

硫酸参与喀斯特流域(北盘江)风化过程的 碳同位素证据

李思亮¹, 韩贵琳¹, 张鸿翔², 刘丛强¹, Jérôme Gaillardet³, Calmels Damien³

(1. 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; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; 3. Laboratoire de Geochimie et Cosmochimie, URA CNRS 1758, Institute de Physique du Globe, Université de Paris 7, 75252 Paris, Cedex 05, France)

摘要: 在碳酸盐岩地区, 流域侵蚀过程中硫酸是否参与, 对于我们正确理解流域化学风化速率, 以及流域侵蚀对大气 CO₂ 的消耗和全球碳循环等都有重要的意义。本工作在前期工作(乌江)的基础上, 对贵州喀斯特地区的河流(北盘江)和支流的水化学特征以及水体溶解无机碳同位素组成进行了初步研究, 研究结果证实硫酸参与了该喀斯特流域岩石/土壤化学风化过程。

关键词: $\delta^{13}\text{C}$; 硫酸; Karst 流域; 风化

中图分类号: X142 **文献标识码:** A

碳酸盐岩风化作用的产物在很大程度上控制了地表水系的化学组成, 对碳酸盐岩地区小流域盆地河流的水文地球化学特征组成变化的研究, 有助于我们了解碳酸盐岩地区的化学风化作用与水文地球化学特征的关系和控制河水化学组成变化的多种因素^[1-6]。从化学计量上看, 硫酸已成为多个流域水体化学的重要组成部分, 这可能表明硫酸参与了流域的化学侵蚀。但是化学风化过程及人为活动输入, 以及大气输入的叠加效应, 使得这一判断还需要多方面的研究进一步佐证。同时, 在碳酸盐岩地区, 流域侵蚀过程中硫酸是否参与, 对于我们正确理解流域化学风化速率, 以及流域侵蚀对大气 CO₂ 的消耗和全球碳循环等都有重要的意义。本工作在

前期工作(乌江)的基础上, 对贵州喀斯特地区的河流(北盘江流域)的水化学特征以及水体溶解无机碳同位素组成进行了初步研究, 研究结果证实硫酸参与了该喀斯特小流域岩石/土壤化学风化过程。

1 流域概况

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, 也是我国碳酸盐岩分布面积最大、岩溶最发育的省区。贵州碳酸盐岩出露面积 13 万 km², 占全省总面积的 73.6%。

北盘江流域位于珠江上游, 发源于云南省沾益县。流经云南宣威县, 贵州省威宁县, 六盘水市等 17 个县市, 主要流经贵州省。流域中上游碳酸盐岩分布广泛, 在中上游区域二叠系、三叠系碳酸盐岩、含煤岩组分布广泛, 下游部分区域分布碎屑岩。北盘江由西北流向东南, 气候垂直变化大, 在贵州省境内长 327 km, 河谷切割较深, 地势西北高东南低, 落水洞与岩溶发育, 地面保水能力较差, 地形起伏

收稿日期: 2005-12-26; 修回日期: 2006-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(40372108); 中法研究先进计划(PRAT04-03); 中国科学院重要方向重大项目(KZCX3-SW-140, KZCX2-105)

第一作者简介: 李思亮(1978—), 男, 博士, 副研究员, 从事同位素地球化学和微生物地球化学研究。

大, 水土流失严重^[7]。

2 采样和分析

2005年7月主要在贵州省北盘江流域采集河水及泉水, 另在贵州省其它喀斯特小支流水系采集了少许河水和泉水样, 河水及泉水采样点都主要位于碳酸盐岩地区(图1)。用便携式仪器现场测定 pH、水温(T)、电导(EC), 用 HCl 滴定法分析水样碱度(ALK)。过滤部分水样分装, 在用于测定阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺)的水样中加入超纯 HCl 酸化至 pH<2, 测定阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻和 NO₃⁻) 的样品不作处理, 皆密封保存, 在中国科学院地球化学研究所分别用 ICP-OES 和 IC (Dionex ICS-90) 测定。并与巴黎第七大学地球物理研究所地球化学与天体化学实验室(阴阳离子皆用离子色谱测定, Dionex DX-120)测定结果相互较验。

在部分水样中加入 HgCl₂ 毒化抑制微生物活动, 不留气泡, 用封口胶(Parafilm 膜)密封后盖紧, 在实验室用针头式过滤器滤水样于玻璃瓶中, 用来测定 DIC 和碳同位素。按照 Atekwana 的方法^[8], 在实验室测定 DIC 和 δ¹³C。具体步骤是, 将水样注入已抽好真空放有浓磷酸和小磁棒的玻璃瓶中, 水浴 50 °C 加热, 在本实验室建立的高真空线萃取, 通过冷阱分离, 收集纯的 CO₂ 气体, 再用 MAT-252 质谱仪测定 δ¹³C 值。测定值相对于国际标准 PDB, δ¹³C 分析误差小于 0.1‰。

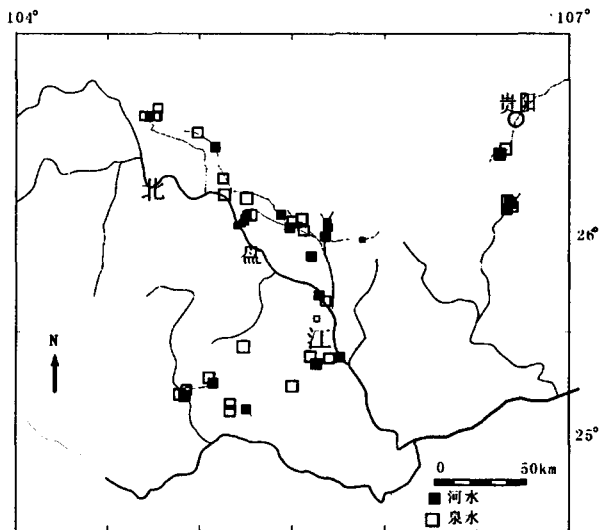


图1 研究区位置及采样点分布

Fig.1. Map showing the location of study site and sampling sites.

3 结果与讨论

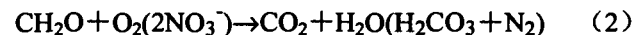
3.1 主要水化学组成

阴离子组成以 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 为主, 大多数水样 (HCO₃⁻+SO₄²⁻) 都超过阴离子总质量的 90%; 同时绝大多数水样中 (Ca²⁺+Mg²⁺) 占阳离子的 90%, 与乌江主要水化学组成类似, 表明水化学主要特征由岩性控制为主。由图 2 可知主要阴阳离子有较好的电荷平衡, 结果同很多研究类似^[2, 6], 但是由于硫酸盐矿物溶解也可能带来相似的结果, 故由此也难以确定硫酸参与风化过程。

3.2 CO₂ 和硫酸共同参与了碳酸盐风化过程

碳酸盐岩地区水体无机碳的来源除空气中的 CO₂ 被水体吸收外, 主要是土壤中的大量有机质成份腐烂分解及植物根系所产生的 CO₂ 进入水体, 大量的 CO₂ 与水作用形成了碳酸(H₂CO₃)。碳酸与碳酸盐矿物相互作用, 进一步形成碳酸氢根离子。植物根系分泌的有机酸也能溶蚀基岩产生 CO₂, 同时研究区是我国典型的酸雨区, 降水 pH 值低, 含较高的硫酸根^[2, 9-10], 贵州煤矿含有较多的硫化物, 硫化物矿物经不同阶段氧化过程生成硫酸, 这也会促进碳酸盐岩的溶解而增加无机碳。河水中 2SO₄²⁻/HCO₃⁻ 约为 0.4, 泉水中约为 0.25, 与乌江类似。结合研究区的水文地质背景, 地下水中无机碳的来源可由下面几个方程表示^[2-6],

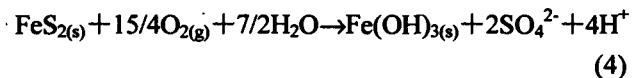
a. 有机质的氧化:



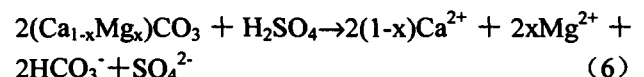
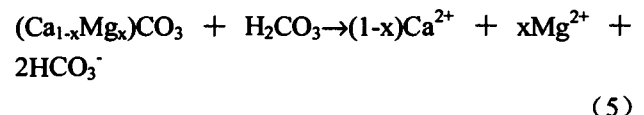
b. CO₂ 的溶解:



c. 硫化物氧化:



d. 碳酸盐岩的溶解:



同时 1 mol 硫酸完全参与风化将生成 2 mol 的 HCO₃⁻, 如(6)式所示, 生成的 HCO₃⁻ 主要来源于碳酸盐岩。

3.3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与硫酸风化过程间的联系

由于不同碳库的 $\delta^{13}\text{C}$ 差别较大, 所以碳同位素能很好地示踪水体中碳的来源和演化。大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为-8‰, 经计算水样中 $p(\text{CO}_2)$ 在 $10^{-3.8} \sim 10^{-1.4}$ atm 范围内, 仅两个水样略低于大气 CO_2 的分压, 其余均大于大气中 CO_2 的分压, 由于雨水 pH 低, 溶解 CO_2 几乎没有, 可以不考虑大气的影响。研究区植被主要是 C3 植物, 植物根呼吸生成的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和土壤有机质氧化分解生成的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本一致, 大致在-23‰左右, 研究区沉积的碳酸盐岩皆为海相碳酸盐岩, 一般认为其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 0‰。由生物呼吸生成 CO_2 参与风化过程生成的 HCO_3^- 主要来源于两端元, 而由硫酸风化生成的 HCO_3^- 则主要继承碳酸盐岩的碳同位素组成。而研究区无明显的深部地质活动^[7], 据此认为地球深部 CO_2 影响较小。研究区河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 取值在 (-11.1‰, -2.4‰) 范围内, 平均值为-8.3‰; 泉水 $\delta^{13}\text{C}$ 取值在 (-13.1‰, -5.2‰) 范围内, 平均值为-10.5‰。泉水溶解无机碳略富集 ^{13}C , 表明较深部土壤生物呼吸生成 CO_2 对泉水溶解无机碳贡献较大。

由图 3 可知, $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 成明显的正相关联系 ($r_{\text{河水}}=0.8$, $r_{\text{泉水}}=0.6$), 表明水体中 HCO_3^- 的碳同位素组成特征明显受到硫酸参与碳酸盐岩风化程度的影响, 这与 Taroko 地区研究结果

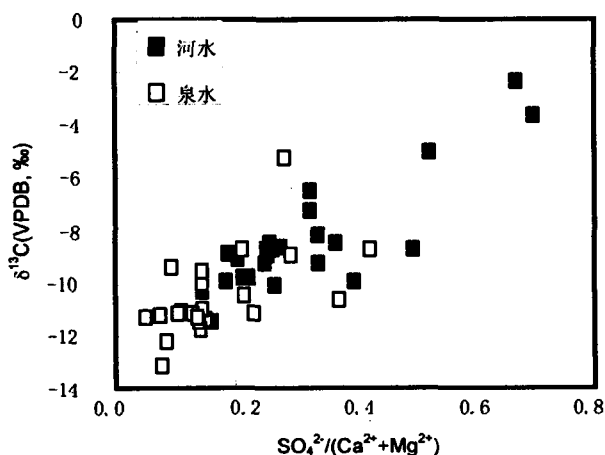


图 3 碳同位素与 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 间的联系

Fig.3. Relationship between $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ and $\delta^{13}\text{C}$.

类似^[6]。当然由以上相关联系难以判断硫酸来源, 硫酸可能由硫化矿物氧化所致, 也可能由酸沉降带来, 要确定硫酸来源还需要硫同位素方面的研究。

4 结论

喀斯特小流域河水的化学组成变化及其控制因素的研究, 有助于我们了解喀斯特地区河流水文地球化学、岩石/土壤化学风化作用、水溶液化学以及区域地质特征以及水土流失状况。北盘江流域河水水化学组成以 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 为主, 反映了岩性控制小流域化学风化的基本特征。 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 成明显的正相关联系, 表明水体中 HCO_3^- 的碳同位素组成特征明显受到硫酸参与碳酸盐岩风化程度的影响, 表明硫酸参与了碳酸盐岩的风化过程。当然对于硫酸对碳酸盐岩风化过程的整体影响, 以及对于全球碳循环过程的影响还有待进一步的深入研究。

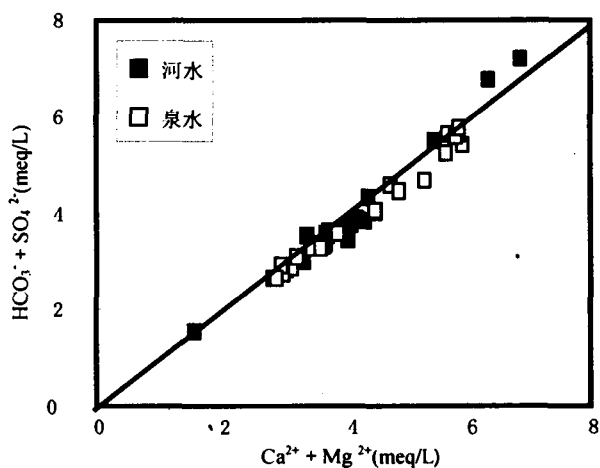


图 2 水化学主要阴阳离子当量平衡示意图

Fig.2. Relationship between the major cations ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and the major anions ($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$).

参 考 文 献

- [1] Aucour A M, Sheppard S M F, Guyomar O, et al. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system [J]. *Chemical Geology*, 1999, 159: 87–105
- [2] 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[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 1–21
- [3] Hélie J F, Claude H M, Bernard R. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River— isotopic and chemical constraint [J]. *Chemical Geology*, 2002, 186: 117–138
- [4] Roy S, Gaillardet J, Allegre C J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the seine river, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 1 277–1 292
- [5] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159: 61–86
- [6] Yoshimura K, Nakao S, Noto M, et al. Geochemical and stable isotope studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan—chemical weathering of carbonate rocks by deep source CO_2 and sulfuric acid[J]. *Chemical Geology*, 2001, 177: 415–430
- [7] 韩至均, 金占省. 贵州省水文地质志[M]. 北京: 地震出版社, 1996
- [8] Atekwana E A, Krishnamurthy R V. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique [J]. *Journal of Hydrology*, 1998, 205: 265–278
- [9] Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China[J]. *Science of Total Environment*.
- [10] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5 121–5 130

CARBON ISOTOPIC EVIDENCE FOR THE INVOLVEMENT OF SULFURIC ACID IN CARBONATE WEATHERING OF BEIPAN RIVER CATCHMENT

LI Si-linag¹, HAN Gui-lin¹, ZHANG Hong-xiang², LIU Cong-qiang¹,
Jérôme Gaillardet³, Calmels Damien³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, P.O.BOX 9825, Beijing 100029, China; 3. Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, URA CNRS 1758, Institut de Physique du Globe, Université de Paris 7, 75252 Paris, Cedex 05, France)

Abstract

It is important to ascertain the role of sulfuric acid in carbonate weathering so as to understand the chemical weathering rate carbonate rocks, CO_2 consumption and global carbon cycle. This study deals with the chemical characteristics of water and carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in the Beipan River catchment of Guizhou Province. The results show that sulfuric acid is an important species involved in carbonate rock/soil weathering in small typical karstic catchments.

Key words: $\delta^{13}\text{C}$; sulfuric acid; karst catchment; weathering