

文章编号: 1001-8166(2005)04-0394-13

贵州喀斯特地区河流的研究

——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征*

韩贵琳, 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 测量了喀斯特地区乌江、沅江两大水系河流枯水期的主元素、 Sr^{2+} 离子浓度和 Sr 同位素比值。这些河流的化学组成代表了流经碳酸盐岩地层的河水的化学组成。这些河流及其支流有高的溶解盐, TZ^+ 变化范围为: 2.1 ~ 6.3 meq/L, 高于全球河流的平均值 ($\text{TZ}^+ = 0.725$ meq/L)。河水含有较高的溶质浓度, 河水水化学组成以 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主, 其次为 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 $\text{Cl}^- + \text{Si}$ 分别只占阳离子和阴离子组成的 5% ~ 10%。

这些河流的化学和同位素组成主要受其自流盆地的地质特征控制。流经碳酸盐岩地层的乌江水系河流具有较高的 Sr 浓度 (1.1 ~ 9.70 mol/L) 和较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (0.7077 ~ 0.7110), 与流经碎屑岩地层的沅江水系的清水江河流中较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (0.7090 ~ 0.7145) 及较低的 Sr 浓度 (0.28 ~ 1.32 mol/L) 形成鲜明的对比。

流域盆地的地理岩性控制了河水的化学组成和同位素组成。对河水的化学计量分析表明河水化学组成受碳酸盐岩溶解控制, 而碳酸盐岩主要受碳酸和硫酸作用而溶解。乌江流域受硫酸作用特别明显, 表明硫酸主要来源于燃煤或流域盆地硫化物矿物氧化而形成的大气输入。化学元素和同位素比值之间的相互关系表明 3 个主要来源为: 石灰岩、白云岩和硅酸盐岩的风化。同时估计了碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化速率, 结果表明流域盆地的碳酸盐岩风化速率远远高于许多世界大河。岩石风化过程中硫酸的出现或土地的过度使用或土壤植被的退化等都可能是导致流域的碳酸盐岩风化速率如此高的原因。

关键词: 碳酸盐岩; 化学风化; 水化学; 河水; 喀斯特; 贵州

中图分类号: P59 **文献标识码:** A

0 引言

河水的地球化学研究可以获得有关流域盆地化学风化、气候、上地壳的平均化学和同位素组成以及化学元素在大陆—河流—海洋系统中外生循环过程的重要信息^[1-8]。对河水 Sr 同位素和化学组成的综合研究证明, 河水的地球化学组成变化可以用 2 个端员组分的混合来加以解释: 这 2 个端员组分分别来自硅酸盐岩和碳酸盐岩的化学风化。近来的研

究进一步说明, 无论在稳定的还是构造活动区域的河流, 其地球化学组成主要受碳酸盐岩和蒸发岩的快速风化以及沉积铝硅酸盐岩、页岩和砂岩的相对较慢的风化作用的控制, 而受结晶基底岩石的风化作用的控制却很小^[9]。由于碳酸盐岩风化作用的产物在很大程度上控制了流经碳酸盐岩地层的地表水系的地球化学组成, 因此碳酸盐岩地区河流的地球化学组成变化的系统研究对我们鉴别水中溶质的来源及估计大陆壳的风化速率及全球的 CO_2 通量是

收稿日期: 2004-02-25; 修回日期: 2004-08-23.

* 基金项目: 国家自然科学基金项目“西南乌江河水中的 SO_4^{2-} 来源与流域化学侵蚀”(编号: 40372108); 中国科学院知识创新工程重要方向项目“乌江典型喀斯特小流域土壤—植被生态系统生源要素生物地球化学循环研究”(编号: KZCX3-SW-140) 资助。

作者简介: 韩贵琳 (1971-), 女, 江西广丰人, 研究员, 主要从事环境地球化学研究. E-mail: hanguilin@yahoo.com.cn

至关紧要的^[10-14]。本次工作的第一目的就是了解西南贵州喀斯特地区河流的水文地球化学特征及其控制因素。

贵州省超过70%的土地是典型的喀斯特地貌,现今面临水土流失、土地石漠化等一系列的环境问题,喀斯特生态环境极其脆弱,一旦破坏想恢复是极其困难的。既然水化学提供了大量有关流域盆地生态环境的信息,因此本次工作的第二个目的就是通过研究流经喀斯特地区的河流的水文地球化学来监测石漠化进程并定量计算流域的侵蚀速率。

1 流域盆地的地理、气候及岩性特征

贵州省地处世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、分布面积最大的东亚岩溶区域中心。乌江发源于云贵高原的乌蒙山脉,流经滇、黔、川、鄂四省。乌江是长江上游最大的支流,也是贵州省境内第一大河,贵州省境内全长874 km,流域面积66 849 km²,多年平均流量为1 690 m³/s,实测的最大流量为21 000 m³/s。沅江水系是贵州省境内第二大河流,主要支流包括清水江和舞阳河。清水江和舞阳河长度分别为459 km和258 km,

流域面积分别为17 086和6 480 km²,多年平均流量为350 m³/s和113 m³/s^[15]。

乌江流域岩性分布特征以前侏罗系地层为主,碳酸盐岩分布广泛。乌江上游二叠系、三叠系碳酸盐岩、含煤岩组及玄武岩分布广泛。乌江中游,二叠系、三叠系石灰岩、白云质灰岩、白云岩分布广泛。乌江下游,在大片分布的碳酸盐岩类岩组中,分布有泥岩、页岩、粉砂岩,局部地段有前震旦系的基性超基性火山碎屑岩及岩浆岩出露。沅江水系位于贵州东北部,包括沅江上游、清水河及其主要支流舞阳河、锦江、松桃河和洪州河。流域地层为碎屑岩夹碳酸盐岩及变质岩。

2 样品采集和分析

本次研究主要集中于溶解态主元素浓度的变化及溶解态Sr同位素组成的变化,因此本次研究未收集悬浮物。笔者于1999年1月7日至2月11日对乌江水系和沅江水系河流采集了65个河水样品,采样点位置见图1。

现场测定了水温、电导(EC)、pH、溶解氧(DO)

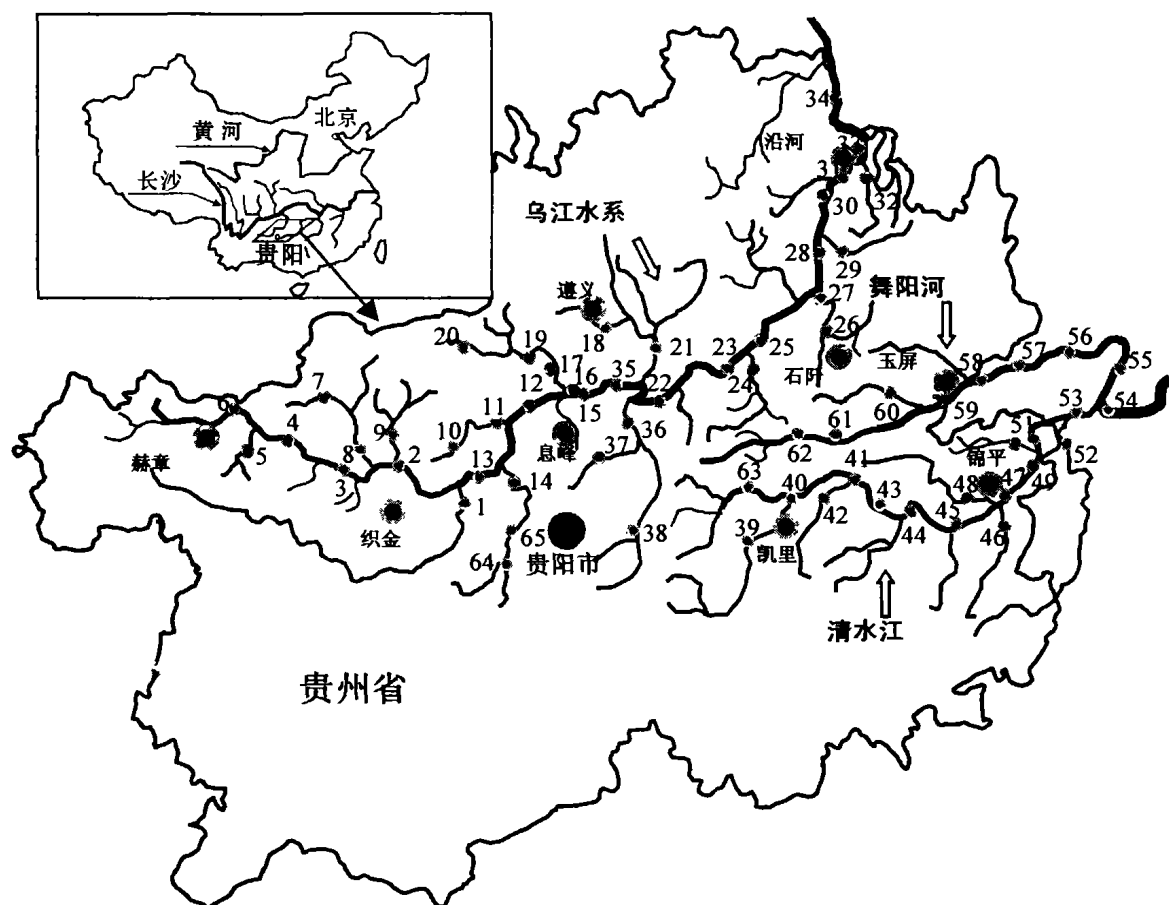


图1 采样位置图及样品编号

Fig. 1 Map showing sampling locations and sample numbers

值。用 HCl 滴定法分析了河水中 HCO_3^- 含量。河水样品在现场进行过滤 ($<0.22 \mu\text{m}$ Millipore 滤膜) 后再装入 100 mL 聚乙烯瓶中。用于测定阳离子和锶同位素的样品立即加入超纯 HCl, 将样品酸化到 $\text{pH} < 2$, 密封于暗箱中保存; 用于测定阴离子的样品直接密封于暗箱中保存。样品带回实验室后, 随即用分光光度计测定样品的 Si 含量, 用 AAS (原子吸收光谱) (PE-601) 测定其中阳离子含量 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}), 用高效液相色谱 (HP1100) 测定了阴离子含量 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-), 用 ICP-MS 测定微量元素含量, 测定 Sr 同位素的样品用 HCl 作介质过 AG50W-50 树脂, 将 Sr 与其它元素分离后, 中国科学院地质与地球物理研究所用具有 5 个法拉第杯的 VG354 固体质谱测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 在测定期间 NBS987 锶标准的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.710238 ± 0.000021 ($2\sigma, n = 25$), 整个实验 Sr 流程空白低于 0.1 ng 。

3 结果和讨论

3.1 主要离子的组成变化

主要离子浓度、Sr 浓度及 Sr 同位素组成数据见表 1。河水样品均具有较高的 pH 值 ($7.6 \sim 8.9$, 平均 8.4), 大多数样品的 pH 值高于 8.0 , 这反映了流域石灰岩和白云岩溶解的影响。样品 990110-14 采于贵阳市附近, 受工厂 (铝厂) 污水的污染, 将这个样品除外后, 乌江和舞阳河的 TDS 变化范围为 $230 \sim 420 \text{ mg/L}$ 。与这 2 条河相比, 清水江河水的 TDS 变化范围较大 ($33 \sim 366 \text{ mg/L}$)。

除了清水江流经硅酸盐碎屑岩的 3 个河水样品具有特别低的总阳离子浓度 ($\text{TZ}^+ = \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $0.4 \sim 1.1 \text{ meq/L}$) 外, 河水样品的总阳离子浓度 (TZ^+) 变化范围为 $2.1 \sim 6.3 \text{ meq/L}$, 与世界 61 条大河 ($\text{TZ}^+ = 0.3 \sim 10 \text{ meq/L}$) 数据^[13] 相吻合, 但平均值 (4.14 meq/L) 远高于世界河水平均值 ($\text{TZ}^+ = 1.25 \text{ meq/L}$)^[16]。与长江 (平均 $\text{TZ}^+ = 2.8 \text{ meq/L}$) 相比, 乌江和沅江水系流经碳酸盐岩地层, 因此具有较高的阳离子组成。此外, 对大多数样品特别是沅江水系河水样品而言, 阳离子组成超出无机电荷平衡的 10% (TZ^+ 一般大于 TZ^-), 其差别可以归因于笔者未检测的河水中存在的有机酸。

HCO_3^- 是河水中最主要的阴离子, 乌江水系 HCO_3^- 变化范围为 $2.1 \sim 4.1 \text{ mmol/L}$ 。沅江水系河水 HCO_3^- 变化范围为 $0.3 \sim 5.0 \text{ mmol/L}$ 。次要的阴离子为 SO_4^{2-} , 乌江、清水江和舞阳河河水的 SO_4^{2-} 分别为 0.58 、 0.23 和 0.10 mmol/L 。除去污染样品

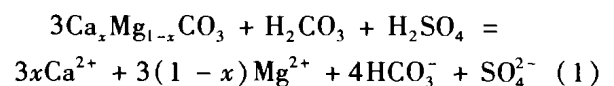
外, Cl^- 和 NO_3^- 浓度变化范围分别为: $0.03 \sim 0.27 \text{ mmol/L}$ 和 $0.01 \sim 0.5 \text{ mmol/L}$ 。大多数河水样品 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 占了阴离子组成的 $90\% \sim 97\%$ 。与沅江水系河水相比, 乌江水系河水具有较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 值, 表明河水相对富 SO_4^{2-} 。

总的来说, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是河水中的主要阳离子, 在大多数河水样品中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量占了阳离子组成的 80% 。沅江水系河水中有几个样品具有特别高的 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 浓度。乌江水系河水相对于沅江水系河水不仅富 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 而且 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比值也比沅江水系河水高。

3.2 河水的化学计量

在 Cl-Na 图上 (图略), 几乎所有的河水样品点都落在 $\text{Na}:\text{Cl} = 1$ 平衡线的上方, 这表明有多余的 Na 存在, 表明大气输入的海相气溶胶对河水的贡献是很小的。清水江和舞阳河河水的大部分样品的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值约为 1, 而乌江河水的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值远大于 1。对大多数河水来说, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 远远大于 HCO_3^- , 这表明有额外来源的碳酸盐岩风化才能解释超出 HCO_3^- 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。

不但溶解于水中的 CO_2 产生的 HCO_3^- 会引起碳酸盐岩矿物的溶解, 而且大气输入的 SO_2 和硫化物氧化形成的 H_2SO_4 也会引起碳酸盐岩矿物的溶解。我们可以用下列方程来描述 H_2CO_3 和 H_2SO_4 对碳酸盐岩矿物的溶解。



反应 (1) 所涉及的碳酸和硫酸还有一个可能的来源就是蒸发岩矿物石膏、无水石膏的溶解, 它们产生的 $(\text{Ca} + \text{Mg}) : (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 当量比应为 $1:1$ 。但化学计量并不能鉴别出这两种来源的碳酸和硫酸。大多数河水样品中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 相平衡, 但几个清水江河水样品却表现出 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的不足, 表明有额外的 Na^+ 或 K^+ 加入从而与 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 平衡。

从河水的化学计量计算, 我们知道有大量的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 被 SO_4^{2-} 平衡。假设来源于蒸发岩溶解或大气输入或硫化物氧化的 SO_4^{2-} 仅仅只用于 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 平衡, 那么 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* ([\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}])$ 就来源于碳酸盐岩或硅酸盐岩风化。因此, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* : [\text{HCO}_3^-]$ 比值代表了碳酸盐岩和硅酸盐岩风化的

表 1 河水中主要离子的化学组成 (mmol/L)
Table 1 The chemical composition of major ions in the river waters of Guizhou Province, China (mmol/L)

采样日期及 样品编号	EC (mS/cm)	DO (%)	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	TDS (mg/L)	Si ²⁺ (UM)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ	TZ ⁺ (meq/L)	TZ ⁻ (meq/L)	NICB
990107-1	0.425	88.5	8.23	2.38	0.13	0.15	0.78	0.09	0.04	0.31	1.55	0.36	313.15	5.18	0.707722	12	4.17	4.22	-0.011
990107-2	0.285	90.3	8.34	2.45	0.03	0.06	0.24	0.13	0.02	0.06	1.10	0.36	231.38	1.51	0.708387	15	2.99	3.01	-0.006
990108-3	0.366	87.9	8.5	2.35	0.06	0.08	0.49	0.09	0.02	0.10	1.42	0.33	264.71	4.13	0.707901	14	3.61	3.46	0.039
990108-4	0.396	94.4	8.59	2.60	0.06	0.08	0.47	0.10	0.02	0.10	1.46	0.34	279.44	3.96	0.707980	17	3.70	3.67	0.009
990108-5	0.451	90.9	8.59	2.60	0.03	0.05	0.83	0.09	0.02	0.07	1.66	0.49	322.86	9.70	0.708035	12	4.37	4.34	0.007
990108-6	0.389	87.8	8.35	2.70	0.09	0.08	0.49	0.10	0.05	0.10	1.42	0.34	288.44	3.34	0.707891	11	3.66	3.84	-0.050
990109-7	0.651	83.0	7.97	3.00	0.27	0.41	0.88	0.09	0.08	0.42	1.70	0.73	400.73	7.11	0.708159	13	5.36	5.44	-0.015
990109-8	0.603	83.1	7.98	2.10	0.26	0.49	0.98	0.09	0.05	0.30	1.62	0.59	349.51	6.04	0.708040	15	4.78	4.80	-0.005
990109-9	0.449	89.7	8.29	2.30	0.10	0.18	0.68	0.10	0.03	0.14	1.57	0.42	298.03	5.40	0.707905	17	4.16	3.95	0.051
990109-10	0.439	81.0	8.22	2.60	0.06	0.07	0.71	0.09	0.03	0.12	1.81	0.33	317.21	4.61	0.707725	14	4.43	4.15	0.063
990110-11	0.414	104.9	8.15	2.48	0.07	0.13	0.67	0.10	0.03	0.18	1.61	0.38	304.78	4.70	0.707811	17	4.19	4.02	0.040
990110-12	0.420	96.1	8.14	2.38	0.07	0.13	0.73	0.09	0.03	0.17	1.63	0.40	305.95	5.12	0.707825	15	4.28	4.04	0.055
990110-13	0.565	63.4	8.20	4.10	0.15	0.08	0.61	0.08	0.07	0.19	1.93	0.68	419.97	3.39	0.708098	11	5.48	5.56	-0.013
990110-14	1.269	55.7	8.09	3.38	1.21	0.07	2.96	0.06	0.50	4.87	2.35	0.64	777.77	6.08	0.707536	17	11.34	10.57	0.068
990122-15	0.403	92.0	8.15	2.40	0.07	0.13	0.66	0.09	0.03	0.16	1.65	0.42	301.54	4.62	0.707849	13	4.34	3.92	0.096
990122-16	0.413	82.2	8.22	2.60	0.08	0.13	0.73	0.06	0.04	0.17	1.65	0.43	320.86	4.57	0.707841	13	4.36	4.27	0.022
990122-17	0.411	68.9	8.00	2.40	0.08	0.10	0.66	0.06	0.04	0.14	1.61	0.46	298.99	4.58	0.708023	15	4.33	3.90	0.099
990122-18	0.565	79.1	7.98	4.05	0.14	0.14	0.66	0.15	0.05	0.15	1.74	0.83	419.03	6.08	0.708430	17	5.34	5.65	-0.059
990123-19	0.503	93.9	8.22	3.00	0.09	0.26	0.66	0.06	0.05	0.28	1.77	0.72	362.42	5.31	0.708565	17	5.32	4.67	0.121
990123-20	0.519	98.5	8.27	3.80	0.07	0.07	0.54	0.21	0.04	0.07	1.38	1.09	375.25	6.76	0.709384	18	5.05	5.03	0.004
990123-21	0.501	106.7	8.23	2.98	0.23	0.09	0.61	0.11	0.08	0.53	1.57	0.67	348.24	5.33	0.709132	15	5.08	4.52	0.111
990123-22	0.437	110.2	8.28	2.95	0.13	0.11	0.68	0.09	0.04	0.21	1.70	0.53	343.39	5.01	0.707971	17	4.70	4.55	0.033
990124-23	0.398	111.5	8.16	2.60	0.14	0.11	0.68	0.09	0.04	0.22	1.66	0.50	320.41	4.65	0.707970	17	4.57	4.21	0.079
990124-24	0.346	102.0	8.17	3.28	0.06	0.04	0.15	0.04	0.03	0.10	1.02	0.65	278.94	1.94	0.710104	12	3.47	3.68	-0.061
990124-25	0.376	112.8	8.18	2.78	0.14	0.12	0.68	0.14	0.04	0.21	1.65	0.49	330.82	4.50	0.707990	12	4.52	4.39	0.027
990124-26	0.330	118.3	8.37	3.08	0.07	0.02	0.14	0.16	0.02	0.09	1.05	0.63	264.52	1.66	0.711037	15	3.46	3.44	0.006
990124-27	0.362	106.6	8.09	3.45	0.05	0.03	0.15	0.08	0.03	0.09	1.35	0.60	299.29	2.32	0.708320	15	4.01	3.82	0.046
990125-28	0.436	98.7	8.16	2.30	0.18	0.11	0.64	0.12	0.04	0.28	1.65	0.48	300.46	4.42	0.708091	14	4.57	3.87	0.153
990125-29	0.295	102.8	8.12	2.65	0.05	0.03	0.12	0.10	0.02	0.07	1.01	0.44	230.41	3.05	0.709403	17	3.00	2.98	0.007
990125-30	0.404	134.8	8.73	2.5	0.12	0.10	0.64	0.06	0.04	0.20	1.66	0.48	317.56	4.16	0.708097	15	4.52	4.15	0.083
990125-31	0.420	103.2	8.27	2.60	0.11	0.10	0.62	0.12	0.04	0.21	1.66	0.48	313.14	4.53	0.708083	13	4.53	4.06	0.103
990125-32	0.320	106.6	8.38	2.73	0.05	0.03	0.14	0.09	0.02	0.07	1.21	0.42	244.19	3.55	0.709351	13	3.35	3.08	0.081
990126-33	0.421	99.0	8.08	2.70	0.12	0.10	0.62	0.16	0.04	0.21	1.65	0.48	318.98	4.51	0.708059	13	4.50	4.17	0.074
990126-34	0.419	104.0	8.07	2.70	0.13	0.10	0.61	0.06	0.04	0.21	1.62	0.48	317.05	4.24	0.708100	18	4.46	4.15	0.069
990127-35	0.415	91.6	7.88	2.28	0.08	0.11	0.70	0.11	0.03	0.18	1.72	0.44	300.22	4.06	0.707883	13	4.54	3.85	0.152
990127-36	0.549	107.1	8.34	3.60	0.32	0.21	0.83	0.17	0.08	0.44	2.11	0.79	439.68	3.50	0.708130	17	6.31	5.78	0.083

采样日期及 样品编号	EC (mS/cm)	DO (%)	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	TDS (mg/L)	Si ²⁺ (UM)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ	TZ ⁺ (meq/L)	TZ ⁻ (meq/L)	NICB
990127-37	0.429	105.9	8.34	3.15	0.07	0.04	0.58	0.13	0.03	0.09	1.57	0.75	366.74	2.60	0.708476	16	4.76	4.42	0.073
990131-38	0.373	95.8	8.63	3.40	0.16	0.06	0.25	0.03	0.03	0.05	1.14	0.79	308.04	1.07	0.708962	10	3.94	4.13	-0.046
990211-64	0.379	100.0	8.34	2.35	0.11	0.08	0.63	0.00	0.06	0.12	1.31	0.51	282.32	2.38	0.707885	9	3.82	3.80	0.004
990211-65	0.395	100.6	8.52	2.40	0.11	0.08	0.59	0.00	0.06	0.12	1.38	0.52	284.90	2.51	0.707871	10	3.98	3.77	0.052
沅江水系																			
清水江																			
990131-39	0.489	101.5	8.46	3.55	0.12	0.27	0.43	0.07	0.03	0.25	1.35	0.98	362.96	1.31	0.709019	12	4.94	4.80	0.028
990131-40	0.447	112.9	8.94	4.00	0.10	0.12	0.33	0.07	0.03	0.14	1.30	0.99	366.11	1.19	0.709088	10	4.74	4.87	-0.027
990201-41	0.478	92.6	8.59	4.00	0.10	0.13	0.30	0.07	0.03	0.14	1.37	1.01	367.73	1.25	0.709163	14	4.93	4.83	0.019
990201-42	0.270	82.6	7.76	2.05	0.27	0.01	0.15	0.15	0.04	0.55	0.62	0.37	197.96	0.82	0.714479	11	2.58	2.64	-0.021
990201-43	0.437	99.1	8.75	3.55	0.12	0.13	0.31	0.09	0.03	0.19	1.25	0.91	335.73	1.20	0.709460	20	4.54	4.42	0.027
990201-44	0.276	105.1	8.86	2.15	0.07	0.07	0.20	0.09	0.03	0.20	0.70	0.50	202.74	0.66	0.710214	14	2.62	2.69	-0.028
990201-45	0.411	103.8	8.77	3.18	0.13	0.14	0.31	0.12	0.03	0.20	1.15	0.86	309.23	1.08	0.709725	16	4.24	4.07	0.040
990201-46	0.046	105.0	8.07	0.30	0.03	0.00	0.04	0.13	0.01	0.16	0.09	0.04	32.58	0.28	0.713398	12	0.43	0.43	0.012
990201-47	0.386	103.4	8.82	3.25	0.12	0.11	0.28	0.08	0.03	0.18	1.04	0.79	301.72	1.09	0.709753	18	3.86	4.04	-0.047
990202-48	0.118	96.2	8.3	0.70	0.09	0.03	0.11	0.12	0.04	0.24	0.27	0.08	77.98	0.61	0.712869	15	0.99	1.04	-0.044
990202-49	0.342	103.1	8.72	2.80	0.10	0.09	0.24	0.09	0.03	0.19	0.90	0.66	260.30	1.01	0.710161	11	3.34	3.47	-0.039
990202-50	0.226	86.8	7.76	1.58	0.08	0.04	0.27	0.13	0.04	0.20	0.77	0.17	168.66	1.32	0.709915	14	2.14	2.23	-0.045
990202-51	0.303	100.4	8.68	2.43	0.09	0.07	0.23	0.09	0.03	0.20	0.82	0.57	230.13	0.89	0.710345	13	3.02	3.05	-0.010
990202-52	0.111	94.2	7.61	0.83	0.07	0.01	0.07	0.14	0.03	0.28	0.27	0.11	82.12	0.39	0.714018	12	1.08	1.05	0.024
990202-53	0.255	93.7	8.78	2.35	0.09	0.05	0.19	0.11	0.03	0.23	0.74	0.46	214.86	0.84	0.710716	14	2.66	2.87	-0.079
990202-54	0.302	114.4	8.74	2.58	0.10	0.19	0.19	0.09	0.04	0.22	0.84	0.55	244.00	0.83	0.710871	16	3.03	3.25	-0.073
990203-63	0.426	96.6	8.79	4.20	0.06	0.00	0.20	0.08	0.03	0.06	1.30	0.97	355.45	1.17	0.708711	5	4.63	4.66	-0.007
舞阳河																			
990202-55	0.378	89.3	8.45	3.70	0.08	0.07	0.13	0.06	0.04	0.13	1.04	0.84	311.09	0.90	0.711552	13	3.92	4.11	-0.047
990203-56	0.424	81.7	8.21	3.95	0.19	0.12	0.13	0.04	0.07	0.31	1.11	0.90	342.68	0.91	0.712061	15	4.39	4.51	-0.028
990203-57	0.405	110.4	8.73	4.00	0.05	0.02	0.10	0.03	0.02	0.09	0.96	0.96	321.28	0.74	0.711916	10	3.96	4.27	-0.080
990203-58	0.427	105.1	8.57	4.55	0.05	0.03	0.09	0.08	0.03	0.07	1.14	1.06	363.36	0.69	0.711735	12	4.49	4.81	-0.072
990203-59	0.387	112.9	8.84	4.25	0.04	0.02	0.09	0.07	0.03	0.07	1.07	1.00	339.78	0.85	0.711840	16	4.23	4.49	-0.059
990203-60	0.309	94.4	8.61	3.25	0.04	0.01	0.16	0.07	0.03	0.12	0.97	0.74	276.64	1.14	0.710847	12	3.56	3.63	-0.019
990203-61	0.446	119.4	8.62	5.00	0.03	0.03	0.04	0.09	0.16	0.02	1.11	1.20	391.41	0.33	0.710847	12	4.80	5.14	-0.071
990203-62	0.426	113.7	8.82	4.70	0.05	0.03	0.08	0.09	0.03	0.05	1.10	1.18	372.51	0.76	0.710434	16	4.65	4.93	-0.063

TDS: total dissolved solid

NICB = (TZ⁺ - TZ⁻)/TZ⁺

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的相对含量,其值应小于 1。同样地,水样中的 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^* / ([\text{Na}^+ + \text{K}^+]^* + [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*)$ 应该等于碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化。水样中的 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^* / [\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-]$ 的变化(图 2)反映了碳酸盐岩和硅酸盐岩风化对河水溶质化学组成的相对贡献。

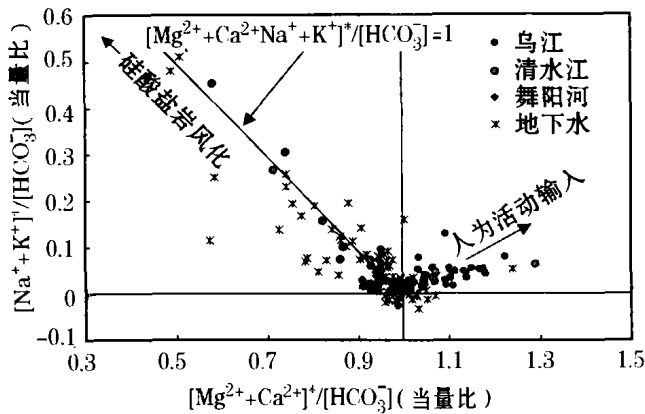


图 2 硅酸盐岩和碳酸盐岩风化的相对贡献
(地下水数据来源于文献[20])

Fig. 2 Relative contributions from silicate and carbonate weathering by carbonic acid respectively

图 2 中大多数的样品点都落在 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-] = 1$ 和 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^* / [\text{HCO}_3^-] = 0$ 比值线的附近,表明碳酸盐岩溶解是主要的。沅江水系河水和地下水的大多数样品点落在第二象限内 45° 线附近。这表明硅酸盐岩风化控制了这些河水的水化学组成, $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^*$ 几乎等于 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*$ 。而乌江水系的样品点大多数落在第一象限,表明 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*$ 和 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^*$ 均超出 HCO_3^- , 这不能归因于硅酸盐岩、碳酸盐岩或蒸发岩矿物的风化,这部分超出的阳离子可能来源于人为活动的输入。如果这种假设成立,那么这些阳离子可能以 Cl^- 或 NO_3^- 的形式存在。

3.3 大气和人为活动输入

河水的化学组成一般来源于大气输入、水/岩相互作用及人为活动的影响。人为活动的产物通过废水及大气输入进入河水。除了人为活动,大气输入包括海相及陆相成分(生物散射、植物燃烧的产物和土壤尘)^[17]。前人研究表明当河水远离海洋时,海相输入的化学组成的影响是极其微小的^[17,18]。此外我们的样品采集于冬天,乌江河水 and 沅江河水具有最小的流量和降雨,河水补给主要来源于地下水。尽管我们对流域的地下水并没有系统的研究,

但由于海洋对内陆地区的雨水影响较小,因此我们可以认为通过雨水进入河水的溶质主要来源于人为活动输入。

前人研究表明,河水中 TDS 变化与土地利用和环境污染有关^[13]。乌江河水 and 舞阳河河水 TDS 平均值分别为 328 mg/L 和 340 mg/L,远大于世界河水平均值(283 mg/L);与前两条河水相比,清水江河水不仅具有较低的 TDS 值(241 mg/L),而且低于世界河水平均值。污染样品 990110-14 具有最高的 TDS(TDS = 777 mg/L),而在清水江流域,在植被覆盖比较完好的地区采集的样品具有最低的 TDS 值。既然河水中磷酸、硝酸的形成,钾和氯离子主要来源于农业化肥、动物粪便以及城市和工业废水,因此我们可以研究这些因素相对于 TDS 的变化来了解人为活动对水化学的影响。一般地, TDS 比值随 $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-) / \text{Na}^+$ 的增加而增加,乌江水系河水中 TDS 和 $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-) / \text{HCO}_3^-$ 之间存在正相关,而在清水江河水中则存在负相关,这是由于清水江上游、下游植被覆盖、土地利用及人为活动的不同所导致的。

本文研究的河水样品,特别是乌江河水样品富 SO_4^{2-} 离子,与法国和世界河水相比, $\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$ 比值非常高^[13,19]。河水溶质 SO_4^{2-} 有以下几个来源:石膏等蒸发岩的溶解,硫化物的氧化或大气输入。鉴别河水中 SO_4^{2-} 来源及其相对贡献对了解流域的岩石/土壤风化具有极其重要的意义。流域内分布了一些白云岩,而没有出现蒸发岩。流域盆地中一些 SO_4 -型地下水的水化学^[20]表明在深部存在蒸发岩,但大多数 SO_4 -型地下水并未补给河水。前人研究^[20]表明有 90 多口泉(井)水的 SO_4^{2-} 含量高过河水。我们根据地下水的流量和水化学数据计算了泉水输入河水的 SO_4^{2-} 通量,表明地下水对河水 SO_4^{2-} 的影响是极其微小的。由图 3 可见,由于 NO_3^- 和 Cl^- 与 SO_4^{2-} 成正相关关系而与 HCO_3^- 无关,因此 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^- / \text{Na}^+$ 成正相关关系。这表明 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 和 Cl^- 有相同或相似的来源,而 NO_3^- 主要来源于人为活动,因此我们认为 SO_4^{2-} 也主要来源于人为活动。此外,河水、工业废物、煤和土壤的 S 同位素表明, SO_4^{2-} 并非主要来源于石膏溶解^[21]。综上所述,我们认为河水中 SO_4^{2-} 富集主要来自工农业活动。陈静生^[22]指出乌江河水的总硬度和总 N 1980—1990 年增加了 1 倍,总 N 的升高与氮肥的施用有关,而 SO_4^{2-} 变化主要与燃煤有关。

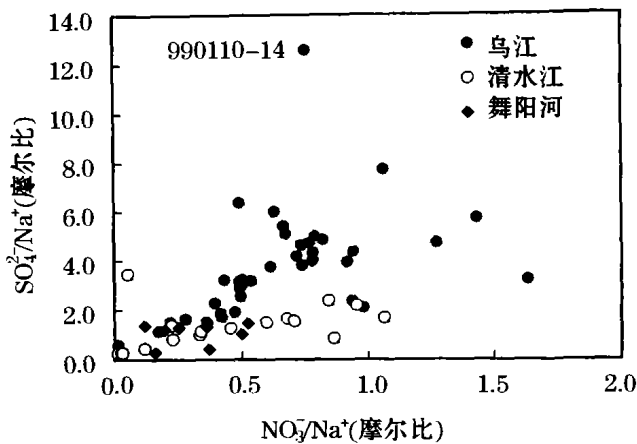


图 3 3 条河的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 之间的变化关系

Fig. 3 Plot showing positive relationships between $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ and $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ molar ratios of the three rivers

3.4 岩石风化源区物质鉴别

3.4.1 元素比值

图 4 表示了地下水和河水的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 之间的相互关系。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值变化范围为 0.04 ~ 1, 而 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值变化范围超过 5 个数量级 (0.005 ~ 16)。流经白云岩地层的地下水具有较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (通常大于 3), 同时也具有最高的 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值。从地下水的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 之间的相互关系可知, 大多数地下水的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值均落在 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 0.8$ 比值线的下方 (图 4)。这有可能是地下水与方解石、白云石自发地发生反应从而达到平衡, 因为室温条件下水与方解石、白云石平衡是 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 0.8$ [23], 而流域内地下水温度变化范围为 22 ~ 60°C [20]。

从 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 之间的相互变化关系可知, 可能有 3 个端员组分控制了地下水的化学组成。石灰岩端员具有低的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (0.03) 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (0.005), 白云岩端员具有较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (1) 和较低的 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (0.01), 蒸发岩具有最高的 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (10) 和适中的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值 (0.4)。而硅酸盐岩的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值无法确定。

河水中的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 的变化关系与地下水相似, 至少可以鉴别出石灰岩、白云岩和硅酸盐岩 3 个端员。同时图 4 中也给出了世界 61 条大河的范围, 这些大河几乎都是石灰岩和硅酸盐岩风化的混合。事实上, 世界大河的这种分布趋势在一些流经单一地层的河水体系中也经常可见。而喀斯特地区河水与世界大河明显不同, 出现了白云岩

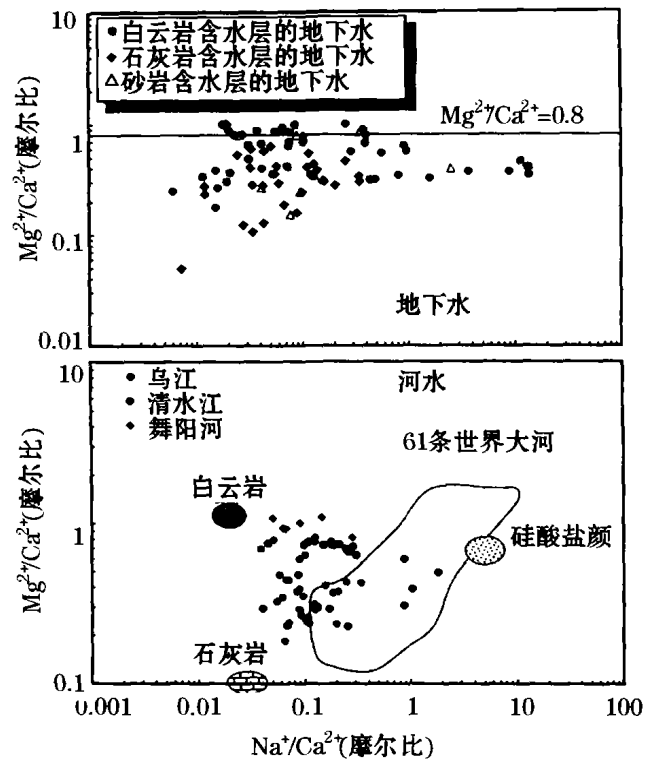


图 4 河水、地下水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 之间的变化关系 [13,20]

Fig. 4 Plot of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ versus $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ratios for the spring and river waters

端员。从下面的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 的变化关系, 我们也可以得到类似的结论。

3.4.2 Sr 同位素

前人对世界河流的研究表明流经不同岩性地层的河水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素组成也不同, 变化范围为 0.703 ~ 0.943 [5,24,25]。流经硅酸盐岩地层的河水具有较高的放射成因 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 而流经碳酸盐岩地层的河水则具有较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。这是因为硅酸盐岩含有较高的 Rb 和较低的 Sr 浓度, 而碳酸盐岩具有较低的 Rb 和较高的 Sr 浓度 [5,25-29]。因此, Sr 同位素常用来鉴别流域的端员组分及研究流域盆地的风化速率。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 图表明不同河水至少有 3 个不同的端员组分 (图 5)。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 图以及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 图与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 图非常相似。从 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 图上我们可以清楚观察到硅酸盐岩、白云岩和石灰岩 3 个端员组分。但我们无法鉴别出人为活动的 Sr 同位素组成特征。因此本文仍然使用化学计量分析来鉴别人为活动的影响。图 6 中河水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与主要阴

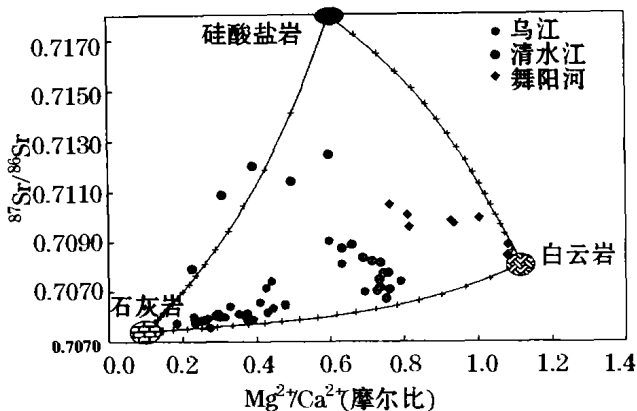


图5 河水中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr与Mg²⁺/Ca²⁺之间的变化关系

Fig. 5 Variation of Sr isotopic ratios with Mg²⁺/Ca²⁺ molar ratios of the river waters

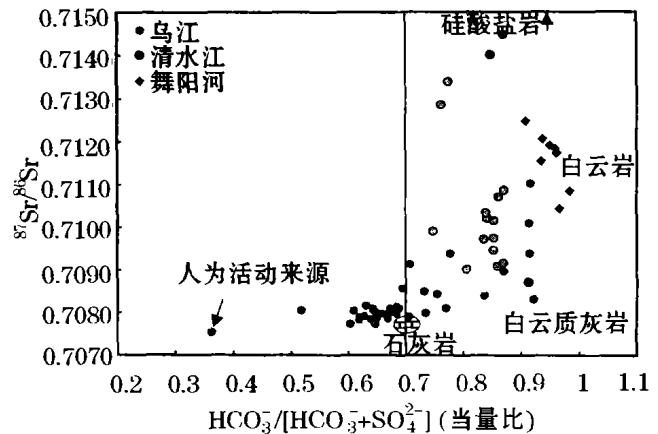


图6 河水中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr与HCO₃⁻/[HCO₃⁻+SO₄²⁻]之间的变化关系

Fig. 6 Variation of Sr isotopic ratios with HCO₃⁻/[HCO₃⁻+SO₄²⁻] molar ratios of the river waters

离子HCO₃⁻和SO₄²⁻、主要阳离子Ca²⁺和Mg²⁺的相对变化提供了硅酸盐岩、碳酸盐岩和蒸发岩风化的信息。3个端员组分石灰岩、白云岩和硅酸盐岩均具有较高比例的HCO₃⁻,占HCO₃⁻和SO₄²⁻的90%以上,河水的[HCO₃⁻]/[HCO₃⁻+SO₄²⁻]比值高于0.7而[Ca²⁺+Mg²⁺]/[HCO₃⁻]<1,这就需要额外的Na⁺、K⁺离子来平衡多余的HCO₃⁻。乌江河水表现出较低的[HCO₃⁻]/[HCO₃⁻+SO₄²⁻]和Sr同位素比值,而[Ca²⁺+Mg²⁺]/[HCO₃⁻]>1,表明需要额外的阴离子如HPO₄²⁻、Cl⁻来平衡多余的Ca²⁺和

Mg²⁺。因此我们可以认为乌江水系河水受到了人为活动的影响,而Sr同位素组成具有最低的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值。

3.4.3 端员组分特征

综元素比值和同位素组成分析可知流经贵州喀斯特地区的河水至少有3个来源。这3个端员组分的一般地球化学特征即元素比值和Sr同位素组成特征见表2。

表2 河水端员的特征摩尔比

Table 2 Characteristic molar ratios of the end-members in the river waters

	Mg/Ca	Na/Ca	Mg/Sr	Ca/Sr	Na/Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	HCO ₃ ⁻ /(HCO ₃ ⁻ +SO ₄ ²⁻)
石灰岩	~0.1	~0.02	40~50	~350	>10	~0.7075	~0.7
白云岩	~1.1	~0.02	~2000	~2000	>100	~0.711	~0.9
硅酸盐岩	0.4~0.8	~5	~200	~200	>700	>0.715	0.8~0.9

石灰岩端员控制了乌江水系河水的化学特征,具有低的Ca²⁺/Sr²⁺和Mg²⁺/Sr²⁺比值以及低的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值。乌江水系河水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值低于现代海水的平均值(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.709)。这个端员的Mg²⁺/Ca²⁺摩尔比约为0.1,而Na⁺/Ca²⁺摩尔比约为0.02,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值约为0.7075。这些端员组分特征可以由流经碳酸盐岩岩性为主的河水中得到^[7,13,30]。

乌江流域的碳酸盐岩岩石的Mg²⁺/Ca²⁺=0.01~0.4,Na⁺/Ca²⁺=0.001~0.01,Mg²⁺/Sr²⁺=10~350,Ca²⁺/Sr²⁺=350~5000,Na⁺/Sr²⁺=1~7,二叠纪、三叠纪岩石⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值约为0.7067~0.7077,石炭纪、志留纪岩石⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值约为

0.7075~0.7087^[31],与河水的化学组成并没有什么特别的不同。但与碳酸盐岩的平均值比较时,碳酸盐岩端员组成具有相似的Mg²⁺/Ca²⁺和Na⁺/Ca²⁺比值,而Mg²⁺/Ca²⁺比值约为Na⁺/Ca²⁺比值的10倍。这表明在碳酸盐岩溶解过程中Ca²⁺/Na⁺/Mg²⁺发生分馏。正如Fairchild等^[10,12]研究阿尔卑斯地区碳酸盐岩地层的洞穴滴水微量元素时所指出的那样,控制Ca²⁺/Na⁺/Mg²⁺分馏的因素极其复杂。

流经舞阳河的河水是白云岩端员组分的典型代表,具有最高的Mg²⁺/Ca²⁺,HCO₃⁻/(HCO₃⁻+SO₄²⁻),Mg²⁺/Sr²⁺和Ca²⁺/Sr²⁺比值,它的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值约为0.710。舞阳河流经的地层主要为白云岩

和白云质石灰岩。河水中溶质化学组成主要受这种端员控制,表明其主要来源于纯的碳酸盐岩在 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (= \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-)$ 体系中的溶解,其 $\text{HCO}_3^- / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-]$ 比值接近 1,毫无疑问其没有受到人为活动的影响。因此,河水的化学组成代表了流经白云岩地层的水的化学组成。

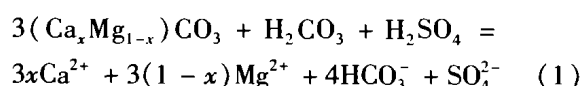
清水江南面的几条小支流的化学组成代表了硅酸盐岩端员组分,其具有最高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 比值及适中的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值。这些河水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 离子含量较低,与其地层受碎屑岩控制以及具有很好的植被覆盖和人为活动影响较小相吻合。河水中最高的 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比约为 2,而白云岩含水层中 Cl-型地下水中 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比约为 15,因此我们选择 5 作为硅酸盐岩端员的 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比。

在清水江中还有可能存在另一个端员,即白云质石灰岩端员组分。这个端员具有的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于石灰岩和白云岩端员之间,阴离子以 HCO_3^- 为主, $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值适中。因此我们可以定义元素比值和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于石灰岩和白云岩端员之间的样品来源于白云质石灰岩端员。

我们对人为活动的来源及其特征的了解仍有困难,但我们知道受到污染的水样(9901-14)的化学组成具有特别高的 SO_4^{2-} 和 Na^+ 浓度,最低的 Sr 同位素组成。乌江河水中部分样品 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-]$ 当量比大于 1 表明其或多或少受到了人为活动的影响,但大多数样品 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比在 0.15~0.5 之间, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度很高, $\text{HCO}_3^- / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 摩尔比小于 0.7。

3.5 乌江河水的碳酸盐岩溶解和风化速率估算

乌江水系大多数河水样品的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-]$ 当量比大于 1,这表明存在额外的阴离子来平衡超出 HCO_3^- 的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 离子,而硅酸盐岩的风化对河水溶质的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 离子没有贡献。因此我们将利用化学计量方法来证明碳酸和硫酸对碳酸盐岩溶解的重要性。假设硫酸和碳酸同时溶解碳酸盐岩矿物,那么碳酸盐岩的溶解可以用如下方程表示:



从这个反应方程可知,溶解 3 mol $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})\text{CO}_3$ 需要 1 mol 的 SO_4^{2-} 和 1 mol 的 HCO_3^- ,而且 $[\text{SO}_4^{2-}] /$

$[\text{HCO}_3^-]$ 当量比为 0.5。乌江河水的 $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$ 平均当量比为 0.47,几乎与理论值相等。这表明硫酸在流域的化学风化作用中具有重要作用。

此外,流域盆地中碳酸盐岩风化的化学组成可以通过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的变化来估算。本文仅考虑碳酸盐岩的溶解(仅仅碳酸的作用)对河水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的贡献。河水的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*$ 平均值为 2.7, $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值为 0.34。假定硫酸和碳酸溶解方解石和白云石时,是同时进行的,那么河水中的 SO_4^{2-} 离子要被 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子平衡,我们得到乌江河水碳酸溶解的碳酸盐岩的平均化学分子式 $(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{CO}_3$ 。根据化学计量平衡我们可以进一步得到乌江河水碳酸风化的碳酸盐岩的化学组成: $2[\text{Ca}^{2+}] + 0.7[\text{Mg}^{2+}] + 2.7[\text{HCO}_3^-]$ 。根据碳酸溶解碳酸盐岩的反应方程可知,溶解碳酸盐岩的 HCO_3^- 一半来源于碳酸盐岩的溶解,而另一半来源于大气。因此碳酸盐岩风化的 TDS 如下:

$$\text{TDS}_{\text{car}} = 2.0[\text{Ca}] + 0.7[\text{Mg}] + 0.5 \times 2.7 \times [\text{HCO}_3^-] \quad (2)$$

由此计算出碳酸溶解的碳酸盐岩的 $\text{TDS}_{\text{car}} = 131 \text{ mg/L}$,根据乌江水系平均流量 $376 \times 10^5 \text{ m}^3$ 计算的风化速率为 $49 \times 10^5 \text{ t/a}$,即 $73.3 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$,消耗的 CO_2 为 $510 \times 10^3 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$,远高于法国塞纳河流域碳酸盐岩风化消耗的 CO_2 ($400 \times 10^3 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$)^[19]。

3.6 化学通量及侵蚀速率估算

根据河水的同位素及元素比值之间的关系,河水的化学组成主要来源于石灰岩、白云岩和硅酸盐岩的风化的混合(图 5)。对乌江河水样品而言,以石灰岩风化为,石灰岩和白云岩端员的风化占了阳离子组成的 90% 以上。舞阳河河水以白云岩风化为,清水江河水流经了硅酸盐岩地层,因此有几个样品表现出硅酸盐岩风化的特征。我们采用 Galy 等^[32]的方法来估算不同风化端员对河水溶质的贡献。尽管白云岩的风化是控制舞阳河河水中溶质的重要来源,我们仍然把白云岩和石灰岩归为一类来考虑,即碳酸盐岩风化,这样计算更为简单。河水中元素 X 的通量方程可以表示如下:

$$[\text{X}]_{\text{河水}} = [\text{X}]_{\text{白云岩}} + [\text{X}]_{\text{石灰岩}} + [\text{X}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{X}]_{\text{硫化物}} + [\text{X}]_{\text{大气输入}} + [\text{X}]_{\text{循环}} \quad (3)$$

SO_4^{2-} 离子可能来源于硫化物氧化和大气(人为活动) SO_2 。区分这 2 种来源的 SO_4^{2-} 是极其困难

的,因为我们并不清楚人为活动对河水溶质的贡献。 Cl^- 、 NO_3^- 以及部分 SO_4^{2-} 很有可能来源于人为活动,而人为活动产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 离子对河水溶质的贡献很小,我们可以忽略这些阳离子对河水的贡献。 Cl 是保守元素,基本上没有分馏,因此我们可以假设 Cl 来源于大气,估计 $[\text{Cl}]_{\text{循环}}$ 约为 0.027 mmol/L (据 HCO_3^- -型地下水数据^[20]),如此低的 Cl 浓度表明其未受人为活动影响。我们认为超出大气来源的 Cl (0.027 mmol/L)来源于人为活动。基于这些假设,我们可以简化上述方程:

$$[\text{Cl}]_{\text{循环}} = 0.027 \text{ mmol/L} \quad (4)$$

$$[\text{Cl}]_{\text{河水}} = [\text{Cl}]_{\text{循环}} + [\text{Cl}]_{\text{人为活动}} \quad (5)$$

$$[\text{Na}]_{\text{河水}} = [\text{Cl}]_{\text{循环}} + [\text{Cl}]_{\text{人为活动}} + [\text{Na}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (6)$$

$$[\text{SO}_4]_{\text{河水}} = [\text{SO}_4]_{\text{硫化物}} + [\text{SO}_4]_{\text{大气}} \quad (7)$$

$$[\text{K}]_{\text{河水}} = [\text{K}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (8)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{河水}} = [\text{Ca}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Ca}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (9)$$

$$[\text{Mg}]_{\text{河水}} = [\text{Mg}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Mg}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (10)$$

从河水的 Ca 和 Mg 含量估计碳酸盐岩和硅酸盐岩风化对河水的贡献是极其困难的。从 Sr 同位素比值与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 的关系中,我们根据Galy等^[32]数据可以估计硅酸盐岩端员物质风化的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 比值约为 0.2 ,该值也接近于Gaillardet等^[13]得到的全球范围硅酸盐岩的平均值。相对于 Na^+ (受人为活动影响)离子而言, K^+ 离子很可能来源于硅酸盐岩风化。正如Galy等^[32]所指出的,我们很难估计来源于硅酸盐岩风化的 $[\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+]_{\text{硅酸盐岩}}$ 比值。但从 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 K^+/Na^+ 比值的改变,我们可以判断出 $[\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+]_{\text{硅酸盐岩}}$ 比值约为 2 。此外清水江河水的 Sr 同位素和 $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ 比值关系表明其不受人为活动影响,溶质更多来源于硅酸盐岩风化,而硅酸盐岩风化的 $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ 比值应在 $0.1 \sim 1$ 之间,这也与Galy等^[32]估计的值相吻合。因为河水主要流经碳酸盐岩地层,所以估计硅酸盐岩风化的 $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ 比值是极其困难的。我们采用Galy等^[32]提出的硅酸盐岩风化的 $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+ = 0.5$ 来估算不同岩石风化对河水的相对贡献,我们用硅酸盐溶解的溶解态阳离子来代表硅酸盐和碳酸盐岩溶解的总和,阳离子电荷当量平衡为:

$$X_{\text{硅酸盐岩}} = (1.4 \times [\text{Na}]_{\text{硅酸盐}} + 2 \times [\text{K}]_{\text{硅酸盐}}) / ([\text{Na}]_{\text{河水}} + [\text{K}]_{\text{河水}} + 2 \times [\text{Ca}]_{\text{河水}} + 2 \times [\text{Mg}]_{\text{河水}}) \quad (11)$$

计算出硅酸盐岩与碳酸盐岩溶解的阳离子比例,我们可以进一步计算石灰岩和白云岩溶解的阳离子比值,既然大多数河水来源于硅酸盐岩的溶质

比例很小,而在乌江河水中又清楚表现出石灰岩和白云岩端员成分的混合。因此我们可以假设石灰岩和白云岩风化的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值如下:

$$X_{\text{硅酸盐岩}} + X_{\text{白云岩}} + X_{\text{石灰岩}} = 1 \quad (12)$$

$$[\text{Mg}/\text{Ca}]_{\text{白云岩}} = 1.1 \quad (13)$$

$$[\text{Mg}/\text{Ca}]_{\text{石灰岩}} = 0.1 \quad (14)$$

乌江流域 $X_{\text{硅酸盐岩}}$ 变化为 $0.02 \sim 0.12$,平均值为 0.04 ;而 $X_{\text{白云岩}}$ 变化为 $0.18 \sim 0.81$,平均值分别为 0.31 ; $X_{\text{石灰岩}}$ 变化为 $0.18 \sim 0.85$,平均值为 0.65 。舞阳河流域的岩性主要为白云岩,其 $X_{\text{硅酸盐岩}}$ 值较低,平均值为 0.04 ($0.01 \sim 0.07$), $X_{\text{白云岩}}$ 和 $X_{\text{石灰岩}}$ 平均值分别为 0.90 ($0.76 \sim 1.00$)和 0.06 ($0.00 \sim 0.15$)。与这两个流域盆地不同的是清水江流域具有特别高的 $X_{\text{硅酸盐岩}}$ 平均值 0.156 ($0.03 \sim 0.50$), $X_{\text{白云岩}}$ 和 $X_{\text{石灰岩}}$ 平均值分别为 0.54 ($0.16 \sim 0.77$)和 0.31 ($0.20 \sim 0.72$)。3条河流的 $X_{\text{硅酸盐岩}}$ 、 $X_{\text{白云岩}}$ 和 $X_{\text{石灰岩}}$ 值明显不同,其元素比值及锶同位素比值变化与流经的地层岩性有关。

利用河水的化学通量 $X_{\text{硅酸盐岩}}$ 和 $X_{\text{碳酸盐岩}}$,我们可以估算流域盆地碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学侵蚀速率。使用硫酸和碳酸溶解的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 离子浓度来计算碳酸盐岩风化速率($TDS_{\text{碳酸盐岩}}$)。根据方程(1),假定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 离子没有受人为活动的影响,那么如果硫酸和碳酸同时参加了反应,我们可以得到如下方程:

$$TDS_{\text{碳酸盐岩}} = [\text{Ca}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Mg}]_{\text{碳酸盐岩}} + 3/4 [\text{HCO}_3^-] \quad (15)$$

而仅有碳酸参加反应,我们得到如下方程:

$$TDS_{\text{碳酸盐岩}} = [\text{Ca}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Mg}]_{\text{碳酸盐岩}} + 1/2 [\text{HCO}_3^-] \quad (16)$$

根据硅酸盐岩端员风化的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比值(见3.6)可以计算 $[\text{Ca}]_{\text{碳酸盐岩}}$ 和 $[\text{Mg}]_{\text{碳酸盐岩}}$ 的值。根据方程(1),硫酸和碳酸溶解碳酸盐岩,有 $1/4$ 的 HCO_3^- 来源于大气,而碳酸溶解碳酸盐岩,则有 $1/2$ 的 HCO_3^- 来源于大气。在计算方程(16)时,我们假设河水中 Ca^{2+} (减去石膏溶解的 Ca^{2+})与 SO_4^{2-} 离子相平衡,根据方程(11)得到如下方程:

$$TDS_{\text{硅酸盐岩}} = [\text{Na}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{K}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{Ca}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{Mg}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{SiO}_2]_{\text{硅酸盐岩}} = 1.4 \times [\text{Na}]_{\text{硅酸盐岩}} + 2 \times [\text{K}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{SiO}_2]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (17)$$

由于精确测量大气输入的 SO_2 和硫化物氧化产生的 SO_4^{2-} 非常困难,而流域中硅酸盐岩的风化与碳酸盐岩相比是微不足道的,因此我们在估算硅酸

盐岩风化消耗的 CO_2 时,仅考虑碳酸溶解的硅酸盐岩。在计算中,假设硅酸盐岩的阳离子是平衡的,我们得到如下方程

$$\text{CO}_2_{\text{硅酸盐岩}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{硅酸盐岩}} = [\text{Na}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{K}]_{\text{硅酸盐岩}} + 2[\text{Ca}]_{\text{硅酸盐岩}} + 2[\text{Mg}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (18)$$

根据方程(11),上面的方程可以简化为如下方程:

$$\text{CO}_2_{\text{硅酸盐岩}} = 1.4 \times [\text{Na}]_{\text{硅酸盐岩}} + 2 \times [\text{K}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (19)$$

计算结果列于表 3 中。由表 3 可知,硫酸加强了碳酸盐岩的风化而减少了 CO_2 消耗速率。从某种程度上说,硫酸的存在加速了乌江流域的岩石风化,

这更进一步证明硫酸对岩石风化的重要性。舞阳河流域表现出最高的碳酸盐岩风化速率,乌江流域次之,而清水江流域表现出最低的碳酸盐岩风化速率。而硅酸盐岩风化速率则与此相反。根据乌江河水化学通量估计的碳酸盐岩风化速率与碳酸盐岩溶解的化学计量分析相一致。不同流域碳酸盐岩和硅酸盐岩风化速率不同可以归因于岩性、植被的变化。与世界大河相比,流经喀斯特地层的河水表现出最高的碳酸盐岩化学风化速率。这很有可能是由于土地利用导致的喀斯特化以及硫酸的出现加速了岩石风化。

表 3 3 条河的化学风化和 CO_2 消耗速率

Table 3 Chemical weathering and CO_2 consumption rate for the three rivers

河流	年平均 流量 ($10^8 \text{m}^3/\text{a}$)	枯水期平 均流量 ($10^8 \text{m}^3/\text{a}$)	面积 (km^2)	碳酸风化的硅酸盐岩		碳酸和硫酸风化的碳酸盐岩		碳酸风化的碳酸盐岩				
				CO_2	CO_2	CO_2	CO_2					
				$\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ mm/ka $10^3 \text{mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$	$\text{t}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ mm/ka $10^3 \text{mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$	$\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ mm/ka $10^3 \text{mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$	$\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ mm/ka $10^3 \text{mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$					
乌江	376	327	66 849	6.0	2.4	98	97	49	581	65	33	682
舞阳河	35.7	31	6 480	4.7	1.9	107	114	57	677	84	42	879
清水江	111	97	17 086	7.1	2.8	135	86	43	512	61	30	633

计算侵蚀速率是使用的硅酸盐岩和碳酸盐岩的平均密度为 2.7 和 2.0。枯水期的流量按河流年平均流量的 87% 计算

4 结 论

河水溶质的总阳离子浓度 (TZ^+) 变化范围为 2.1 ~ 6.3 meq/L, 大多数样品的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度占了阳离子组成的 80% 以上。清水江的几个河水样品具有特别高的 K^+ 、 Na^+ 浓度。 HCO_3^- 是河水中最主要的阴离子, 占了阴离子组成的 90% ~ 97%。河水化学计量平衡表明 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 相平衡, 碳酸和硫酸同时溶解碳酸盐岩, 而清水江与其他两条河不同, 需要额外的 K^+ 、 Na^+ 离子来平衡 $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 。

乌江水系河水富 SO_4^{2-} 离子, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比值非常高, 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 成正相关关系。高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 比值的河水具有较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子很可能来源于人为活动, 由于流域盆地存在很多硫化物矿物、煤以及未暴露地表的蒸发岩地层, SO_4^{2-} 离子的另一个可能来源是硫化物的氧化。

河水样品的 Sr 同位素组成均落在显生宙海水的变化范围内, 其组成变化主要来源于碳酸盐岩和硅酸盐岩风化端员的混合。元素比值和 Sr 同位素组成表明河水溶质主要来源于 3 个端员: 石灰岩端员、白云岩端员和硅酸盐岩端员的混合, 混合比例主要是由流域盆地的地层岩性决定的。在这 3 个端员

中, 白云岩端员具有最高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{HCO}_3^-/(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 比值和较高的 Sr 同位素比值。

通过化学计量平衡和化学通量估算出的流域风化速率主要来源于碳酸盐岩风化, 而硫酸的出现加速了碳酸盐岩的风化, 减少了 CO_2 的消耗速率。岩性、植被覆盖以及人为活动都与流域盆地碳酸盐岩化学风化速率有关。与世界其他河流盆地相比, 喀斯特地区的流域盆地具有最高的岩石风化速率, 这可能是由于土地利用导致该流域喀斯特化, 以及硫酸的出现加剧了岩石风化。

致谢: 采样过程中得到了中国科学院地球化学研究所王中良、张辉同志的帮助, 在此表示感谢。

参考文献 (References):

- [1] Gibbs R J. Water chemistry of the Amazon River[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36: 1 061-1 066.
- [2] Chen Jun, Yang Jiedong, Li Chunlei. The continental weathering and the global climatic change[J]. *Advances in Earth Science*, 2001, 16(3): 399-405. [陈骏, 杨杰东, 李春雷. 大陆风化与全球气候变化[J]. 地球科学进展, 2001, 16(3): 399-405.]
- [3] Hu M, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. *Nature*, 1982, 298: 550-553.
- [4] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon; 2. Influence of geology and weathering environment on the dissolved

- load[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88: 9 671-9 688.
- [5] Goldstein S J, Jacobsen S B. The Nd and Sr isotopic systematics of river water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater[J]. *Chemical Geology*, 1987, 48: 245-272.
- [6] Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R. The Rare Earth Elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 971-997.
- [7] Zhang J, Takahashi K, Wushiki H, et al. Water geochemistry of the rivers around the Taklimakan Desert (NW China): Crustal weathering and evaporation processes in arid land[J]. *Chemical Geology*, 1995, 119: 225-237.
- [8] Huh Y, Tsoi M Y, Zaitsev A, et al. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1 657-1 676.
- [9] Palmer M R, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 2 099-2 111.
- [10] Fairchild I J, Bradby L, Sharp M, et al. Hydrogeochemistry of carbonate terrains in Alpine glacial settings[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 1994, 19: 33-54.
- [11] Fairchild J, Killawee J A, Hubbard B, et al. Interactions of calcareous suspended sediment with glacial meltwater: A field test of dissolution behaviour[J]. *Chemical Geology*, 1999, 155: 243-263.
- [12] Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F, et al. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records[J]. *Chemical Geology*, 2000, 166: 255-269.
- [13] 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: 3-30.
- [14] Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39: 1 053-1 058.
- [15] Zhang Licheng, She Zhongsheng, Zhang Shen, et al. Research on Chemical Elements in Aqueous Environment[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1996. 119. [张立城, 余中盛, 章申, 等. 水环境化学元素研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 119.]
- [16] Meybeck M. Pathways of major elements from land to ocean through rivers[A]. In: Martin J M, Burton J D, Eisma D, eds. River Inputs to Ocean Systems[C]. New York: United Nations Press, 1981. 18-30.
- [17] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon: 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1981, 86: 9 844-9 858.
- [18] Négrel P, Allègre C J, Dupré B, et al. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin Case[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 120: 59-76.
- [19] Roy S, Gaillardet J, Allègre C J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 1 277-1 292.
- [20] Han Zhijun, Jin Zhansheng. Hydrology of Guizhou Province, China[M]. Beijing: Seismology Press, 1996. [韩至钧, 金占省, 主编. 贵州省水文地质志[M]. 北京: 地震出版社, 1996.]
- [21] Hong Yetang, Zhang Hongbin, Zhu Yongxuan, et al. Sulfur isotopic compositions of precipitations in China[J]. *Progress in Natural Science*, 1994, 4(6): 741-745. [洪业汤, 张鸿斌, 朱泳煊, 等. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. 自然科学进展, 1994, 4(6): 741-745.]
- [22] Chen Jingsheng. Tendency of ion content variation and its analysis in the main course and branches of the Yangtze River in Sichuan and Guizhou Provinces[J]. *China Environmental Science*, 1998, 18(2): 131-135. [陈静生. 川贵地区长江干支流河水主要离子含量变化趋势及分析[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 131-135.]
- [23] Appelo C A J, Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution[M]. The Netherlands: Balkema Rotterdam A A, 1993.
- [24] Brass G M. The variation of the marine ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio during Phanerozoic time: Interpretation using a flux model[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40: 721-730.
- [25] Wadleigh M A, Veizer J, Brooks C. Weathering rates and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios: An isotopic approach[J]. *Journal of Hydrology*, 1985, 109: 65-78.
- [26] Palmer M R, Edmond J M. The strontium isotope budget of the modern ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 92: 11-26.
- [27] Aberg G, Jacks G, Hamilton P J. Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Fluxes and global implication[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 1 727-1 736.
- [28] Blum J D, Erel R. A silicate weathering mechanism linking increases in marine ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr with global glaciation[J]. *Nature*, 1995, 373: 415-418.
- [29] Krishnaswami S, Trivedi J R, Sarin M M. Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering in the Himalaya, fluxes to the Bay of Bengal and contributions to the evolution of ocean ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 109: 243-253.
- [30] Petelet E, Muck J M, Othman D B. Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: The Hérault, south France 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major and trace elements[J]. *Chemical Geology*, 1998, 150: 63-83.
- [31] Huang Sijing. Carbonic and strontium isotopes of late Paleozoic marine carbonate of the Yangtze Platform[J]. *Acta Geologica Sinica*, 1997, 71(1): 45-53. [黄思静. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究[J]. 地质学报, 1997, 71(1): 45-53.]

[32] Galy A, France-Lanord C. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget[J]. *Chemical*

Geology, 1999, 159: 31-60.

HYDROGEOCHEMISTRY OF RIVERS IN GUIZHOU PROVINCE, CHINA: CONSTRAINTS ON CRUSTAL WEATHERING IN KARST TERRAIN

HAN Gui-lin, LIU Cong-qiang

(*The State Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guizhou 550002, China*)

Abstract: Major ions and Sr^{2+} concentrations and Sr isotopic compositions of two major river systems were measured in Guizhou karst region. The chemical composition of these rivers in the karst region represents that of river water from the typical carbonate areas. Its hydrogeochemical characteristics are different from those of global major rivers: The river and its tributaries have high total dissolved solid concentrations, with Ca^{2+} and HCO_3^- being dominant, Mg^{2+} and SO_4^{2-} coming next. Both $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ and $\text{Cl}^- + \text{Si}$ account for 5% ~ 10% of the cations and anions, respectively. These rivers have high total concentration (TZ^+) ranging from 2.0 to 5.5 meq/L, which are significantly higher than those of the global river average ($\text{TZ}^+ = 0.725 \text{ meq/L}$).

The chemical and isotopic compositions of these rivers are largely under control by the geological signatures of their drainage areas. The Wujiang River system draining carbonate strata show high Sr^{2+} concentrations (1.07 ~ 9.70) and lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of 0.7077 ~ 0.7110, as compared with the Yuanjiang River system ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7090 \sim 0.7145$, $\text{Sr}^{2+} = 0.39 \sim 1.32$) draining detrital strata. The end-member identification by the intercorrelations between chemical and isotopic ratios shows three main sources, which are derived from weathering of limestone, dolomite and silicates. The Wujiang River system has characterized by low Na/Ca, Mg/Ca mole ratios (0.05 ~ 0.34 and 0.18 ~ 0.79, respectively), showing a strong influence of limestone, about 96% of solutes derived from the weathering of carbonate. On the other hand, the Yuanjiang river system show high Na/Ca mole ratio from 0.06 ~ 1.80, Mg/Ca from 0.23 ~ 1.30, suggestive of a strong influence of limestone and dolomite weathering, about 90% of solutes derived from the weathering of dolomite in the Wuyanghe river system and about 54% of solutes derived from the weathering of limestone in the Qingshuijiang river system.

Key words: Carbonate; Chemical weathering; Water chemistry; River water; Karst; Guizhou; China.