. 2	1025	0. 0216	1. 58
GP20091016	10. 52	25. 5	142	162	7. 45	107. 1	104	272	155	282	38. 9	1215	0. 0232	1. 76
GP20091022	10. 71	25. 5	138	288	-	-	-	-	150	273	37. 5	1178	0. 0216	1. 69
GP20091029	10. 94	25. 4	136	128	7. 19	112. 5	101	245	160	273	37. 2	1178	0. 0225	1. 66
GP20091105	11. 17	24. 4	136	205	8. 64	120. 8	118	282	165	287	40. 7	1220	0. 0241	1. 78
GP20091112	11. 30	23. 4	145	150	8. 41	113. 9	124	294	171	293	40. 1	1230	0. 0234	1. 82
GP20091119	11. 63	19. 4	155	183	9. 55	114. 0	125	330	176	314	40. 2	1339	0. 0211	2. 11
GP20091126	11. 87	22. 1	143	180	8. 02	116. 2	112	329	180	309	39. 5	1171	0. 0209	1. 94
GP20091203	12. 10	20. 9	147	192	8. 33	118. 8	116	301	185	315	45. 1	1315	0. 0233	2. 07
GP20091210	12. 32	19. 8	153	262	10. 17	122. 7	122	326	183	313	44. 2	1308	0. 0213	2. 10
GP20091218	12. 58	17. 7	151	254	9. 03	108. 2	120	330	183	315	44. 4	1317	0. 0214	2. 11
GP20091224	12. 77	19. 0	144	146	8. 37	106. 5	109	335	172	320	43. 9	1218	0. 0207	2. 04
GP20100102	13. 06	17. 4	153	150	9. 19	109. 2	117	325	180	324	41. 9	1276	0. 0209	2. 07
GP20100110	13. 32	15. 5	151	166	8. 41	116. 9	116	312	185	320	39. 7	1253	0. 0202	2. 00
GP20100115	13. 48	14. 8	154	152	10. 69	121. 3	111	322	191	332	44. 7	1274	0. 0228	2. 02
GP20100123	13. 74	15. 9	147	186	9. 34	109. 2	108	311	174	318	41. 2	1237	0. 0232	1. 99
GP20100129	13. 94	15. 9	133	500	7. 74	160. 3	114	280	194	252	54. 4	996	0. 0297	1. 40
GP20100205	14. 18	15. 9	133	-	7. 42	132. 0	125	280	164	268	46. 1	1154	0. 0247	1. 53
GP20100212	14. 43	16. 1	150	-	6. 47	114. 8	110	259	165	286	41. 7	1273	0. 0215	1. 57
GP20100219	14. 68	15. 1	151	168	7. 38	131. 4	116	253	188	312	60. 7	1239	0. 0314	1. 60
GP20100226	14. 93	18. 6	163	160	7. 22	124. 4	110	284	175	322	48. 4	1298	0. 0241	1. 86
GP20100306	15. 19	18. 7	146	156	7. 63	124. 8	95	296	181	327	52. 2	1237	0. 0254	1. 87
GP20100313	15. 42	16. 8	157	148	7. 81	116. 4	107	299	176	327	45. 9	1324	0. 0226	1. 99
GP20100320	15. 65	18. 3	158	168	7. 38	125. 7	123	379	179	341	46. 9	1303	0. 0219	2. 02
GP20100327	15. 87	17. 8	151	150	6. 93	126. 4	119	381	187	340	49. 5	1297	0. 0227	2. 05
GP20100403	16. 10	18. 3	138	150	6. 92	120. 5	97	379	189	342	40. 0	1187	0. 0183	2. 02
GP20100410	16. 33	19. 0	145	180	6. 95	135. 6	133	387	209	340	39. 2	1238	0. 0195	1. 99
GP20100417	16. 57	18. 2	146	226	7. 49	179. 5	190	389	258	332	43. 8	1222	0. 0240	1. 89
GP20100424	16. 80	19. 7	104	1120	5. 51	130. 9	133	256	172	213	38. 8	799	0. 0250	0. 99
GP20100501	17. 03	22. 2	129	290	6. 73	152. 5	134	323	180	258	41. 1	1049	0. 0234	1. 48
GP20100515	17. 48	22. 3	145	860	7. 12	123. 3	127	365	177	316	39. 8	1241	0. 0198	1. 95
GP20100523	17. 74	24. 5	121	2500	5. 08	131. 1	127	245	138	246	37. 2	1065	0. 0218	1. 37
GP20100529	17. 94	25. 1	126	3400	5. 67	131. 4	118	258	147	246	35. 8	1029	0. 0221	1. 34
GP20100605	18. 17	23. 8	123	2320	4. 88	112. 4	139	231	96	197	34. 5	1087	0. 0219	1. 09
GP20100619	18. 63	23. 3	95	14700	3. 76	90. 6	110	165	83	157	29. 4	816	0. 0190	0. 75
GP20100627	18. 90	23. 7	110	3300	2. 74	78. 0	110	175	80	184	24. 2	991	0. 0164	0. 83
GP20100703	19. 10	24. 8	113	4630	2. 74	69. 7	136	164	93	182	25. 2	951	0. 0178	0. 95
GP20100708	19. 26	26. 9	110	2200	3. 18	65. 1	106	207	95	201	25. 9	1149	0. 0168	1. 11

续表 1

样品号*	时间** /月	水温*** /°C	TDS*** /mg·L ⁻¹	流量*** /m ³ ·s ⁻¹	阴离子*** /μmol·L ⁻¹				主微量元素/μmol·L ⁻¹						
					F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Mg	K	Ca	Rb	Sr	
GP20100717	19.55	27.0	124	960	4.86	72.3	106	235	106	214	24.7	1138	0.0152	1.23	
GP20100731	20.00	26.0	132	2450	3.87	77.5	114	278	102	228	28.9	1255	0.0174	1.25	
GP20100807	20.23	26.0	131	1450	3.80	66.8	113	292	85	211	28.1	1202	0.0165	1.27	
GP20100814	20.47	27.1	129	820	3.67	67.1	115	260	94	209	26.5	1170	0.0158	1.28	
高要站															
GY20090403	4.10	19.6	130	3040	8.80	127.7	93	255	203	246	49.6	1004	0.0325	1.36	
GY20090504	5.13	24.4	122	5080	8.10	127.8	80	243	170	243	45.7	978	0.0348	1.25	
GY20090531	6.00	25.3	109	11000	7.50	49.1	51	100	136	188	46.2	909	0.0346	0.83	
GY20090614	6.47	27.0	96	-	6.20	83.1	-	132	119	180	36.6	775	0.0325	0.78	
GY20090703	7.10	28.5	101	13700	6.02	86.2	-	134	132	187	35.7	820	0.0284	0.82	
GY20090721	7.68	28.3	108	11900	13.70	78.6	106	141	113	173	40.8	955	0.0340	0.77	
GY20090807	8.23	28.7	110	12500	5.80	81.3	81	132	107	162	43.7	943	0.0443	0.76	
GY20090909	9.30	31.6	78	2670	7.30	135.4	102	225	166	214	44.8	978	0.0408	1.12	
GY20091023	10.74	27.9	75	1960	10.70	139.3	97	258	222	221	48.7	980	0.0411	1.13	
GY20091120	11.67	-	72	1520	10.93	149.5	96	258	210	214	47.8	954	0.0412	1.08	
GY20100109	13.29	-	-	-	11.58	179.6	118	260	221	200	51.9	884	0.0514	0.97	
GY20100402	16.07	18.4	138	1640	13.87	186.4	125	320	229	255	61.9	1071	0.0474	1.31	
GY20100514	17.45	24.0	103	-	7.38	226.7	139	256	192	181	53.2	810	0.0415	0.88	
GY20100613	18.43	25.5	82	11400	4.74	90.5	110	173	107	141	35.5	731	0.0350	0.64	
GY20100716	19.52	29.6	113	7440	4.26	79.4	94	198	133	167	31.4	951	0.0384	0.81	
GY20100905	21.17	29.5	106	4370	5.40	132.1	172	236	151	193	42.8	1015	0.0488	0.98	
GY20101010	22.32	24.7	120	4740	5.62	102.8	111	185	124	175	38.5	1011	0.0493	0.80	
清远站															
QY20090403	4.10	19.8	107	519	14.20	165.3	106	264	254	142	55.8	800	0.0805	0.84	
QY20090418	4.60	21.1	108	747	14.90	144.1	117	250	222	152	54.6	880	0.0805	0.86	
QY20090504	5.13	24.5	100	676	13.10	116.5	100	189	165	132	51.7	846	0.0721	0.74	
QY20090531	6.00	24.3	107	1710	12.00	86.6	95	189	132	154	48.2	950	0.0637	0.77	
QY20090614	6.47	25.6	85	-	10.66	61.8	64	157	115	130	40.7	706	0.0594	0.62	
QY20090703	7.10	27.9	81	1750	11.60	72.1	-	142	133	113	42.9	661	0.0560	0.62	
QY20090721	7.68	30.0	79	906	12.10	83.1	62	157	165	116	45.3	633	0.0775	0.63	
QY20090807	8.23	30.7	86	823	13.10	92.8	68	155	172	120	50.7	664	0.0742	0.64	
QY20090909	9.30	32.1	59	484	22.30	132.1	70	192	204	131	55.6	692	0.0894	0.72	
QY20091023	10.74	-	103	230	19.60	196.8	71	244	261	155	54.7	798	0.0851	0.83	
QY20091120	11.67	-	75	522	22.23	222.8	92	296	326	151	63.5	797	0.0812	0.85	
QY20100109	13.29	-	-	-	15.59	117.5	119	225	161	141	47.9	874	0.0614	0.74	
QY20100402	16.07	17.5	104	530	14.15	136.1	129	238	214	137	45.7	801	0.0625	0.78	
QY20100514	17.45	21.4	-	2100	9.93	64.1	114	156	103	111	44.9	643	0.0455	0.61	
QY20100613	18.43	24.1	70	-	8.42	174.2	70	144	129	101	37.5	610	0.0608	0.56	
QY20100716	19.52	30.2	78	1040	10.63	77.7	71	168	191	113	38.7	577	0.0589	0.58	
QY20101010	22.32	25.0	89	900	12.47	115.7	76	194	188	122	45.7	672	0.0746	0.66	

* 样品号前两位字母代表采样地点,后面的数字代表采样的年、月、日,如 GP20090723 代表 2009 年 07 月 23 日采自桂平站

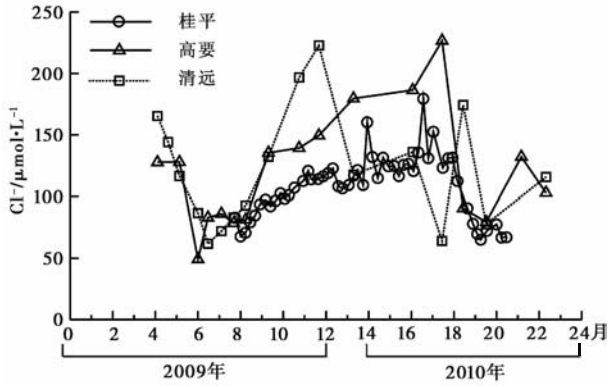
** 统一换算成以月为单位,时间起点是 2009 年 1 月

*** 代表未分析或者数据未记录

为 70 ~ 180 μmol/L。高要和桂平站虽然 Cl⁻ 含量差别明显,但表现出一致的变化,最低含量出现于 2009 年的 6 ~ 7 月,最高含量出现于 2010 年的 5 月(图 2)。两个站分别位于西江的中下游,一致的 Cl⁻ 含量变化意味着受相同的因素控制,可能代表西江中下游的总体特征。清远站的 Cl⁻ 含量变化则明显

不同(图 2)。

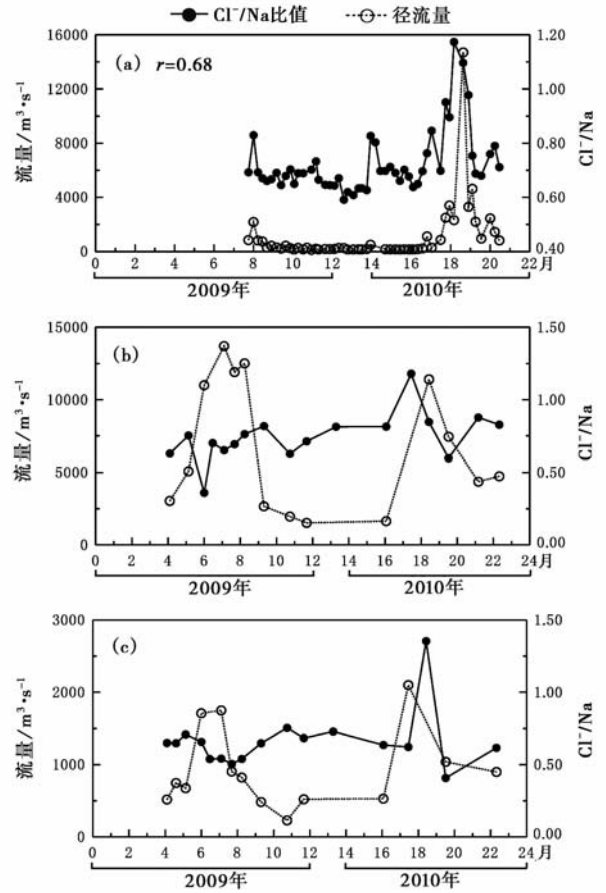
从 Cl⁻/Na 比值来看,桂平和高要站相当,平均分别为 0.72±0.12 和 0.75±0.17,清远站稍低,平均值为 0.66±0.20。这样的值也是世界上主要河流河水最常见的 Cl⁻/Na 比值^[4],主要代表海洋来源 Cl⁻ 的贡献。本文观测的这 3 个站点,离南海北部都不

图2 三站河水 Cl^- 含量的变化Fig. 2 Variations of Cl^- content in the river water of the three stations

远,而且降雨受季风控制,夏季是主降雨季节,其水汽主要由夏季风从邻近的海洋输入,因此夏季的河水应该具有更接近海洋的 Cl^-/Na 比值(大约为 1.16)^[4]。3个站河水的 Cl^-/Na 随时间的变化展示于图3,桂平站的 Cl^-/Na 比值与径流量显示显著的正相关关系($r=0.68, N=53, p<0.0000001$),而且在洪峰时期(2010年6~7月),河水的 Cl^-/Na 达到最高值 1.16,与海洋的比值相同。高要和清远站的 Cl^-/Na 与径流量的相关关系不明显,不过仍均在2010年的洪峰时期达到最大值(1.18和1.35)。这些与径流量的关系意味着海洋来源的降雨是控制这3个站河水 Cl^-/Na 变化的重要因素,即河水中的 Cl^- 主要来自海洋。然而目前这些估算还是比较粗略的,只有获取这些地区持续的包括不同季节的降雨的化学组成结果,才能更准确估算这些河水中大气输入源的贡献。

4.1.2 K^+ 离子

K也是河水中重要的离子,主要来自硅酸盐的化学风化,不过人类活动如农业生产中大量使用钾肥等可能也有所贡献,还有研究指出植物的降解也会释放出大量的K从而影响河水中的K含量变化^[22,23]。本文研究的3个站河水中人类活动对K的贡献有多大比较难评估,桂平以上西江河段虽然有一些中等城市(如柳州),但相对于其非常广阔的流域,人类活动的影响比例不会太大;高要站在珠江三角洲的经济发达区的上游边缘,人类活动的影响在这三站中应该是最大的;清远以上的北江只在一个中等城市(韶关),其余均为山区,人类活动的影响应该最小。然而这3个站河水的K含量差异并不明显,平均值分别为:桂平 $38.6 \pm 7.6 \mu\text{mol/L}$,

图3 河水 Cl^-/Na 比值与径流量随时间的变化

(a) 桂平站 (Guiping) (b) 高要站 (Gaoyao)

(c) 清远站 (Qingyuan)

Fig. 3 Temporal variations of the river water Cl^-/Na and fluxes

高要 $44.4 \pm 7.7 \mu\text{mol/L}$ 和清远 $48.5 \pm 6.9 \mu\text{mol/L}$ 。因此,认为人类活动对这些河水中K的贡献可能不大,而自然过程仍然是其最主要的控制因素。

植物降解对河水K含量的贡献可以通过K/Rb比值来评估^[22,24],K和Rb的地球化学性质非常相近,河水中这两种元素均主要来自硅酸盐的化学风化,因而其比值与陆壳硅酸盐的值差不多。但由于K显著地被植物富集,而Rb不被植物富集,植物降解输入额外的K可导致河水K/Rb显著升高^[22,24]。这3个站河水的K/Rb差异非常大,清远站河水的K/Rb平均为 323 ± 73 ,略高于全球陆壳的平均值(大约260)^[24],而高要和桂平站的K/Rb要高得多,平均值分别为 518 ± 91 和 822 ± 91 。光从这些比值看,似乎3个站的河水中的K均存在显著的生物源的输入,尤其是高要和桂平站。

图4展示了这3个站K/Rb的季节变化,现场测定的水温也包括在图4供对比。结果显示,3个站河水的K/Rb季节变化都非常明显,而且均表现

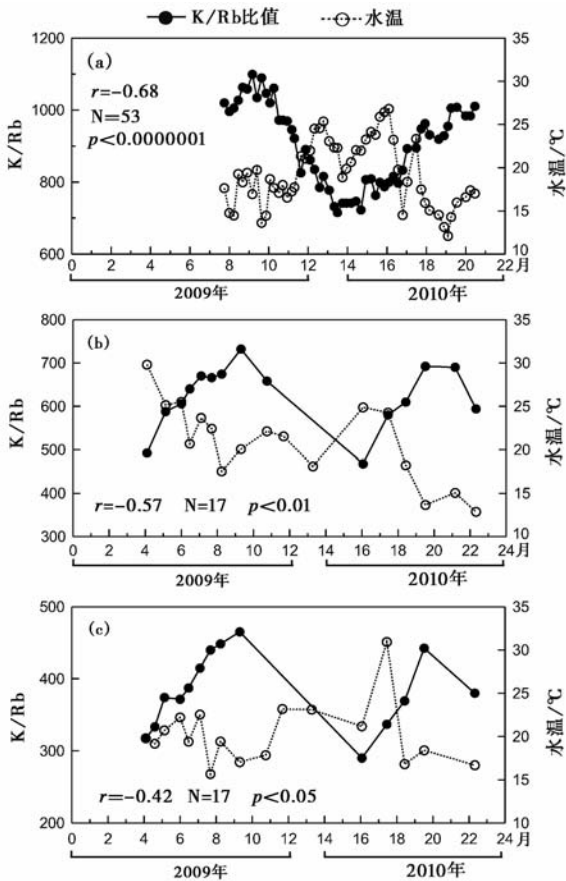


图4 河水 K/Rb 比值与水温随时间的变化

(a) 桂平站 (Guiping) (b) 高要站 (Gaoyao) (c) 清远站 (Qingyuan)

Fig. 4 Temporal variations of the river water K/Rb and temperature

为冬季水温较低时出现高的 K/Rb 值,而夏季水温较高时 K/Rb 较低。桂平站河水 K/Rb 和水温之间呈现非常显著的负相关 ($r = -0.68$, $N = 53$, $p < 0.0000001$),高要站的负相关也显著 ($r = -0.57$, $N = 17$, $p < 0.01$),而清远站负相关稍弱 ($r = -0.42$, $N = 17$, $p < 0.05$),但也基本体现这样的对应关系。一般温暖的气候能促进植物的降解,如果河水中高的 K/Rb 主要是由于植物降解贡献额外的 K 所致,那么高温的夏季河水应该具有较高的 K/Rb,而这 3 个站的结果均呈现相反的变化趋势,意味着这些河水中高的 K/Rb 并非来自植物降解的贡献。事实上,除了植物降解能产生高 K/Rb 外,碳酸盐风化产物的 K/Rb (大约 750) 也远高于硅酸盐的风化产物的平均值^[24],具有最高 K/Rb 的桂平站的平均值也接近碳酸盐风化值,因此植物降解对河水 K 含量的贡献应该不大。

从 K 和 Rb 含量的相关关系也可以进一步证明这一点:植物降解可以贡献大量的 K 但对 Rb 的贡

献甚小,如果河水中 K 明显受植物降解影响,那么 K 和 Rb 含量之间不会有很好的相关关系。图 5 展示三站河水 Rb 和 K 含量的对应关系,可以看出虽然 3 个站的 Rb-K 相关关系有差别,但每个站的河水 Rb 和 K 含量之间均呈现显著的正相关,意味着这些河水中的 K 和 Rb 具有相同的来源,即主要由陆壳化学风化所贡献。

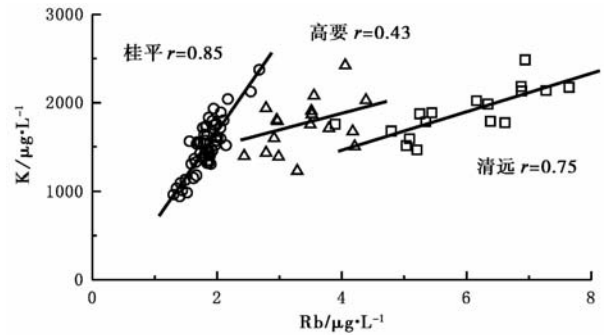


图5 三站河水 K-Rb 含量的对应关系

Fig. 5 Correlations between K and Rb contents of the river water in the three stations

4.2 硅酸盐和碳酸盐风化的贡献

陆壳化学风化是河水中溶解离子最重要的来源,其主要包括硅酸盐岩、碳酸盐岩和蒸发盐岩的风化贡献。在珠江水系,蒸发盐岩极少出露,其贡献可能不大,因此这里重点讨论硅酸盐和碳酸盐风化的贡献。Mg/Na-Ca/Na 图解是了解这两类型岩石风化贡献的经典方法^[4],图 6 展示了三站河水的 Mg/Na 和 Ca/Na 的对应关系,大体体现出碳酸盐和硅酸盐的共同贡献。与世界上各主要河流相比,这 3 个站中来自碳酸盐风化的贡献更为明显,其中桂平站碳酸盐风化的贡献最大,高要站次之,清远站相对小一些,这与这 3 个站点所处的流域主要岩石分布特征相一致。

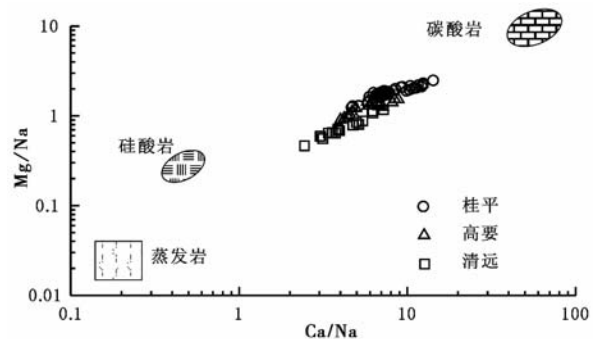


图6 三站河水 Ca/Na-Mg/Na 的对应关系

Fig. 6 Correlations between Ca/Na and Mg/Na of the river water in the three stations

Rb/Na-Sr/Na 的对应关系也可以反映这两类型岩石风化的贡献,因为 Rb 基本上只来自硅酸盐的风化,而 Sr 来自碳酸盐风化的贡献更大。图 7 展示了三站河水 Rb/Na-Sr/Na 的对应关系,桂平站具有高的 Sr/Na 和低的 Rb/Na 值,意味着碳酸盐风化的贡献最大,而清远站具有最高的 Rb/Na 和最低的 Sr/Na 值,硅酸盐风化的贡献最大,高要站则介于其间。值得注意的是,清远站 Rb/Na 和 Sr/Na 呈现显著的正相关关系($r=0.74, N=17, p<0.0004$),意味着该站河水中相当一部分 Sr 具有和 Rb 同样的来源,而高要站的相关性弱一些($r=0.40, N=17, p<0.06$),桂平站几乎不存在正相关关系($r=0.10, N=53, p<0.24$),意味着河水中 Rb 和 Sr 分别有不同的来源。这些相关关系与这三站河水中硅酸盐风化的贡献比例相一致。

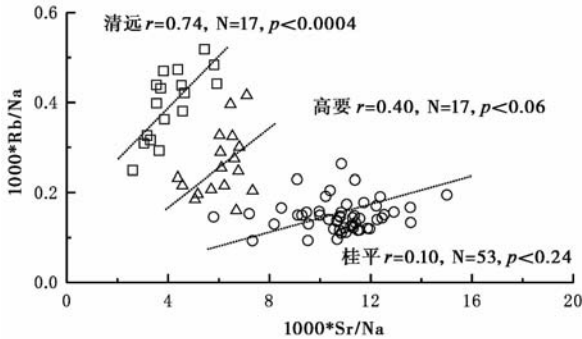


图 7 三站河水 Sr/Na 与 Rb/Na 的对应关系
Fig. 7 Correlations between Sr/Na and Rb/Na of the river water in the three stations

4.3 陆壳化学风化的季节变化

从图 6 可以看出,这 3 个站河水的 Mg/Na 和 Ca/Na 比值在持续一年的观测时间里跨越了比较大的范围,意味着流域化学风化程度随季节有比较明显的变化。利用河水的主要化学组成估算出流域中碳酸盐和硅酸盐风化量的^[4],是了解这一季节变化的最佳途径。然而我们目前还缺少这些站点附近持续的降雨观测结果,不能准确评估大气降雨对河口化学组成的影响,因此进行这样的估算可能存在比较大的误差。我们在此仅对流域化学风化的季节变化做初步的定性的评估。

硅酸盐岩化学风化过程中,碱金属和碱土金属元素最为活泼,但其活动性是有明显差异的。在化学风化初级阶段原生矿物首先破坏然后生成次生矿物,在这过程 Na, Ca 和 Sr 大量被迁移出去,而 K 和 Rb 等则大部分会吸附在次生矿物上,随着风化程度

加强 K 和 Rb 等才逐渐被迁移出去^[25]。在华南的红土风化壳也可观察到这种活动性的差异^[26]。因此,化学风化程度的加强,对 Na 的迁移程度影响不大,而 Rb 的迁移程度将明显加强,导致迁移出去组分的 Rb/Na 比值升高。在此我们利用 Rb/Na 和 Sr/Na 来分别代表硅酸岩和碳酸岩的化学风化程度的变化,其随着季节的变化展示于图 8。3 个站点河水的 Rb/Na 大体展示相似的变化趋势,即夏秋季节具有相对较高的 Rb/Na 值,而冬季 Rb/Na 值较低(图 8a)。意味着流域硅酸岩的化学风化程度在夏秋季节较强,而冬季相对较弱。这与硅酸岩化学风化的控制因素变化相一致,温暖潮湿的气候,特别是有机质的参与会明显加强硅酸岩的化学风化^[26]。夏秋季节珠江流域不仅有温暖潮湿的气候,而且植物繁盛,温暖的气候同时加强了植物的降解,从而促进硅酸盐岩的化学风化。

Sr/Na 随时间的变化也比较显著(图 8b),意味着碳酸岩风化程度随季节变化也比较明显。不过这 3 个站河水的 Sr/Na 变化并不同步,清远站主要是夏季(6 月)Sr/Na 值较高,高要站则是冬季(1 月)显示较低的 Sr/Na 值,桂平站 Sr/Na 的季节变化则没什么规律。这意味着碳酸岩的化学风化的控制因素比较复杂,不仅仅受温度湿度等控制。

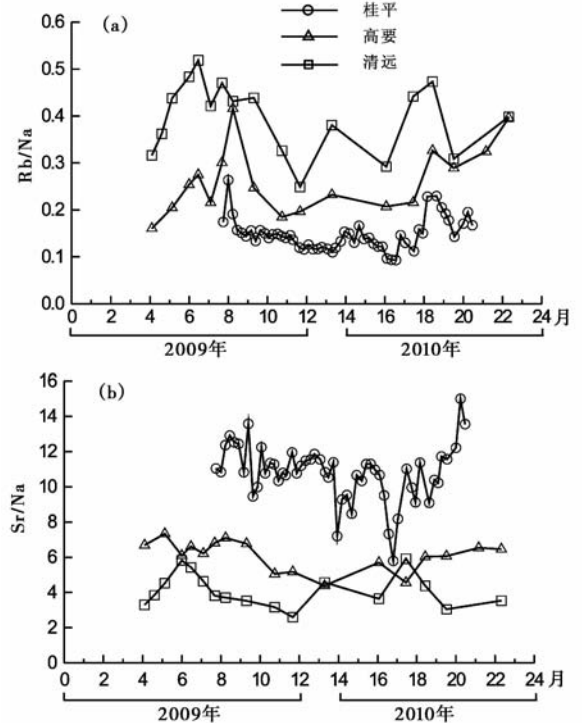


图 8 三站河水 Rb/Na(a) 和 Sr/Na(b) 比值随时间的变化
Fig. 8 Temporal variations of the river water Rb/Na(a) and Sr/Na(b) in the three stations

5 结 论

对珠江水系桂平、高要和清远三站河水的主要离子及部分微量元素近一年的持续观测,获得以下主要结论:

(1)河水中 Cl^-/Na 比值呈现夏季高冬季低的特点,意味着河水中 Cl^- 离子主要来自海洋,由季节降雨输入;K 和 Rb 的含量高度相关,而且 K/Rb 比值则呈现冬季高夏季低的特点,显示植物分解对河水的 K 贡献有限,这些河水中的 K 主要来自硅酸盐化学风化。

(2)碳酸盐化学风化对这三站河水中主要离子的贡献非常大,通过对 Ca/Na , Mg/Na , Rb/Na 和 Sr/Na 综合对比,桂平站河水中碳酸盐化学风化的贡献比例最高,而清远站硅酸盐化学风化的贡献比例最大,高要站则介于其间,与流域中岩性分布相一致。

(3)3 个站点河水中 Rb/Na 比值呈现显著的季节变化,其中夏秋季节 Rb/Na 比值较高,冬季相对较低,指示流域硅酸盐化学风化在夏秋季节较强,冬季较弱的特点; Sr/Na 比值也呈现显著的季节变化,但 3 个站的 Sr/Na 变化样式各不相同,意味着流域碳酸盐化学风化也存在明显的季节变化,但其控制因素要比硅酸盐化学风化更为复杂。

致谢 中国科学院广州地球化学研究所的研究生吴伟中、王志兵和柯婷参与了部分样品采集和處理工作,特此致谢。本文编辑和审稿人提出了许多建设性意见,对此深表谢意。

参 考 文 献 (References)

- Walker J C G, Hays P B, Kasting J F. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface-temperature. *Journal of Geophysical Research Oceans & Atmosphere*, 1981, **86**:9776 ~ 9782
- Dupre B, Dessert C, Oliva P *et al.* Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience*, 2003, **335**:1141 ~ 1160
- Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. The carbonate silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Sciences*, 1983, **283**: 641 ~ 683
- Gaillardet J, Dupre B, Louvat P *et al.* Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1 ~ 4): 3 ~ 30
- Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers. *Nature*, 1982, **298**:550 ~ 553
- Chen J S, Wang F Y, Xia X H *et al.* Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River). *Chemical Geology*, 2002, **187**(3 ~ 4): 231 ~ 255
- Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 2004, **204**(1 ~ 2): 1 ~ 21
- 韩贵琳,刘丛强. 贵州河流河水的锶同位素与喀斯特地区化学风化作用. 第四纪研究, 2000, **20**(6): 570
Han Guilin, Li Congqiang. Correlations between strontium isotope of river water and chemical weathering in karst areas, Guizhou Province. *Quaternary Sciences*, 2000, **20**(6): 570
- Qu C H, Chen C Z, Yang J R *et al.* Geochemistry of dissolved and particulate elements in the major rivers of China (the Huanghe, Changjiang, and Zhunjiang rivers). *Estuaries*, 1993, **16**(3A): 475 ~ 487
- Wu W H, Xu S J, Yang J D *et al.* Silicate weathering and CO_2 consumption deduced from the seven Chinese rivers originating in the Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, 2008, **249**(3 ~ 4): 307 ~ 320
- Wu W H, Yang J D, Xu S J *et al.* Geochemistry of the headwaters of the Yangtze River, Tongtian He and Jinsha Jiang: Silicate weathering and CO_2 consumption. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(12): 3712 ~ 3727
- Wu W H, Xu S J, Yang J D *et al.* Sr fluxes and isotopic compositions in the headwaters of the Yangtze River, Tongtian River and Jinsha River originating from the Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, 2009, **260**(1 ~ 2): 63 ~ 72
- Xu Z F, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, South West China. *Chemical Geology*, 2007, **239**(1 ~ 2): 83 ~ 95
- Xu Z F, Liu C Q. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO_2 consumption. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(10): 1603 ~ 1614
- Zhang J, Huang W W. Dissolved trace-metals in the Huanghe—The most turbid large river in the world. *Water Research*, 1993, **27**(1): 1 ~ 8
- Zhang J, Huang W W, Letolle R *et al.* Major-element chemistry of the Huanghe (Yellow-River), China—Weathering processes and chemical fluxes. *Journal of Hydrology*, 1995, **168**(1 ~ 4): 173 ~ 203
- Zhang J, Ren J L, Liu S M *et al.* Dissolved aluminum and silica in the Changjiang (Yangtze River): Impact of weathering in subcontinental scale. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, **17**(3): 1077, doi: 10.1029/2001GB001400
- Qin J H, Huh Y, Edmond J M *et al.* Chemical and physical weathering in the Min Jing, a headwater tributary of the Yangtze River. *Chemical Geology*, 2006, **227**: 53 ~ 69
- Gao Q Z, Tao Z, Huang X K *et al.* Chemical weathering and CO_2 consumption in the Xijiang River Basin, South China. *Geomorphology*, 2009, **106**: 324 ~ 332
- Han G L, Tang Y, Xu Z F. Fluvial geochemistry of rivers draining karst terrain in South West China. *Journal of Asian Earth Science*, 2010, **38**: 65 ~ 75
- 刘颖, 刘海臣, 李献华等. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素. 地球化学, 1996, **25**(6): 552 ~ 558
Liu Ying, Liu Haichen, Li Xianhua *et al.* Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICPMS. *Geochimica*, 1996, **25**(6): 552 ~ 558
- Chaudhuri S, Clauer N, Semhi K. Plant decay as a major control of

- river dissolved potassium: A first estimate. *Chemical Geology*, 2007, **243**(1~2):178~190
- 23 Mora A, Alfonso J A, Sanchez L *et al.* Temporal variability of selected dissolved elements in the lower Orinoco River, Venezuela. *Hydrological Processes*, 2009, **23**(3):476~485
- 24 Peltola P, Brun C, Astrom M *et al.* High K/Rb ratios in stream waters—Exploring plant litter decay, ground water and lithology as potential controlling mechanisms. *Chemical Geology*, 2008, **257**(1~2):92~100
- 25 Nesbitt H W, Markovics G, Price R C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, **44**:1659~1666
- 26 Ma J L, Wei G J, Xu Y G *et al.* Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(13):3223~3237

SEASONAL VARIATIONS OF THE RIVER WATER CHEMICAL COMPOSITIONS AT GUIPING, GAOYAO AND QINGYUAN STATIONS OF THE PEARL RIVER SYSTEM

Wei Gangjian^① Xie Luhua^① Lu Weijian^② Liu Ying^①
Deng Wenfeng^① Zeng Ti^① Yang Yonghong^① Sun Yali^①

(^①Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

^②Fourth Middle School of Guiping, Guangxi, Guiping 537200)

Abstract

Chemical compositions of river dissolved loads provide a mean to estimate regional chemical weathering rates, which links to calculate atmospheric CO₂ consumption by continental weathering. Such investigations have broadly carried out in many of the China river systems. Most of these estimations, however, are based on the observations handled at limited time spans, and time series observations covering several seasons at definite locations are scarce. Considering that seasonal climatic change is significant in most of the Chinese river systems, time-series observations provide more comprehensive results and help to achieve to more accurate estimation on CO₂ consumption. We have conducted ca. 1-year observations at Guiping, Gaoyao and Qingyuan stations of the Pearl River system, and the main ions (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) and some selected trace elements (Rb and Sr) of the river water were reported here. Cl⁻ can be used to evaluate the contributions from atmospheric inputs to the river water, and the results indicate that the mean Cl⁻/Na are 0.72±0.12, 0.75±0.17 and 0.66±0.20 in Guiping, Gaoyao and Qingyuan stations, respectively, and high Cl⁻/Na ratios generally occur during rainy seasons, suggesting that Cl⁻ in the river water was mainly from the sea carrying by the summer monsoon precipitation. K/Rb ratios in the river water were 323±73, 518±91 and 822±91 for Guiping, Gaoyao and Qingyuan stations, respectively, which were significantly higher than the mean K/Rb of terrestrial continent (ca. 260). However, K concentrations were highly correlated to those of the Rb, with higher K/Rb ratios during winters and lower K/Rb ratios during summers. This suggests that K was mainly contributed from silicate weathering, and the contribution from decaying of plants was negligible. Carbonate weathering significantly contributed to the river water at all these stations, and the maximum contribution was observed at Guiping Station. The maximum contribution from silicate weathering was observed at Qingyuan Station, and the situations for Gaoyao Station were between them. Significant seasonal variations of the silicate and carbonate weathering were implied by the large ventilations of Ca/Na, Mg/Na, Rb/Na and Sr/Na ratios of the ca. 1-year observations at these stations. Similar trends of Rb/Na variations were observed in all these stations, with higher Rb/Na occurring during summers and autumns and lower during winters, suggesting that silicate weathering was enhanced during summers and autumns, and relatively weaken during winters. Warm and humid climate, as well as enhanced organic material decays during summer and autumn favors chemical weathering. While the variations of carbonate weathering were different in these stations, suggesting more complicated controls for carbonate weathering.

Key words river water, chemical compositions, chemical weathering, seasonal variation, Pearl River system