中国科学: 地球科学 2010 年 第 40 卷 第 6 期: 758 ~ 767
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

华南滨海花岗岩丘陵的化学风化与化学径流

高全洲, 陶贞*

中山大学地理科学与规划学院, 广州 510275
* 联系人, E-mail: taozhen@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2009-03-02; 接受日期: 2010-03-05
国家自然科学基金(批准号: 40671027, 40871143)、广东省自然科学基金(批准号: 7003669)和中国水利水电科学研究院开放研究基金资助

摘要 对珠海市花岗岩小流域的地表径流及其常量离子和溶解 Si 含量进行了每周 1 次、连续 1 年的观测和分析. 结果表明: 在大气降水过程中, 坡面漫流贡献了沟谷径流的主要部分; 在非降水时段, 地下水则成为沟谷径流的主要补给源. 溶解 Si, Na^+, HCO_3^-和 Cl^-构成沟谷径流的主要化学成分. 滨海小流域地表化学径流的阴离子主要源自以 CO_2 及黄铁矿氧化成因的 H_2SO_4 为介质的花岗岩的自然化学风化过程、海盐的干湿沉降过程以及酸的干湿沉降过程(约以 1∶1∶1 的贡献). 滨海小流域径流中 NO_3^-与 SO_4^{2-}比值大于 1, 而在同一生物气候带内西江径流的相应值小于 1, 揭示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. 华南滨海花岗岩小流域化学风化过程对 CO_2 的消耗通量为$(0.35\sim1.37)\times10^5$ mol·km^{-2}·a^{-1}.

关键词
化学风化
花岗岩
离子
海盐
酸沉降
CO_2

深厚的红色风化壳是长期湿热气候环境下化学风化过程的产物, 也是华南花岗岩分布区最为引人瞩目的地貌景观之一[1,2]. 厚层红色风化壳可以证明地质时间尺度上的化学风化过程及巨大的大气 CO_2 吸收量, 但是却难以提供现代气候条件下有关岩石化学风化过程的精确量化信息. 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流失、次生黏土矿物的形成积累和作为侵蚀介质的各类酸性物质的消耗是相关联的 3 个环节[3~5]. 研究径流的化学组成, 可以获取有关流域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空气中 CO_2 的吸收速率[6~8].

在硅酸盐类岩石的化学风化过程中, 作为主要侵蚀介质的 CO_2 被转化为 HCO_3^-离子随径流汇入海洋, 与碱土金属离子结合成碳酸盐沉积[9]. 这一生物地球化学过程在百万年以上的时间尺度上有效地消减了大气中 CO_2 的含量, 并通过温室效应对地球气温的变化过程产生调节作用[6,10~18]. 工业革命以来, 化石燃料的广泛使用导致 H_2SO_4 和 HNO_3 普遍参与到岩石的化学风化过程中[7,11,19~23], 这一过程加快了岩石的化学风化速率, 但是对 CO_2 消耗量的影响却较为复杂[4]. 在 H_2SO_4 参与的硅酸盐类岩石化学风化过程中, 对 CO_2 消耗量的影响不显著; 然而 H_2SO_4 参与的碳酸盐类岩石的化学风化过程可以成为一个释放 CO_2 的源[4,24]. 滨海地区海盐的干湿沉降在径流离子的平衡预算中占有重要份额, 有时甚至成为地表水体中溶解质的主要来源[25~27]. 然而, 有关海-陆-气系统对湿热滨海地区地表径流化学组成影响的定量研究还较少[6].

为定量研究海-陆-气界面生物地球化学过程对径流水体的影响, 本文选择珠海市龙牙沟进行连续 13 个月以周为周期的观测, 采样分析了地表径流的

引用格式: Gao Q Z, Tao Z. Chemical weathering and chemical runoffs in the seashore granite hills in South China. Sci China Earth Sci, 2010, doi: 10.1007/s11430-010-4007-y

化学组成, 探讨了湿热滨海地区花岗岩丘陵的化学风化过程及海盐和酸沉降对化学径流组成的贡献.

1　龙牙沟自然地理特征

珠海市位于南海之滨, 年平均气温为 22.4℃, 最冷月(1 月)平均气温为 14℃, 最热月(7 月)平均气温为 28℃. 多年平均降雨量为 1986 mm. 根据降水的形成过程, 雨季可分成 4~6 月的前汛期, 降水主要由锋面天气系统所导致, 占全年降水总量的 42%; 7~10 月的后汛期, 降水过程主要源自台风活动, 占全年降水总量的 47%. 11 月~翌年 3 月为少雨季节, 降水量仅占全年的 11%. 风向随季节变化, 春夏季以南和东南风居多; 秋冬季则以东北风为主.

珠海市龙牙沟为一距珠江口外伶仃洋海域仅 4 km 的丘陵沟谷(中心位置: 22°21′07″N, 113°33′38″E), 沟谷下游筑有一防洪坝, 仅在大暴雨期间短暂性拦蓄洪水, 非洪水时的径流通过坝体下部直径为 25 cm 的排水洞流出, 常年无断流现象. 汇水盆地分水岭最高处海拔为 384 m, 主干沟谷源头海拔为 220 m, 防洪坝的排水洞海拔为 41 m. 防洪坝以上沟谷平均纵比降为 11.37%. 沟床上分布有一些直径从数十厘米到 1 m 以上的花岗岩巨砾. 防洪坝以上流域面积为 1.2 km^2(图 1).

龙牙沟是一断裂沟谷, 基岩为燕山运动第三期侵入的中粗粒黑云母花岗岩, 发育多组节理, 节理走向以 NEE 向为主, 其中 NEE83°一组节理最为发育, 主干沟谷即沿此节理方向延伸. 谷坡土壤为质地较粗的赤红壤, 土壤层厚度大约为 20 cm 左右, 局部可达 1 m 以上. 植被为南亚热带常绿针阔混交林, 群落可分为乔、灌、草 3 层, 乔木层以马尾松、桉树、八角枫、白楸等为主; 灌木层种类有桃金娘、梅叶冬青、米碎花、广东蒲桃、野牡丹、白背瓜馥木、白木香等; 草本层则多由芒箕、乌毛蕨、五节芒、蜈蚣草、野古草、野香茅等组成. 植被覆盖度达 85%左右. 丘陵坡地及沟谷内为封山育林区, 土地利用基本维持自然状态.

2　材料与方法

2.1　样品采集

从 2005 年 11 月 17 日到 2006 年 12 月 27 日, 每周采集样品一次. 现场用便携式电导率仪(6P, 美国 Myron L 公司生产)测量水体电导率(COND)、水温和 pH 值. 采集 2 L 水样装入用径流水充分清洗的聚乙烯塑料瓶. 其中, 2006 年 4 月 28 日、6 月 2 日、7 月 16 日和 9 月 13 日的 4 次采样正遇山洪暴发(图 2). 样品 3 h 后带回实验室处理.

自 2006 年 8 月起, 在采样点 A 和 E 点安装了水位和水温的自动记录仪, 每 30 min 自动测量一组水位和水温数据.

2.2　分析方法

在实验室, 样品经 Whatman GF/F 滤膜过滤. 滤液分为 4 份: 1 份用于滴定 HCO_3^-; 1 份用于分析其他阴离子; 一份用于分析阳离子和溶解性 Si(Si_{diss}); 1 份备用. 用国产 FJA-04 型自动滴定仪测定滤液的 HCO_3^-含量, 0.02 mol·L^{-1}的 HCl 溶液作滴定剂, 滴定终点 pH 值是 4.45. 阳离子 Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+和溶解性 Si 含量采用 IRIS(HR)型全谱直读等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 TJA 公司生产)测定, 用美

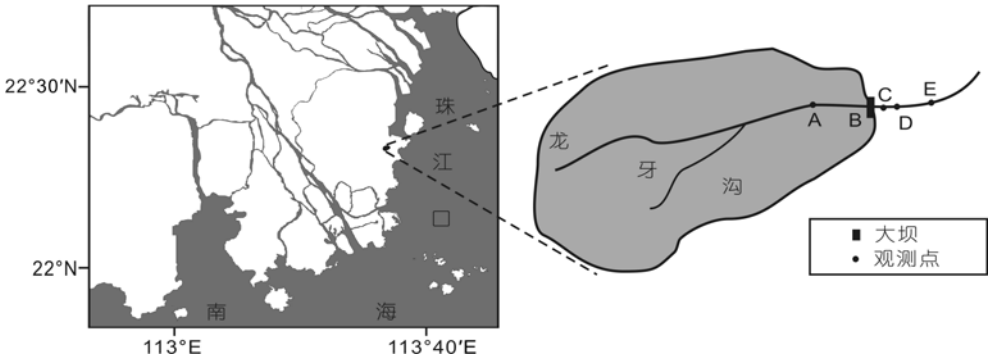


图 1　珠海市龙牙沟地理位置示意图和采样平面图

国 SPEX CertiPrep 公司出品的 ICP-AES 标样作标准曲线. 阴离子(Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-)含量采用美国 Dionex 公司生产的 DX-600 型离子色谱仪测定. 待测试样在4℃的冰箱中保存, 离子含量分析均在采样之后 48 h 内完成. 8 种离子和溶解性 Si 含量的测试精度均优于 0.5%.

另外, 于 2006 年 3 月、9 月和 11 月, 在流域内先后收集 6 次降水样品, 测试项目同径流样品(HCO_3^-含量除外).

应用质量平衡法[28]和扣除法推算沟谷化学径流的来源.

3 分析结果

所有样品的分析结果见图 2. 表 1 给出了径流主要参数的统计结果. 在监测时段内, 龙牙沟径流的

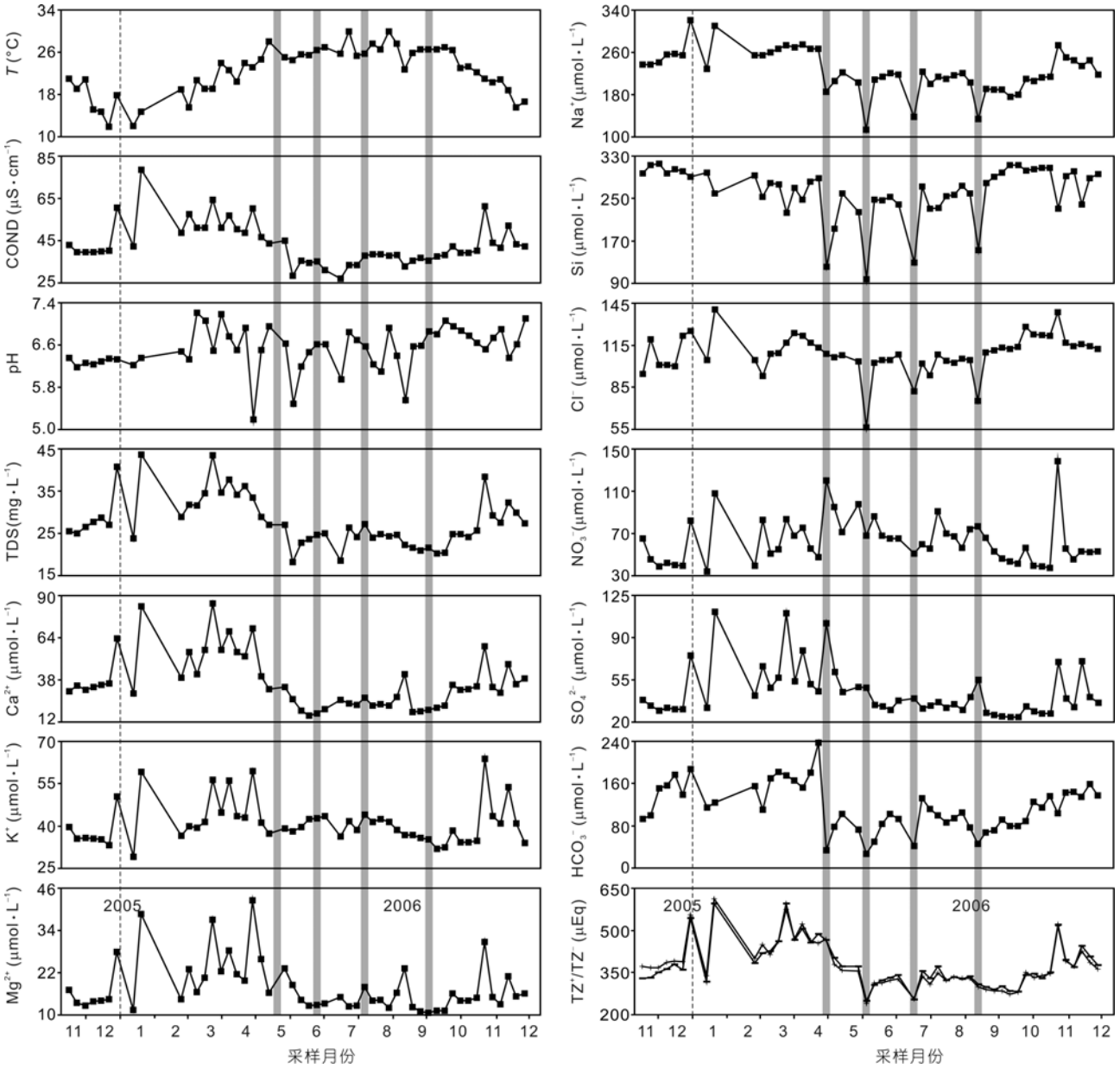


图 2 珠海市龙牙沟径流的水环境和水化学参数变化

粗灰线条代表洪水样品

pH 值变化不大, 变异系数仅为 6.29%; Ca^{2+}, SO_4^{2-}的变异系数较大, 都在 45%以上. 龙牙沟径流的化学组成以溶解 Si, Na^+, HCO_3^-和 Cl^-为主要成分.

应用 SPSS13.0 软件对各参数之间的相关性进行双变量分析(表 2). 水温与 COND, Ca^{2+}, Na^+, SO_4^{2-}, HCO_3^-浓度之间表现为不显著的负相关关系, 揭示了在湿热同期的南亚热带季风气候区径流中各种离子浓度在气温较高的丰水期均响应径流的稀释效应.

在所有相关关系对中, SO_4^{2-}-Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, HCO_3^--Na^+之间的正相关性最好; *T*-COND, Ca^{2+}, Na^+, HCO_3^-, Si_{diss}-NO_3^-, SO_4^{2-}, K^+之间的负相关性较好. 而且相关离子之间的负相关性的显著程度弱于正相关性.

降水样品的pH值变化于4.00~4.45, 平均为4.23, 属于酸性雨水. SO_4^{2-}和 NO_3^-是雨水样品中的主要阴离子(表 3).

表 1　珠海龙牙沟径流水环境和水化学参数统计表

分析项目	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数(%)
温度(℃)	11.9	30.0	22.4	4.56	20.35
电导率(μS·cm^{-1})	27.2	78.6	43.3	9.97	22.99
pH	5.2	7.2	6.5	0.41	6.29
Ca^{2+} (μmol·L^{-1})	16.0	85.0	36.8	16.84	45.81
K^+ (μmol·L^{-1})	29.2	63.9	41.0	7.47	18.22
Mg^{2+} (μmol·L^{-1})	10.6	42.5	17.9	7.27	40.71
Na^+ (μmol·L^{-1})	113.1	321.5	225.8	40.17	17.79
Si_{diss} (μmol·L^{-1})	97.2	315.3	262.8	50.04	19.04
Cl^- (μmol·L^{-1})	56.7	140.5	109.1	14.03	12.85
NO_3^- (μmol·L^{-1})	34.4	138.4	63.1	22.19	35.20
SO_4^{2-} (μmol·L^{-1})	24.3	111.4	44.6	21.14	47.41
HCO_3^- (μmol·L^{-1})	27.2	186.6	112.6	44.56	38.61
TZ^+ (μEq)	240.3	613.1	376.0	82.15	21.85
TZ^- (μEq)	249.5	596.5	376.8	80.54	21.37

表 2　珠海龙牙沟径流各水化学参数之间相关系数矩阵 [a)]

	T	COND	pH	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Si_{diss}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
T	1.000	−−		−−			−−				−	−−
COND	−0.476	1.000		+++	++	+++	++		++	++	+++	++
pH	0.165	0.042	1.000			−	+	++	++	−	−	+
Ca^{2+}	−0.495	0.914	−0.089	1.000	++	+++	++		++	++	+++	++
K^+	−0.055	0.721	−0.163	0.702	1.000	+++	++	−−	++	++	+++	+
Mg^{2+}	−0.254	0.820	−0.319	0.890	0.813	1.000	+	++		++	+++	
Na^+	−0.545	0.726	0.336	0.612	0.453	0.346	1.000	++	++		++	+++
Si_{diss}	−0.234	0.028	0.635	−0.156	−0.369	−0.476	0.489	1.000	++	−−	−−	++
Cl^-	−0.202	0.572	0.494	0.410	0.380	0.259	0.641	0.552	1.000	0.106		++
NO_3^-	0.131	0.498	−0.320	0.448	0.747	0.752	0.097	−0.574	0.106	1.000	++	−
SO_4^{2-}	−0.304	0.844	−0.288	0.901	0.825	0.961	0.404	−0.455	0.225	0.675	1.000	
HCO_3^-	−0.490	0.438	0.483	0.455	0.137	0.077	0.806	0.547	0.434	−0.324	0.139	1.000

a) Pearson 相关系数. "+"代表正相关, "−"代表负相关. 3 个符号代表 <0.001 水平显著, 2 个符号代表 0.001 水平显著, 1 个符号代表 0.005 水平显著.

表 3 珠海龙牙沟大气降水的化学组成($\mu mol \cdot L^{-1}$)

采样时间	pH	T (℃)	COND ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Si_{diss}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
2006-03-24	4.16	18.7	46.31	36.8	<2.5	2.5	12.2	<0.7	18	27.7	59.6
2006-09-12	4.00	21.1	26.36	17	<2.5	0.8	<1.3	<0.7	7.3	8.5	44.9
2006-09-13	4.45	21.8	9.57	2.8	<2.5	0.4	<1.3	<0.7	5.9	4.0	11.6
2006-11-21(1)	4.16	21.9	32.5	20.5	3.5	5.0	43.0	1.4	41.7	26.9	37.0
2006-11-21(2)	4.24	18.9	27.01	8.3	<2.5	0.8	7.4	<0.7	9.3	15.3	30.3
2006-11-22	4.35	18.5	18.71	7.3	<2.5	0.8	7.0	<0.7	9.6	10.3	17.9

4 讨论

4.1 沟谷径流的来源

谷坡基岩上发育的薄层风化壳-土壤及植被层对延缓径流的汇集过程、延长径流与矿物之间的接触时间和促进岩石化学风化过程的进行提供了可能. 基岩中发育的多组节理亦为地表水的下渗提供了通道. 沟谷中存在常年流水以及 A 点和 E 点的水温变化趋势(图 3)表明: 非降雨时段地下水是沟谷径流的主要补给源. 在气温较低的冬半年, 尤其是 1 月份, 沟谷径流每天大约只在 16:00~22:00 间 E 点水温(T_E)高于 A 点水温(T_A), 其余时段 E 点水温低于 A 点水温; 而在夏半年, 沟谷径流则表现为E点水温高于A点水温(20:30~23:00 间除外). 这是由于地下水出露以后, 在流动过程中受气温的日变化和季节变化影响的结果.

2004~2009 年间, 每周观察坝底排水洞出水的“圆缺”变化. 在大气降水过程中或降水过程结束后的数小时内, 排水洞出水饱满缓慢; 在非降水时段, 排水洞出水减少且流速降低. 据此得出在大气降水过程中沟谷径流主要来源于坡面漫流; 在非降水时段, 地下水则成为沟谷径流的主要补给源.

4.2 沟谷化学径流的自然源: 岩石自然风化过程和海盐沉降

大气圈和土壤圈中的 CO_2 是参与岩石化学风化过程的最常见侵蚀介质, 也是全球碳循环研究最关注的对象. 花岗岩中普遍存在微量的黄铁矿. 黄铁矿氧化过程中产生的硫酸也是岩石化学风化过程中不可忽视的侵蚀介质. 假设硅酸盐岩的化学风化过程只受碳酸(H_2CO_3)和黄铁矿氧化成因的硫酸(H_2SO_4)影响以及水体中阴离子浓度不受人为酸雨和海盐沉降的影响, 根据在硅酸盐类岩石的化学风化过程中, 黄铁矿氧化成因的 H_2SO_4 对风化产物的贡献量一般约为 5%[4], 得出 H_2CO_3 对硅酸盐岩风化产物的贡献量为 95%. 根据径流中 HCO_3^-离子的浓度来推算黄铁矿氧化成因的 H_2SO_4 对岩石化学风化的贡献率(SO_4^{2-}=(0.05/0.95)×[HCO_3^-]). 在采样年度内, 龙牙沟径流中 HCO_3^-浓度变化于 27.2~186.6 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 平均为 112.6 $\mu mol \cdot L^{-1}$; 据此计算出黄铁矿氧化成因的 SO_4^{2-}浓度变化于 1.43~9.82 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 平均为 5.93 $\mu mol \cdot L^{-1}$.

滨海地区的地表径流中通常含有明显的海盐沉降成分[29]. 根据标准海水的化学组成(摩尔比, Cl^-/Na^+=1.15, Ca^{2+}/Na^+=0.02, Mg^{2+}/Na^+=0.11, HCO_3^-/Na^+=0.004)[6], 对龙牙沟径流中的海盐贡献进行扣除校正. 校正后的 Na^+, Mg^{2+}和 Ca^{2+} 3 种离子的质量分别减少了 58.5%, 42.0%和 5.2%. 海盐沉降对径流中 HCO_3^-浓度的贡献小于 0.5%, 忽略不计.

龙牙沟径流中海盐沉降的 Na^+浓度变化于 49.3~122.2 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 平均为 94.87 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 山洪径流中 Na^+浓度最低. 来自花岗岩风化成因的 Na^+浓度变化于 63.8~212.5 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 平均为 130.9 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 最低值同样出现在山洪期的径流中.

海盐沉降的 Mg^{2+}浓度变化于 5.4~13.4 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 平均为 10.4 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 山洪期样品中来自海盐沉降的 Mg^{2+}浓度偏低. 源自花岗岩风化成因的 Mg^{2+}浓度变化于 0.0~32.0 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 平均为 7.4 $\mu mol \cdot L^{-1}$; 源自花岗岩风化成因的 Ca^{2+}浓度变化于 14.2~83.0 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 平均为 34.9 $\mu mol \cdot L^{-1}$. 山洪期样品中源自花岗岩风化成因的 Ca^{2+}, Mg^{2+}偏高, 一致于台湾岛台风降雨过程中山区河流离子的变化规律[30]. 其原因见后续.

花岗岩风化成因的 Ca^{2+}, Mg^{2+}表现为非汛期浓度高于汛期浓度.

在季时间尺度上, Ca^{2+}和 Mg^{2+}含量随径流的变化特征反映了径流对的稀释效应[23]; 而在洪峰期间 Ca^{2+}和 Mg^{2+}离子浓度偏高则是由于水和风化壳及土

壤中矿物的接触面加大, 风化速率和溶出量均增加所致. 一致于洪峰过程中硅酸盐矿物化学风化速率加快的结论[30].

4.3　沟谷化学径流的人为源: 酸沉降及其参与的化学风化过程

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($TZ^+=2Ca^{2+}+Na^+ + 2Mg^{2+} + K^+$)与侵蚀介质产出的阴离子总电量($TZ^- = HCO_3^- + 2SO_4^{2-} + NO_3^-$)基本平衡[31]. 对于龙牙沟径流, 仅 HCO_3^-或者 SO_4^{2-}和 NO_3^-的电量之和均与 TZ^+不相平衡(图 4(a)). 但是, HCO_3^-, SO_4^{2-}和 NO_3^-电量之和与 TZ^+相平衡(图 4(b)). 反映了碳酸、硫酸和硝酸均是龙牙沟花岗岩化学风化的酸性介质.

龙牙沟径流中的 SO_4^{2-}由黄铁矿氧化成因的 SO_4^{2-}和大气沉降的 SO_4^{2-}两部分组成. 比较发现, 沟谷径流中 SO_4^{2-}(黄铁矿氧化成因的 SO_4^{2-}除外)和 NO_3^-浓度大于雨水中携带的 SO_4^{2-}和 NO_3^-浓度(表 1 和 3). 这一差值是由干沉降的酸性物质在降雨过程中被淋洗进入径流所导致. 且这种差别 NO_3^-比 SO_4^{2-}更为明显.

由于水体蒸发和稀释过程的差别, 径流中离子的绝对含量不能准确反映流域内的化学风化强度. Na^+离子校正的元素比值图通常用来图解岩性较为复杂的大流域盆地内化学风化产出离子的岩石来源[6]. 龙牙沟为岩性单一的花岗岩, 在理论上, 经 Na^+校正的径流元素比值(消除海盐的影响)的散点应该落在图上的硅酸盐岩区域. 但是, 龙牙沟径流的主要化学

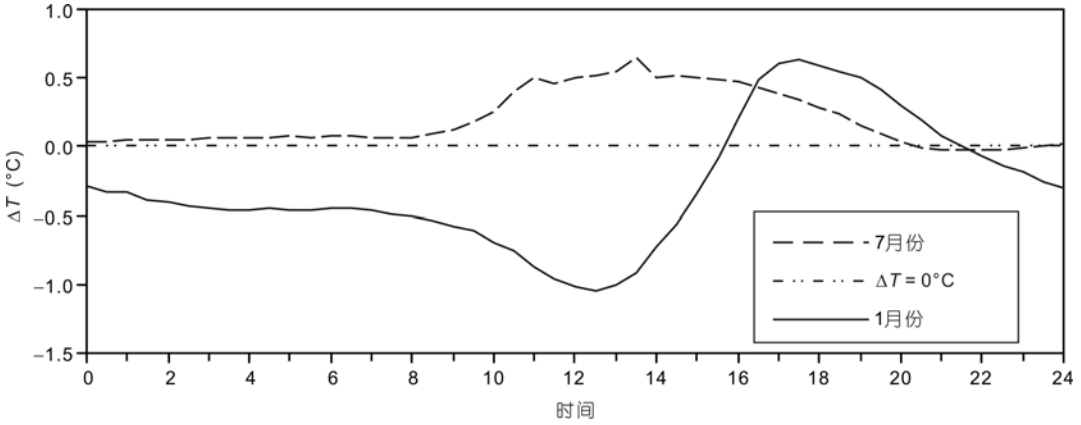


图 3　龙牙沟径流水温变化

$\Delta T=T_E-T_A$, 观察时间: 2006 年 8 月到 2007 年 9 月

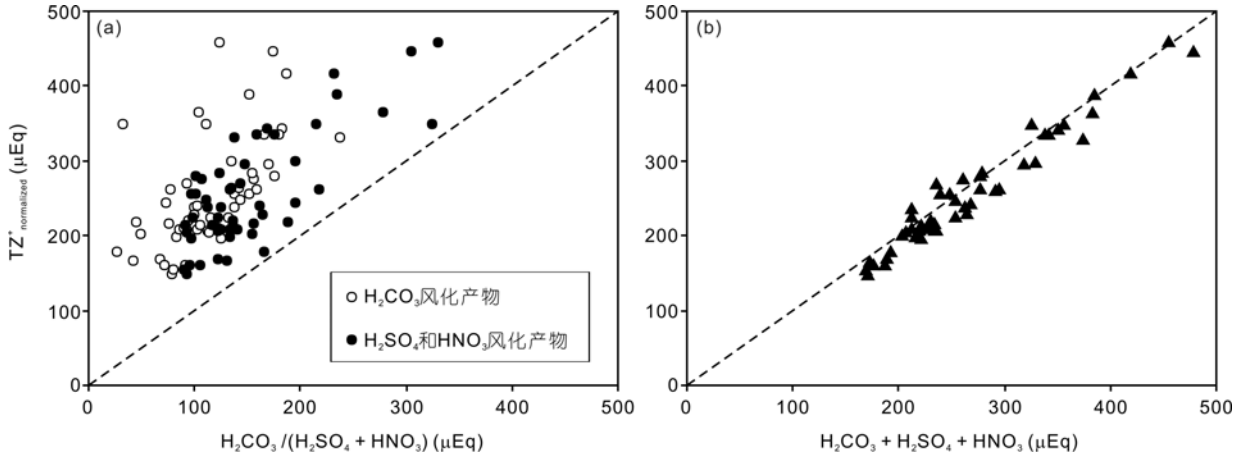


图 4　径流总阳离子电荷与侵蚀介质电荷之间的平衡关系

组成中, 以 Na^+校正的元素比值图都偏离硅酸盐岩区域(图 5). 这种偏离是由于 Ca^{2+}/Na^+, Mg^{2+}/Na^+, HCO_3^-/Na^+比值较低所致. 在非降水时段, 地下水沿裂隙流出, 水-岩接触面小, 且主要是碳酸参与岩石的化学风化, 风化作用较弱, 岩石中活跃的 Na 元素被优先释放出来; 而在降水时段, 水-岩接触作用主要发生在 Na 元素相对匮乏的风化壳-土壤层中, 接触面积增加, 且伴随降雨形成的 H_2SO_4 和 HNO_3 等强酸参与了花岗岩丘陵的化学风化过程, 致使径流中 Ca^{2+}, Mg^{2+}等离子含量增加(图 5).

在硅酸盐矿物的化学风化过程中, 每消耗 2 μM 的 CO_2 可产出 1 μmol·L^{-1} 的溶解 Si[30,31]. 据此可以计算龙牙沟化学径流中溶解 Si 的成因源. 由 H_2CO_3 参与花岗岩化学风化过程产生的溶解 Si 为 13.6~93.3 μmol·L^{-1}, 平均为 56.3 μmol·L^{-1}; 源自 H_2SO_4 和 HNO_3 参与的化学风化过程贡献的溶解 Si 为 83.6~222.0 μmol·L^{-1}, 平均为 206.5 μmol·L^{-1}, 占总化学风化量的 78.4%, 变化于 59~90%.

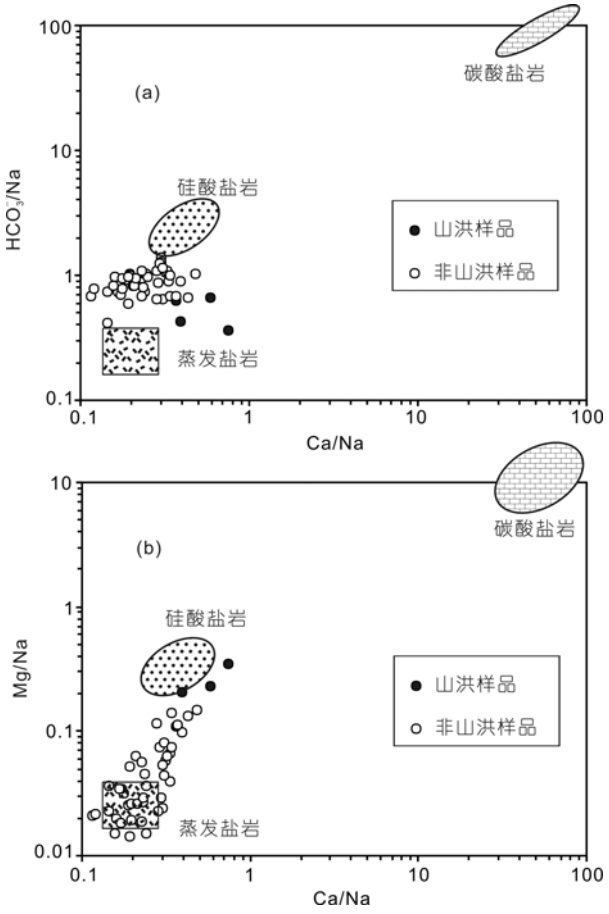


图 5　Na 校正的径流元素比值之间的关系

4.4　不同源对化学径流的贡献

将大气 CO_2 和黄铁矿氧化成因的 H_2SO_4 参与的岩石化学风化称为自然成因的化学风化; 燃烧化石燃料释放的 SO_2 和 NO_x 参与的化学风化称为人为成因的化学风化(暂不考虑因燃烧化石燃料增加的 CO_2 浓度对化学风化的影响); 以 Cl^-代表来自海盐的阴离子总量. 图 6 给出了龙牙沟化学径流中阴离子来源的比例关系. 大部分样品 3 种成因(自然风化∶酸沉降∶海盐沉降)阴离子组成的比例平均约为 33.5∶36.5∶30.0(山洪样品除外), 近于 1∶1∶1. 揭示珠江三角洲滨海地区自然化学风化、海盐沉降和人类活动对径流化学组成有近于相等的贡献水平. 山洪样品中自然化学风化和海盐沉降的贡献份额都相对减小, 酸沉降的贡献却显著增加. 上述现象可以从下面几个方面得到解释: 第一, 南亚热带湿热气候环境下, 以 CO_2 为主要侵蚀介质的自然化学风化过程比较稳定, 所产生的 HCO_3^-离子响应洪水的稀释效应; 第二, SO_2 和 NO_x 的排放是比较稳定的人类活动过程, 但是强降雨过程可以将非降水时期形成的酸的干沉降颗粒淋洗进入径流, 导致山洪样品中 SO_4^{2-}和 NO_3^-的浓度相对增加; 第三, 在滨海地区, 海盐沉降通量也响应

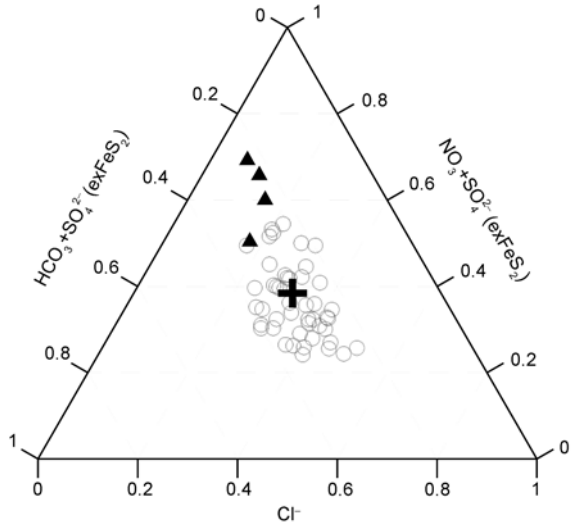


图 6　自然化学风化过程、酸沉降过程及海盐沉降过程对径流阴离子的相对贡献

以电荷计算. 实心三角形代表山洪期样品, 空心圆代表其他样品, 黑十字符号为全部样品的平均值

径流的稀释效应.

4.5　流域化学径流的对比

龙牙沟流域基岩由单一的黑云母花岗岩组成, 径流的化学组成属于 Si_{diss}-Na^+-HCO_3^--Cl^-型; 同在南亚热带季风气候区的西江流域岩性复杂多样且富含以石灰岩为主的碳酸盐类地层, 西江径流的水化学组成属 Ca^{2+}-Mg^{2+}-HCO_3^-型, 反映了西江流域碳酸盐类岩石的化学风化过程对径流水化学性质的决定作用[23].

龙牙沟径流中 NO_3^-/SO_4^{2-}比值为 1.41, 西江径流中的相应值仅为 0.37[23]. 反映了珠江三角洲地区大气酸沉降的化学组成与西江流域中上游地区的差异.

Si_{diss}/Na^+比值最能反映硅酸盐矿物风化过程. 龙牙沟径流 Si_{diss}/Na^+比值是西江径流的近 2 倍, 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别.

龙牙沟径流的水化学性质与珠江流域 75 个站点径流的水化学性质存在明显差别(图 7). 龙牙沟的水化学数据偏向(Na^++K^+)轴顶点(图 7(a)), 珠江流域的水化学数据偏向 Ca^{2+}轴顶点. 在珠江流域一些硅酸盐类岩石覆盖比例较大的支流域, 水化学数据点亦逐渐向(Na^++K^+)轴顶点靠近(图 7(a)).

在阴离子和溶解 Si 组成的三角图中, 珠江流域多数站点的水化学组成表现为以 HCO_3^-为主的特点, SO_4^{2-}+Cl^-所占份额偏小; 龙牙沟径流中溶解 Si 和(SO_4^{2-}+Cl^-)占的份额显著增加(图 7(b)).

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.

4.6　花岗岩化学风化过程对CO_2的消耗通量

根据 1956~2000 年珠海市平均径流深为 1283 $mm\cdot a^{-1}$ 计算, 龙牙沟流域的年均径流量为 1.54×10^6 m^3. 根据径流中 HCO_3^-离子的浓度, 计算出龙牙沟流域岩石化学风化过程对 CO_2 的消耗通量为: (0.35~2.39) $\times10^5$ $mol\cdot km^{-2}\cdot a^{-1}$, 中间值为 1.37×10^5 $mol\cdot km^{-2}\cdot a^{-1}$. 考虑到汛期径流中 HCO_3^-离子浓度低于非汛期, 而汛期径流量占全年径流总量的一半以上, 因此, 实际 CO_2 消耗通量的估算数值应该低于中间值, 把变化范围列为(0.35~1.37) $\times10^5$ $mol\cdot km^{-2}\cdot a^{-1}$ 较为合理. 西江流域硅酸盐岩化学风化过程对 CO_2 的消耗通量为 3.44×10^5 $mol\cdot km^{-2}\cdot a^{-1}$[23]; 气温和降水量均低于龙牙沟的西江上游南、北盘江以硅酸盐岩为主的小流域化学风化过程消耗的 CO_2 通量为(0.72~1.30) $\times10^5$ $mol\cdot km^{-2}\cdot a^{-1}$[7]. 龙牙沟流域岩石化学风化过程较低的 CO_2 消耗通量是由于沟谷地势陡峻导致径流汇集过程迅速, 水-岩作用时间短造成的; 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

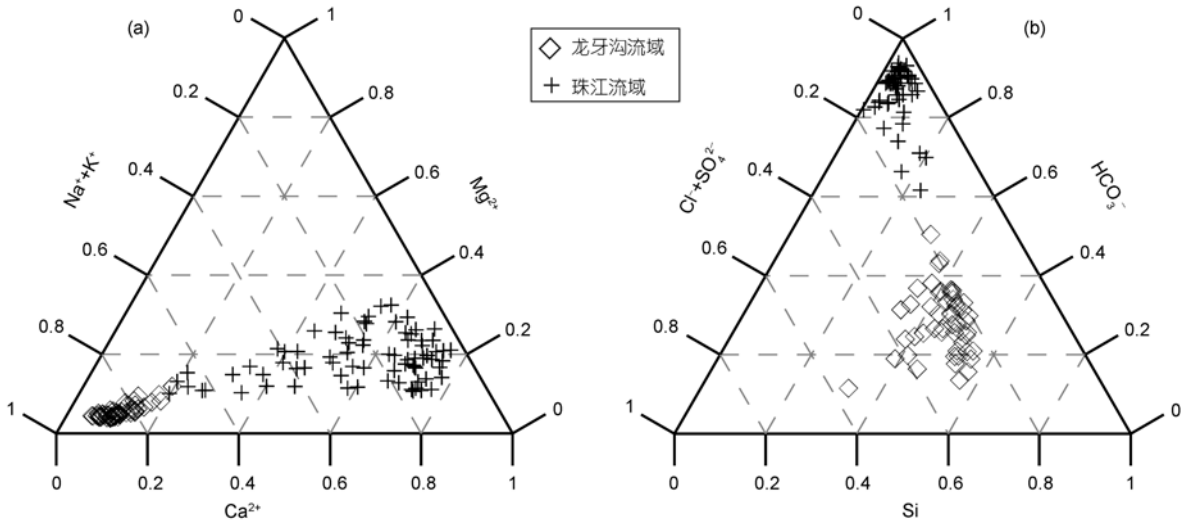


图 7　龙牙沟径流化学组分与珠江径流化学成分[32]的对比

(a) 阳离子组分; (b) 阴离子和溶解 Si 组分. 单位: $\mu mol\cdot L^{-1}$

吸收.

5 结论

滨海花岗岩沟谷径流的主要化学成分为溶解 Si, Na^+, HCO_3^-和 Cl^-. 沟谷径流中 NO_3^-的电荷浓度大于源于酸沉降的 SO_4^{2-}的电荷浓度.

滨海沟谷径流中的阴离子存在 3 个不同性质的来源: 花岗岩的自然化学风化过程、海盐的干湿沉降过程和化石燃料燃烧排放的酸性物质. 在年时间尺度上, 三者对径流阴离子的贡献比例近于 1∶1∶1. 揭示珠江三角洲滨海地区自然化学风化、海盐沉降和人类活动对径流化学组成有近于相等的贡献水平.

不同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.

滨海花岗岩小流域岩石化学风化过程对 CO_2 的消耗通量为 $(0.35\sim1.37)\times10^5$ mol·km^{-2}·a^{-1}.

致谢 中山大学分析测试中心的冯顺卿、崔昆燕、赖志辉和刘水福承担了文中离子含量的分析测试工作, 两位审稿人提出了建设性的修改意见, 谨此一并致谢.

参考文献

1 黄镇国, 张伟强, 陈俊鸿, 等. 中国南方红色风化壳. 北京: 海洋出版社, 1996. 1—312
2 朱显谟. 中国南方的红土与红色风化壳. 第四纪研究, 1993, 13: 75—84
3 Kump L R, Brantley S L, Arthur M A. Chemical weathering, atmospheric CO_2, and climate. Annu Rev Earth Planet Sci, 2000, 28: 611—667
4 Lerman A, Wu L 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. Mar Chem, 2007, 106: 326—350
5 White A F. Quantitative approaches to characterizing natural chemical weathering rates. In: Brantley S L, Kubicki J D, White A F, eds. Kinetics of Water-Rock Interaction. New York: Springer, 2008. 469—543
6 Gaillardet J, Dupre B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chem Geol, 1999, 159: 3—30
7 Xu Z F, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China. Chem Geol, 2007, 239: 83—95
8 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. Geology, 2008, 249: 307—320
9 Hartmann J, Kempe S. What is the maximum potential for CO_2 sequestration by "stimulated" weathering on the global scale? Naturwissenschaften, 2008, 95: 1159—1164
10 Walker J C G, Hays P B, Kasting J F A. A negative feedback mechanism for the long term stabilisation of Earth's surface temperature. J Geophys Res, 1981, 86: 9776—9782
11 Galy A, France-Lanord C. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. Chem Geol, 1999, 159: 31—60
12 Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rocks weathering to the atmospheric CO_2 sink. Environ Geol, 2000, 39: 1053—1058
13 Dalai T K, Krishnaswami S, Sarin M M. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: Chemical weathering, its temperature dependence and CO_2 consumption in the Himalaya. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: 3397—3416
14 Picouet C, Dupre B, Orange D, et al. Major and trace element geochemistry in the upper Niger River (Mali): Physical and chemical weathering rates and CO_2 consumption. Chem Geol, 2002, 185: 93—124
15 Amiotte-Suchet P A, Probst J L, Ludwig W. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO_2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. Glob Biogeochem Cycle, 2003, 17: Art. No. 1038
16 Raymond P A, Cole J J. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. Science, 2003, 301: 88—91
17 Das A, Krishnaswami S, Sarin M M, et al. Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 2067—2084
18 Krishnaswami S, Singh S K. Chemical weathering in the river basins of the Himalaya, India. Curr Sci, 2005, 89: 841—849
19 Han G, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain,

Guizhou Province, China. Chem Geol, 2004, 204: 1—21
20 Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}C_{DIC}$, and $\delta^{34}S_{SO_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 5441—5458
21 Calmels D, Gaillardet J, Brenot A, et al. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. Geology, 2007, 35: 1003—1006
22 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. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72: 4254—4277
23 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
24 Li S L, Calmels D, Han G, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}C_{DIC}$: Examples from Southwest China. Earth Planet Sci Lett, 2008, 270: 189—199
25 Neal C, Kirchner J W. Sodium and chloride levels in rainfall, mist, streamwater and groundwater at the Plynlimon catchments, mid-Wales: Inferences on hydrological and chemical controls. Hydrol Earth Syst Sci, 2000, 4: 295—310
26 Li J Y, Zhang J. Effect of atmospheric precipitation on the dissolved loads of the Dongjiang River, China. J Environ Sci-Chin, 2004, 16: 502—508
27 Vuai S A H, Tokuyama A. Solute generation and CO_2 consumption during silicate weathering under subtropical, humid climate, northern Okinawa Island, Japan. Chem Geol, 2007, 236: 199—216
28 Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. Am J Sci, 1987, 287: 401—428
29 Möllera P, Rosenthalb E, Geyerc S, et al. Hydrochemical processes in the lower Jordan valley and in the Dead Sea area. Chem Geol, 2007, 239: 27—49
30 Goldsmith S T, Carey A E, Lyons W B, et al. Extreme storm events, landscape denudation, and carbon sequestration: Typhoon Mindulle, Choshui River, Taiwan. Geology, 2008, 36: 483—486
31 Edmond J M, Huh Y. Chemical weathering yields from basement and orogenic terrains in hot and cold climates. In: Ruddiman W F, ed. Tectonic Uplift and Climate Change. New York: Springer, 1997. 329—351
32 Zhang S R, Lu X X, Higgitt, D L, et al. Water chemistry of the Zhujiang (Pearl River): Natural processes and anthropogenic influences. J Geophys Res, 2007, 112(F1): F01011