

碳酸盐岩的化学风化与失踪碳汇的关系： 以贵州红枫水库流域为例

京志平^{1,2}, 陶发祥^{1*}

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, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:为探讨碳酸盐岩的化学风化与失踪碳汇之间的关系, 以中国西南贵州省红枫水库流域的麦翁河、羊昌河、麻线河和后六河流域为研究对象, 通过主离子化学和溶解无机碳(DIC)及其碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)计算出碳酸风化硅酸盐岩、硫酸风化碳酸盐岩和碳酸风化碳酸盐岩对DIC的贡献分别为10%、30%和60%。麦翁河流域硫酸风化碳酸盐岩释放 CO_2 , 其C释放速率为 $11.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。综合评估了岩性、水文、植被、农业、采煤、大气 CO_2 浓度对风化作用的影响及工业革命前后这些因素的变化, 认为该流域碳酸盐岩的化学风化不能作为失踪碳汇。模拟计算的河流自然汇合后的风化通量和速率与各条河流单独采样计算的结果差别很大, 说明传统的采样点布设方式和使用的空间尺度的合适性需要重新评估。

关键词:碳酸盐岩; 硅酸盐岩; 化学风化; 溶解无机碳; 失踪碳汇; 人类活动; 红枫水库

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2020)05-0999-15 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.076

On the Relationship between Chemical Weathering of Carbonate Rocks and the Missing Carbon Sinks: A Case Study on the Watershed of the Hongfeng Reservoir, Guizhou Province, Southwest China

JING Zhi-ping^{1,2}, TAO Fa-xiang^{1*}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: It is open to discussion whether or not the carbonate weathering is a candidate for the missing carbon sinks. Here, we reported a dataset of hydrochemistry and carbon isotopes of DIC for the four rivers in the Hongfeng Reservoir watershed, Guizhou Province, Southwest China. The weathering processes of carbonate by sulfuric acid, of carbonate by carbonic acid and of silicate by carbonic acid were found to contribute 30%, 60% and 10% of DIC in the watershed, respectively, and the CO_2 consumption rate in the watershed was estimated to be about $5.01 \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$. By comparing the variations of weathering-controlling factors (e. g. lithology, hydrology, vegetation agriculture, coal mining and atmospheric CO_2) during pre- and post-industrial times, it could be concluded that the carbonate weathering in the study watershed cannot be regarded as a missing carbon sink. The calculated weathering rates and fluxes by two different methods, one by adding up results obtained from individual rivers while another one by deriving hydrochemical data of the confluence of the four rivers, were different significantly, indicating that evaluations on the traditionally-used sampling site assignment and the spatial scale are much needed.

Key words: carbonate rocks; silicate rocks; chemical weathering; DIC; missing carbon sinks; human activities; Hongfeng Reservoir

收稿编号: 2020-102, 2020-07-03 收到, 2020-07-08 改回

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0601000); 国家自然科学基金项目(U1612441)

第一作者简介: 京志平(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 稳定同位素地球化学. E-mail: jingzhiping@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 陶发祥(1966-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 稳定同位素地球化学及碳循环. E-mail: taofaxiang@mail.gyig.ac.cn.

0 引言

自工业革命以来,人类对土地和化石燃料的使用主要以气态二氧化碳的形式向大气圈释放大量的碳,改变了自然界原有的碳循环。对已知的大气圈、海洋、陆地生物圈等碳汇中人类释放的碳的核算发现,尚余大量二氧化碳找不到归属,意味着人类暂不能平衡自己释放的碳。这些在自然界客观存在的但目前又找不到的能吸收人类释放的二氧化碳的汇就是失踪碳汇。

由冰芯记录显示,工业革命前数千年内大气二氧化碳的浓度一直维持在 $280 \mu\text{mol/mol}$ 左右 (Indermühle et al., 1999), 而到了 2018 年则达到 $407.38 \mu\text{mol/mol}$ (Friedlingstein et al., 2019), 模型模拟结果表明,2018 年陆地生物圈吸收了 3.5 Gt C ($1 \text{ Gt C} = 10^9$ 吨碳)。根据陆地上树木和植被-大气交换的实际监测计算出来的陆地碳汇远小于模型模拟值。陆地生物圈应该吸收的碳(等于人类释放的碳减去大气圈和海洋吸收的碳)和实际观测值的差值就是失踪碳汇。失踪碳汇在 1950~1990 年间平均约是每年 1 Gt C (Sundquist, 1993), 现在要远大于 1 Gt C , 或许是 2 Gt C 以上, 因为人类释放的二氧化碳已从 1958 年的约 3.8 Gt C (Houghton, 2007) 上升到了 2018 年的 11.5 Gt C , 翻了 3 倍。关于失踪碳汇, 有的认为是在北方森林 (Myneni et al., 2001)、有的认为是在热带生态系统 (Stephens et al., 2007), 还有的认为是通过农业活动以溶解无机碳 (DIC) 形式转移到沙漠地下水中 (Li et al., 2015)。

另外,碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化分别在大约十万年和百万年尺度上是大气二氧化碳的汇 (Berner et al., 1983)。硅酸盐岩的化学风化作用在地史时期对大气二氧化碳的调控起过重要作用 (Kump et al., 2000)。由于在同等条件下碳酸盐岩的化学风化速率比硅酸盐岩的高很多且碳酸盐岩分布广泛,加之碳酸酐酶对碳酸盐岩风化可能的促进作用(申泰铭等,2014),近来的很多研究表明,碳酸盐岩的化学风化所吸收的全部二氧化碳可以作为失踪碳汇 (Liu et al., 2010; Zhou et al., 2015)。但碳酸盐岩化学风化所吸收的全部二氧化碳并不能作为失踪碳汇,只有工业革命后新增的化学风化碳汇才能成为失踪碳汇的一部分,而且碳酸盐岩的化学风化速率受自然和人为因素的影响,如大气二氧化碳浓度的升高及相关的气温、降雨变化 (Beaulieu et al., 2012)、酸雨及采矿导致的酸性介质的形

成 (Spence and Telmer, 2005; Raymond and Oh, 2009)、植被变化和农业活动相关的土地使用方式 (Raymond et al., 2008; Bayon et al., 2012) 等等。目前还缺乏对影响流域岩石化学风化的各种因素的综合评估。

化学风化信号在进入海洋前要经过多次河流混合作用和河流内部的生物地球化学改造,也要遭受人类拦截河流形成的越来越多的水库 (Zarfl et al., 2015) 内发生的生物地球化学改造。因而化学风化信号能在多大程度上保留也是探讨碳酸盐岩化学风化与失踪碳汇关系必须要考虑的一个重要因素,这就涉及到是选择多大流域(小流域、中流域亦或大流域)才适合研究这种关系的问题。

为此,本工作选择中国西南贵州的红枫水库流域作为研究对象,通过水化学和溶解无机碳浓度和碳同位素分析并结合流域特征,综合评估碳酸盐岩化学风化的自然和人为控制因素,评估这些因素在工业革命前后的相对变化,进而确定工业革命前后化学风化碳汇能力的相对大小,探讨碳酸盐岩化学风化能否作为和在多大程度上可以作为失踪碳汇。对比模拟计算河流自然汇合后的风化通量和速率与各条河流单独采样计算的结果,评估传统的采样点布设方式和采样的空间尺度是否适合研究风化作用通量和速率的计算。

1 材料与方法

1.1 地理与地质

乌江是长江的第八大支流(按流量),也是三峡水库的主要入库河流,建成于 1960 年的红枫水库位于乌江的主要支流猫跳河的上游河段(图 1)。水库的流域面积是 1596 km^2 , 地理范围是 $26^\circ 09' \sim 26^\circ 42' \text{N}$, $105^\circ 58' \sim 106^\circ 37' \text{E}$, 海拔 $1000 \sim 1300 \text{ m}$ 。流域代表站平坝气象站记录的年均气温是 $14.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度是 81% 、年降水量 1244.3 mm (Tao, 2017)。由于亚热带湿润性季风气候的影响,夏季(6~8月)降雨量占全年的 51.3% , 5~9月降雨量占全年的 74.0% , 而春、秋和冬季降雨量的全年占比则分别只有 22.6% 、 19.9% 和 6.2% (Tao, 2017)。

流域内的主要河流是麦翁河、羊昌河、麻线河和后六河,水库年均汇集流域内水量约 $7 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。四条河流的基本属性见表 1。同流域内的降雨量对应,河流夏季的流量最高,夏季、春季、秋季和冬季流量的全年占比分别为 45.9% 、 19.7% 、 22.4% 和 12.0% (贵州省地方志编纂委员会, 1988)。红枫水库流域出露的主要地层有石炭系、二叠系、三叠系、

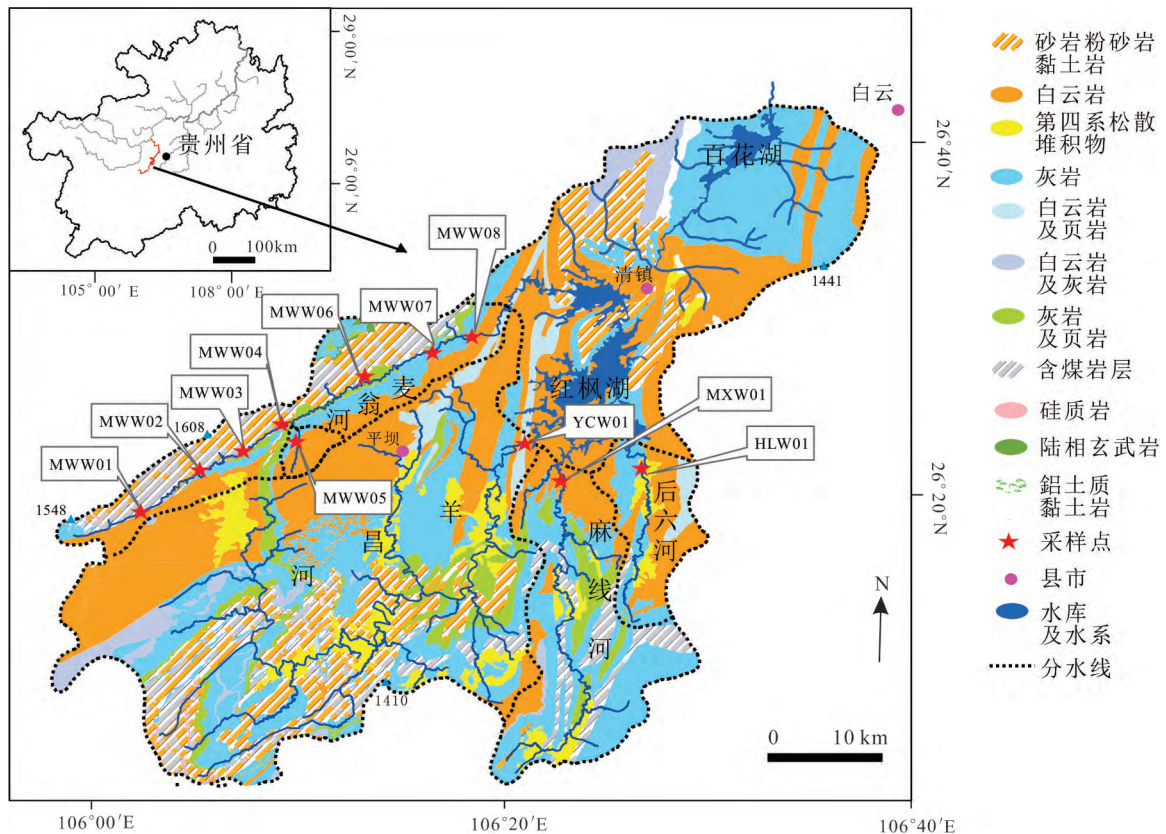


图 1 红枫水库流域岩性、水系构成和采样点布设

Fig. 1 Map showing lithology, river system and sampling sites in the Hongfeng Reservoir watershed

表 1 红枫水库流域主要河流属性

Table 1 Characteristics of main streams in the watershed of the Hongfeng Reservoir

河流	起源	长度/km	流域面积/km ²	流量/(10 ⁸ m ³ /a)	比降/‰
麦翁河	安顺市西秀区蔡官镇塘官村	51.8	205	1.432	3.38
羊昌河	安顺市西秀区东关街道头铺村	72.0	817	4.140	3.10
麻线河	长顺县广顺镇来远村七一水库	35.4	252	0.966	4.77
后六河	平坝县马场镇马路村狗场坝	23.3	88	0.454	2.01
总计			1362	6.992	

侏罗系和第四系。为获得各类岩石的具体出露面积,首先使用 Photoshop 软件将扫描的与流域相关的 6 幅 1:5 万区域地质图进行细致拼接,形成完整的流域栅格数据。然后利用 Arcgis 10.0 软件进行空间配准,通过输入控制点,对栅格数据进行地理配准和几何校正。在设定数据框属性后,对岩性数据进行矢量化,最后依据不同岩性特征重新归纳,形成流域岩性分布图(图 1)。绘图后的统计结果表明,碳酸盐岩(灰岩、白云岩)出露面积最广,砂岩、粉砂岩及黏土岩次之,随后是含煤岩层,灰岩夹页岩和白云岩夹页岩在不同流域的占比有较大差别,其它岩石类型占比很小或没有出露(表 2)。

为获得流域内各种土地使用方式的数据,使用 ENVI 5.3 软件对遥感影像进行解译。遥感影像来源于地理空间数据云(<http://www.gscloud.cn/>),包

含 2018 年 Landsat 8 OLI_TIRS 卫星数据(时相 3 月 3 日,分辨率 30 m),条带号与行编号分别为 127 和 42。首先对影像进行矢量裁剪、辐射定标和大气校正。其次根据实际观察和前人建立的目视判读标志表,选择感兴趣区定义样本。然后用最大似然法对数据执行监督分类,生成混淆矩阵。最后利用软件 Arcgis 10.0 对解译结果进行处理成图,获得流域土地利用类型图。总体上,样本分离系数大于 1.8,解译总体分离精度大于 90%,Kappa 指数为 97%,说明分离精度较好,符合解译要求。流域内土地使用方式可分为 6 种:林地、草地、裸岩石砾地、水体、农用地和居民地。其中,林地、农业用地和草地占比高,其次是居民地,而裸岩石砾地和水体的占比很小(表 2)。所有流域内居民地占比较高,尤以后六河流域为甚。农用地占比最高的是羊昌河流域。

表 2 红枫水库流域岩性和土地使用方式

Table 2 Lithology and land use patterns in the watershed of the Hongfeng Reservoir

	岩性分布/%				土地使用/%				
	麦翁河	羊昌河	麻线河	后六河	麦翁河	羊昌河	麻线河	后六河	
灰岩	19.0	28.0	47.5	29.5	林地	49.2	28.4	36.9	30.1
白云岩	27.2	25.4	17.7	47.2	草地	20.5	18.9	27.2	32.7
灰岩白云岩互层	0.1	4.0	1.5	0.0	裸岩石砾地	0.3	1.1	2.1	1.7
灰岩夹页岩	1.9	3.4	10.7	0.4	水体	0.6	0.4	0.6	1.5
白云岩夹页岩	7.5	8.0	0.2	9.9	农用地	21.6	35.5	19.8	13.7
砂岩粉砂岩黏土岩	21.3	24.4	7.5	11.4	居民地	7.8	15.8	13.3	20.3
含煤岩层	20.5	3.8	15.0	1.6					
其它*	2.5	3.0	0.0	0.0					

注: * 指陆相玄武岩、硅质岩、铝土质黏土岩等。

1.2 采样与分析

以麦翁河流域(采煤活动强烈)为重点研究对象,从上游到下游共设 8 个采样点(图 1),其它 3 条河流则在入库前各设 1 个点采样。于 2018 年 1 月、4 月、7 月、10 月的中旬完成了 4 次采样工作。将多参数测定仪(YSI ProPlus)的传感器探头置入流动的河水中原位测定水温(t)、电导(EC)和 pH 值,现场正压过滤注入 10 mL 水样于预抽真空的装有磁力搅拌子和 2 mL 浓磷酸的玻璃瓶中备做 DIC 含量和碳同位素测定(Tao, 2017),现场正压过滤阴、阳(加几滴超纯浓硝酸)离子测定用水样各 20 mL 于高密度聚乙烯瓶中。并于采样当天用便携式分光光度计(WTW pHotoFlex Turb)和试剂包测定正压过滤的水样中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量(此两种离子易被微生物分解、利用、转化成其他价态离子)。所有过滤过程全部采用孔径 0.65 μm 的 450 $^\circ\text{C}$ 预烧去除了有机质的玻璃纤维滤膜。

使用 ICP-OES (VISTA-MPX) 测定阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 浓度,用离子色谱仪(ICS-90)测定 Cl^- 浓度,测定过程加入空白样和重复样以保证测试结果的可靠性,阴、阳离子测定误差控制在 10% 以内。碳酸氢根离子(HCO_3^-)含量由 DIC 含量、水温(t)和 pH 通过水溶液碳酸的化学平衡和离解方程计算得到(Plummer and Busenberg, 1982)。经 NICB [Normalized Inorganic Charge Balance, $\text{NICB} = (\Sigma^+ - \Sigma^-) / \Sigma^+ \times 100\%$] 计算检验,不平衡值在 $\pm 10\%$ 以内。

利用高真空线从 DIC 样品中冷冻分离萃取 CO_2 ,在真空线上测量气体的温度和压力,并根据理想气体状态方程计算出 CO_2 的量并归一化到 1 L 水从而得到样品的 DIC 含量(Tao, 2017),总精度在 5% 以内。萃取到的 CO_2 气体的也即是 DIC 的碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)由双路进样气体同位素质谱仪(MAT 252)测得,其结果用传统的“ δ ”(Craig,

1953)定义相对于国际标准 VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) (Coplen, 1996) 给出, DIC 碳同位素测定总精度在 $\pm 0.2\%$ 以内。以上分析结果列于表 3。

1.3 计算

1.3.1 饱和指数 为了判断溶液中碳酸钙的结晶和溶解倾向,利用水样中的离子浓度和拓展的 Debye-Hückel 方程得到的离子活度系数计算出各离子的活度,进而计算出水体二氧化碳分压(p_{CO_2})和碳酸钙(方解石)的饱和指数(SI_c) (表 3)。饱和指数是溶液中某物质在某温度下的离子活度积(IAP)与溶度积(K_{sp})比值的常用对数。

当 $SI_c = 0$ 时,水体对于方解石是饱和的,溶解和结晶处于动态平衡,水体不显示溶解或结晶析出方解石的倾向;当 $SI_c > 0$ 时,水体对于方解石是过饱和的,水体有析出方解石的倾向;当 $SI_c < 0$ 时,水体对于方解石是不饱和的,水体有溶解方解石的倾向。

1.3.2 化学风化 主要是计算碳酸和硫酸风化碳酸盐岩和硅酸盐岩对河水 DIC (HCO_3^-) 的贡献。先把 4 个季节的主离子浓度按季节流量加权 (Spence and Telmer, 2005) 得到河水主离子的年浓度(表 4),然后按照下列正演法得到两种酸风化两种岩石后对 DIC 的贡献(表 4):

第一步:计算大气的贡献。综合前人(廖桢和刘明华,2004;王欣,2004;高一和卫滇萍,2005;韩贵琳和刘丛强,2005;肖劲松等,2007;韩贵琳等,2008;李巍,2010;肖红伟等,2010;吴起鑫等,2011)对贵州省不同地区降雨化学成分的观测结果和贵州省的蒸散发因子 2.0,得到大气对河水主离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的贡献分别是: 7.8 $\mu\text{mol/L}$ 、12.6 $\mu\text{mol/L}$ 、35.0 $\mu\text{mol/L}$ 、8.4 $\mu\text{mol/L}$ 、11.4 $\mu\text{mol/L}$ 、20.8 $\mu\text{mol/L}$ 和 74.4 $\mu\text{mol/L}$ 。

第二步:计算人类活动的贡献。由于流域内无蒸发岩出露,一般认为河水中的 Cl^- 是人类起源,与

表 3 红风水库流域四条河流水化学和 DIC 碳同位素组成

Table 3 Hydrochemistry and DIC carbon isotopic composition of the four rivers in the watershed of the Hongfeng Reservoir

样号	<i>t</i> /°C	pH	EC/ (μS/cm)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	DIC	δ ¹³ C _{DIC} /‰	p _{CO2} /Pa	SI _C
				/(μmol/L)											
2018 年 1 月															
MWW * 01	12.3	7.89	678.0	1 480	66	2 441	1 361	234	129	2 708	3 956	4 108	-10.6	283	0.41
MWW02	13.5	7.97	1 217.0	8 762	73	2 323	1 442	155	107	6 354	2 835	2 927	-9.4	170	0.25
MWW03	12.7	7.90	1 120.0	7 339	75	2 415	1 518	200	129	5 833	2 497	2 590	-9.0	175	0.14
MWW04	12.9	8.03	1 234.0	8 520	86	2 684	1 609	192	129	6 458	2 326	2 394	-8.3	121	0.27
MWW05	14.4	8.06	417.2	122	39	1 615	1 493	150	243	417	4 684	4 812	-10.4	233	0.59
MWW06	10.1	8.16	677.0	3 139	63	2 163	1 227	145	157	3 333	3 248	3 328	-8.6	121	0.50
MWW07	12.4	8.16	688.0	1 926	70	2 533	1 165	133	7	3 125	2 147	2 199	-8.6	82	0.44
MWW08	14.0	8.02	528.0	1 225	42	1 870	1 359	125	186	2 031	3 580	3 685	-9.6	194	0.44
YCW * 01	10.7	8.30	359.7	214	128	1 576	798	276	221	833	3 230	3 297	-7.4	88	0.62
MXW * 01	10.7	8.19	304.3	137	157	1 783	433	269	36	625	3 037	3 108	-7.9	107	0.55
HLW * 01	12.0	8.16	343.9	299	103	1 665	502	148	43	521	3 276	3 355	-7.8	126	0.55
2018 年 4 月															
MWW01	16.8	8.02	676.0	1 269	48	2 410	829	218	229	2 292	3 500	3 599	-10.8	197	0.58
MWW02	17.4	8.12	927.0	3 641	43	2 882	1 400	155	229	3 854	3 836	3 920	-10.7	172	0.74
MWW03	16.4	8.19	756.0	1 723	55	2 778	1 275	193	457	3 125	2 618	2 677	-9.2	99	0.64
MWW04	18.1	8.54	824.0	2 024	56	2 458	1 165	194	693	3 438	2 220	2 267	-8.3	38	0.90
MWW05	17.8	8.17	450.3	126	40	1 608	745	152	307	458	3 313	3 388	-10.1	134	0.63
MWW06	19.6	8.33	608.0	1 015	52	2 165	938	147	250	2 188	2 198	2 242	-8.4	63	0.70
MWW07	19.5	8.48	529.0	1 106	55	2 118	793	148	779	1 667	2 442	2 492	-8.5	49	0.90
MWW08	18.6	8.33	514.0	693	55	1 571	874	141	443	1 563	2 207	2 252	-8.9	62	0.58
YCW01	19.4	8.33	393.9	226	92	1 274	704	97	107	677	2 423	2 472	-8.3	69	0.59
MXW01	18.3	8.25	331.2	144	71	1 382	494	189	236	438	2 598	2 652	-8.7	88	0.57
HLW01	18.0	7.76	347.5	329	76	1 429	588	249	164	438	3 133	3 275	-9.7	327	0.16
2018 年 7 月															
MWW01	21.0	8.20	622.0	988	49	2 111	978	188	121	1 771	2 933	2 997	-11.6	115	0.71
MWW02	21.6	8.17	1 539.0	6 687	66	3 433	2 008	142	129	8 333	2 515	2 571	-9.5	106	0.65
MWW03	22.2	8.19	1 238.0	5 803	48	2 711	1 477	141	164	6 250	2 122	2 168	-9.3	86	0.55
MWW04	23.5	8.43	1 215.0	4 945	48	2 818	1 588	163	164	5 938	2 937	2 998	-8.6	70	0.97
MWW05	19.6	8.19	478.5	94	32	1 175	1 021	157	400	365	2 995	3 061	-10.6	119	0.51
MWW06	26.9	8.31	836.0	1 618	40	2 182	1 311	133	179	2 552	2 697	2 753	-8.0	90	0.85
MWW07	25.9	8.43	738.0	1 414	41	2 016	1 112	124	336	2 292	2 353	2 402	-8.4	58	0.88
MWW08	24.2	8.31	671.0	1 157	36	2 093	1 216	122	557	1 979	2 747	2 804	-9.0	88	0.82
YCW01	27.4	8.38	401.2	220	50	1 220	664	166	114	729	2 261	2 308	-7.5	65	0.71
MXW01	25.5	8.26	366.7	80	39	1 142	490	72	71	521	2 528	2 581	-8.9	93	0.61
HLW01	23.9	7.92	382.8	115	45	1 175	588	111	93	417	2 566	2 646	-9.1	201	0.26
2018 年 10 月															
MWW01	14.9	7.88	732.0	1 776	54	2 654	1 353	203	321	3 438	3 220	3 341	-10.8	243	0.37
MWW02	16.0	7.87	1 162.0	5 952	49	3 050	1 660	136	350	6 771	2 674	2 775	-9.7	209	0.27
MWW03	15.4	7.96	945.0	5 018	51	2 628	1 441	172	279	5 000	2 796	2 885	-8.9	176	0.35
MWW04	15.6	8.44	925.0	4 101	50	2 687	1 519	166	279	5 000	2 239	2 284	-7.6	47	0.75
MWW05	15.9	8.00	427.6	90	39	1 377	753	151	279	417	2 844	2 929	-10.2	166	0.31
MWW06	16.2	8.10	582.0	1 332	51	2 082	1 072	129	186	2 448	2 165	2 220	-9.0	100	0.38
MWW07	15.1	7.93	570.0	1 152	53	2 224	920	126	171	2 552	1 793	1 854	-9.1	121	0.15
MWW08	15.5	7.81	465.5	325	31	1 892	1 278	108	221	1 927	1 982	2 067	-9.3	178	0.02
YCW01	16.2	8.13	408.5	178	76	1 624	771	221	179	990	2 245	2 299	-8.3	97	0.39
MXW01	15.4	8.03	324.5	98	70	1 514	363	104	29	521	2 793	2 872	-9.1	151	0.38
HLW01	14.8	7.45	358.1	379	77	1 252	457	175	357	469	2 122	2 323	-9.1	433	-0.40

注: MWW (Maiwenghe Water) 为麦翁河水样; YCW (Yangchanghe Water) 为羊昌河水样; MXW (Maxianhe Water) 为麻线河水样; HLW (Houliuhe Water) 为后六河水样。

表 4 红枫水库流域四条河流水化学和 DIC 碳同位素组成的流量加权值和计算的碳酸及硫酸风化对 DIC 的贡献
Table 4 Discharge-weighted hydrochemical and DIC carbon isotopic compositions of the four rivers and calculated contributions of carbonic/sulfuric acid chemical weathering to DIC in the watershed of the Hongfeng Reservoir

样号	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	DIC	δ ¹³ C _{DIC}	δ ¹³ C _{Cal} ^①	f ¹ /f ² /f ^{3②}
	/(μmol/L)									/‰	/‰	/%
MWW01	1 279	52	2 331	1 079	203	188	2 359	3 232	3 326	-11.1	-11.1	16/0/84
MWW02	6 171	59	3 105	1 742	145	196	6 863	2 849	2 925	-9.8		9/0/91
MWW03	5 008	53	2 670	1 434	165	243	5 304	2 416	2 480	-9.1		14/0/86
MWW04	4 610	55	2 702	1 492	173	290	5 298	2 566	2 621	-8.3		12/0/88
MWW05	103	36	1 358	963	154	336	401	3 227	3 306	-10.4	-10.4	6/18/77
MWW06	1 618	48	2 154	1 174	136	192	2 551	2 546	2 602	-8.4		18/0/82
MWW07	1 356	50	2 145	1 013	130	347	2 327	2 220	2 273	-8.6		22/0/78
MWW08	887	39	1 918	1 180	123	415	1 892	2 569	2 636	-9.1		16/0/84
YCW01	211	73	1 364	712	178	140	790	2 406	2 457	-7.8	-7.8	9/44/48
MXW01	103	66	1 350	456	126	90	517	2 662	2 724	-8.8	-8.8	7/27/66
HLW01	238	65	1 301	548	157	160	445	2 663	2 783	-9.1	-9.1	7/23/70
全流域 ^③	337	65	1 471	762	158	191	956	2 491	2 552	-8.3		7/53/40

注:①δ¹³C_{Cal} 为依据碳酸和硫酸风化碳酸盐岩和硅酸盐岩对 DIC 的贡献(*f*)并假定土壤 CO₂ 的 δ¹³C 为 -20‰、海相碳酸盐岩的为 0‰计算的 DIC 的 δ¹³C 值,计算公式是:δ¹³C_{Cal} = f¹ × (-20‰) + f² × (0‰) + f³ × (-10‰)。②f¹/f²/f³ = 碳酸风化硅酸盐岩(*f*¹)、硫酸风化碳酸盐岩(*f*²)和碳酸风化碳酸盐岩(*f*³)对 DIC 的贡献。③全流域:按各条河流入库前的点季节流量加权后的值再按河流年流量占比加权得到的结果。

之等当量的 Na⁺ 也应是人类起源的,因此,经过大气贡献校正后的 Na⁺,再减去等当量的 Cl⁻,剩余的 Na 连同 K 在一般情况下应来自硅酸盐岩,而 Ca、Mg 应全部来源于碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化。

第三步:碳酸盐岩(Carb)和硅酸盐岩(Sil)风化所产生的阳离子的分配。根据对贵州省河流水化学(罗进等,2014;左禹政,2017)数据和我们积累的数据,得到硅酸盐岩风化后产生的 Ca/Na 和 Mg/Na 比值分别是 0.59 和 0.56,于是有下列方程:

$$Ca^{Sil} = 0.59Na^{Sil}, Mg^{Sil} = 0.56Na^{Sil}$$

$$Ca^{Carb} = Ca - Ca^{Sil}, Mg^{Carb} = Mg - Mg^{Sil}$$

麦翁河流域遭受了强烈的采煤活动,以及煤中硫化物的氧化,地下水经过一系列演化形成河水后会导致河水中异常高的钠离子浓度(Brinck et al., 2008; Sharma et al., 2013)。在这种情况下,河流中的钠并不只是来源于硅酸盐岩的风化,钠与硫酸根具有同源性。结合前人(罗进等,2014;左禹政,2017)对贵州省河流的研究结果,麦翁河中来自于硅酸盐岩风化的钠与钾的关系是:

$$Na = 7.30 K$$

因此,剩余的钠是采煤活动和煤的风化引入的,与钠等当量的硫酸根也是如此。

第四步:硫酸(SA)和碳酸(CA)风化产生的 DIC 的分配。如果 A 是风化硅酸盐岩的硫酸或碳酸同风化碳酸盐岩的硫酸或碳酸的比值,一般认为,硫酸和碳酸的 A 值是相同的(Gaillardet et al., 1999)。那么,根据碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化方程可以推知,当硫酸以低浓度风化碳酸盐岩只

生成碳酸氢根时:

$$A = 2\Sigma Z_{Sil}^+ / \Sigma Z_{Carb}^+$$

当硫酸以高浓度风化碳酸盐岩生成二氧化碳和水时:

$$A = \Sigma Z_{Sil}^+ / \Sigma Z_{Carb}^+$$

式中,Z⁺代表正电荷。在第一种情况下,根据 A 值得到下列方程:

$$DIC^{Carb SA} = 2SO_4 / (1+A)$$

$$DIC^{Carb+Sil CA} = DIC - DIC^{Carb SA}$$

对麦翁河(除支流第 5 号点外)而言,流域内分布的主要是碳酸盐岩(表 2),应该是上述第 2 种情况发生。原因有三:一是河水中扣除等当量钠后剩余硫酸根如果是硫酸风化碳酸盐岩生成碳酸氢根而来,按照 1 mol 硫酸产生 2 mol 碳酸氢根的比例,河水中所有 HCO₃⁻ 都归因于这种风化过程都还不够(表 4),这显然是不可能的,碳酸风化产生的 HCO₃⁻ 才应该占据主导地位。说明硫酸是以高浓度风化碳酸盐岩生成了 CO₂ 和水,这也符合河水中高浓度硫酸根这一特征。二是,如果生成 HCO₃⁻ 的机制占主导地位的话,产生的 DIC 的 δ¹³C 值必然相对偏正。虽然没有红枫水库流域土壤有机质和土壤 CO₂ 的碳同位素数据,但对于乌江流域典型喀斯特地区却有相关数据。这些流域内土壤有机质的 δ¹³C 值为 -23.2‰ ± 1.4‰ (n=56) (Zhu and Liu, 2006),土壤有机质分解产生的 CO₂ 的 δ¹³C 值与此接近,由于土壤中二氧化碳浓度远远高于大气的,土壤二氧化碳不断向大气扩散并产生 4.4‰ 左右同位素分馏(Cerling et al., 1991)。所以,假定土壤中残余二氧

化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -20‰ 是合理的。如此情况下,碳酸风化碳酸盐岩产生的碳酸氢根的碳同位素比值应为 -10‰ (海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 0‰),硫酸风化碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应为 0‰ 。如果两种酸各自产生的 HCO_3^- 都占比 50% 的话,则产生的 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应为 -5‰ 。而麦翁河第 1 号样点的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -11‰ (表 4) 左右 (该点应该最接近地下水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值),近似于完全由碳酸风化产生的 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。三是,如果硫酸风化产生了大量 HCO_3^- ,则 SO_4^{2-} 含量和 HCO_3^- 含量间必然具有某种程度的正相关关系,而实际上,这种关系在麦翁河干流样品中并不存在 ($r=0.0574, n=28, P>0.50$), SO_4^{2-} 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 间也不存在有意义的正相关 ($r=0.0927, n=28, P>0.50$)。因此,麦翁河流域硫酸风化碳酸盐岩产生了大量二氧化碳释放到了大气中,产生的 HCO_3^- 可以忽略不计,麦翁河中的 DIC 是碳酸风化碳酸盐岩和硅酸盐岩的产物。于此,上述方程不能用于计算硫酸风化产生的 HCO_3^- 数,碳酸风化硅酸盐岩和碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 的分配可以按照风化方程得到的比值 $A/2$ 计算或按硅酸盐岩阳离子平衡法先扣除风化硅酸盐岩的硫酸的电荷数,剩余数即为碳酸风化硅酸盐岩产生的 HCO_3^- 数。

需要指出的是,参与风化的硫酸根的浓度是扣除等当量由采煤活动和煤系地层的风化引入的钠后的数值,根据化学反应方程式,释放的 CO_2 的摩尔数等同于按此法计算出的 SO_4^{2-} 的摩尔数。

第五步:碳酸风化硅酸盐岩和碳酸盐岩产生的 DIC 的分配。

$$\text{DIC}^{\text{Sil CA}} = A / (A+2) \text{ DIC}^{\text{Carb+Sil CA}}$$

$$\text{DIC}^{\text{Carb CA}} = \text{DIC}^{\text{Carb+Sil CA}} - \text{DIC}^{\text{Sil CA}}$$

第六步:不同的酸风化不同的岩石所产生的 DIC 份额 (f) 的计算。

$$f^{\text{Sil CA}} = \text{DIC}^{\text{Sil CA}} / \text{DIC}$$

$$f^{\text{Carb SA}} = \text{DIC}^{\text{Carb SA}} / \text{DIC}$$

$$f^{\text{Carb CA}} = \text{DIC}^{\text{Carb CA}} / \text{DIC}$$

根据以上方程,可以计算碳酸风化硅酸盐岩 ($f^{\text{Sil CA}}$)、硫酸风化碳酸盐岩 ($f^{\text{Carb SA}}$)、碳酸风化碳酸盐岩 ($f^{\text{Carb CA}}$) 所产生的 DIC 在总 DIC 中的占比或份额 (表 4)。

根据以上假定和计算得到的 f 值,计算出 5 条河流 (包括麦翁河支流第 5 号点) DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (表 4),与实测的按流量加权得到的值正相关显著 ($r=0.9351, n=5, P<0.02$),表明了以上推理和计算的可靠性。

2 结果

2.1 主离子和 EC

表 3 和表 4 显示,羊昌河、麻线河、后六河和麦翁河支流 (MWW05) 阳离子浓度大小顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, 阴离子的为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 与西南地区喀斯特流域河流主离子浓度关系相似 (Han and Liu, 2004)。麦翁河干流阳离子和阴离子浓度却不遵从这一规律。对于阳离子,不变的关系是 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 不确定因素是 Na^+ , 其含量大多位于第一、第二位,在所有河流中,麦翁河 Na^+ 浓度最高。麦翁河干流阴离子浓度不变的规律是 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 但也有一个不可控因素—— SO_4^{2-} 含量,其在阴离子中的地位与 Na^+ 在阳离子中的地位相似,大多位于第一、第二位,在所有河流中,麦翁河 SO_4^{2-} 含量最高。相较之下,麦翁河干流 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的平均浓度分别为 2974 和 $3610 \mu\text{mol/L}$, 远大于其余三条河流相应的平均值 202 和 $598 \mu\text{mol/L}$ 。麦翁河干流 EC 是所有河流中最高的,平均值一般是其它河流的 2 倍左右。

麦翁河主离子含量从上游到下游的空间变化是很明显的,特别是 Na^+ 和 SO_4^{2-} 含量,导致了 EC 从上游到下游的显著波动 (表 3)。主离子浓度的季节变化无特定规律,其趋势较难把握。

2.2 DIC

2.2.1 DIC 浓度 河水 DIC 包括溶解态二氧化碳、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- , 三者相对比例受 pH 控制 (Butler, 1982)。红枫水库流域河水 pH 在 8.0 左右,根据碳酸的化学平衡, HCO_3^- 占据主导地位,计算发现三者在 DIC 中的平均占比分别为 2.1%、0.6% 和 97.3%。相比硅酸盐岩流域河流,碳酸盐岩流域河流通常具有高的 DIC 含量,硅酸盐岩流域河流 DIC 含量通常在 $1500 \mu\text{mol/L}$ 以下,碳酸盐岩流域河流则常常超过 $1500 \mu\text{mol/L}$ 以上。所研究的 4 条河流域主要分布碳酸盐岩 (表 2), DIC 浓度很高 (表 3、表 4)、变化范围大,为 $1854 \sim 4812 \mu\text{mol/L}$ 。比较入库前的浓度,可见麻线河、后六河的 DIC 浓度相对较高。

所有河流 1 月 (冬)、4 月 (春)、7 月 (夏) 和 10 月 (秋) 的 DIC 浓度的平均值分别为 3255 、 2840 、 2663 和 $2532 \mu\text{mol/L}$ 。单因素方差分析表明, DIC 浓度的季节变化显著 ($P<0.05$) (图 2)。夏、秋季因河流流量大而浓度较低,反之,冬、春季 DIC 浓度较高。

2.2.2 DIC 的碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围

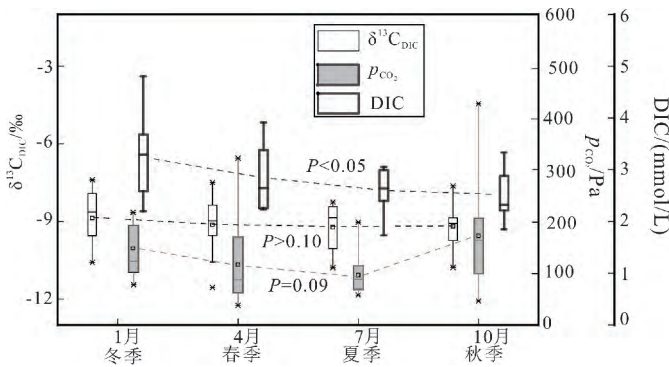


图2 DIC浓度、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 p_{CO_2} 季节变化的统计检验

Fig. 2 Statistical test on seasonal variations in DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and partial pressure of carbon dioxide (p_{CO_2})

为 $-7.4\% \sim -11.6\%$ (表2),四个季节的平均值分别为 -8.9% 、 -9.2% 、 -9.1% 和 -9.2% ,统计检验表明 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的季节变化不明显($P > 0.05$)(图2)。4条河流中,羊昌河DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最高,麦翁河干流靠近河源的1号点和支流第5号点的最低。

空间上,麦翁河干流从第1号到第4号点其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐升高,从第6号到第8号点又逐渐降低(表2)。

2.2.3 二氧化碳分压 水体的二氧化碳分压(p_{CO_2})为38~433 Pa(表2),冬、秋季偏高,分别为155和175 Pa,春、夏季偏低,分别为118和99 Pa, p_{CO_2} 的季节变化具有一定的统计学意义($P = 0.09$)(图2)。2018年全球大气 CO_2 平均分压为41 Pa,表明除4月份麦翁河第4号点外,水体总体上是向大气释放 CO_2 ,即所谓的二氧化碳去气作用。去气作用主要影响DIC含量及其碳同位素组成(Pol-senaere and Abril, 2012; Deirmendjian and Abril, 2018)。

麦翁河干流 p_{CO_2} 空间上的变化正好同 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的变化相反,先逐渐降低、后逐步升高(表2)。

计算的方解石饱和指数基本上都大于0(表2),表明水体对于方解石是过饱和的。这种过饱和以及前述麦翁河 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的空间变化一定程度上都归因于水体的去气作用。高二氧化碳分压的土壤环境中形成的DIC的二氧化碳分压也很高,这种水体逐渐演变成地下水进入河流后,处于相对开放的系统中,去气作用强烈。随着去气作用的进行, p_{CO_2} 下降,水体pH上升,碳酸根含量上升,很容易导致水体对于方解石过饱和,因而方解石饱和指数变大。故二氧化碳分压和方解石饱和指数间的负相关关系就是二氧化碳去气作用导致过饱和

的证据(图3a; $r = -0.7385$, $n = 44$, $P < 0.001$)。如果过饱和状态导致方解石结晶析出的过程占据主导地位,由于析出的晶体富集重同位素,DIC沿河流流向将显示其 $\delta^{13}\text{C}$ 值下降的趋势(Sharma et al., 2013),但麦翁河并没有出现这样的趋势,而正好相反,因此这种作用在DIC演变过程中是次要的。

此外,去气作用还会产生碳同位素的动力学分馏,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高,同样可以期望 p_{CO_2} 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值间的负相关关系(图3b; $r = -0.5087$, $n = 44$, $P < 0.001$)。去气作用移除大量 CO_2 ,还导致DIC含量下降,表现为 p_{CO_2} 和DIC含量间的正相关关系(图3c; $r = 0.4253$, $n = 44$, $P < 0.005$)。由此看来,DIC含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值间的负相关关系也可能是去气作用的结果(图3d; $r = -0.5072$, $n = 44$, $P < 0.005$),当然,其它一切能产生高二氧化碳分压的因素,如河流水体、夏季土壤环境、地下水环境中微生物呼吸作用的加强也可能导致这种负相关关系。

2.3 化学风化通量

根据从水化学数据推导的 f 值(表4),结合河流流量(表2)和河水碳酸氢根含量(表4),计算出硫酸风化碳酸盐岩、碳酸风化硅酸盐岩产生的DIC、碳酸风化碳酸盐岩产生的DIC(DIC主要是 HCO_3^-),碳酸风化硅酸盐岩和碳酸盐岩吸收的 CO_2 等数据(表5)。从中可以知道,四条河流中,麦翁河具有最高的DIC输出速率,其流域具有最高的二氧化碳吸收速率。麻线河DIC输出速率最低,羊昌河流域吸收二氧化碳的能力最差。

3 讨论

3.1 化学风化的控制因素

3.1.1 岩性 羊昌河、麻线河和后六河的阳离子主要为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,在阳离子中平均占比88%;阴离子以 HCO_3^- 为主,在阴离子中平均占比75%;水化学类型属于典型的 HCO_3^- -Ca·Mg型。麦翁河阳离子主要为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,在阳离子中平均占比99%, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在阳离子中的平均占比也达到65%;阴离子以 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 为主,在阴离子中平均占比93%;水化学类型属于 SO_4^- -Na型。4条河流的 Cl^- 和 NO_3^- 含量很低,在阴离子中的平均占比仅为8%。这些数据均说明流域内碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化是河流水化学的起源,河水中如此高的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子占比主要是碳酸盐岩风化的贡献。这些水化

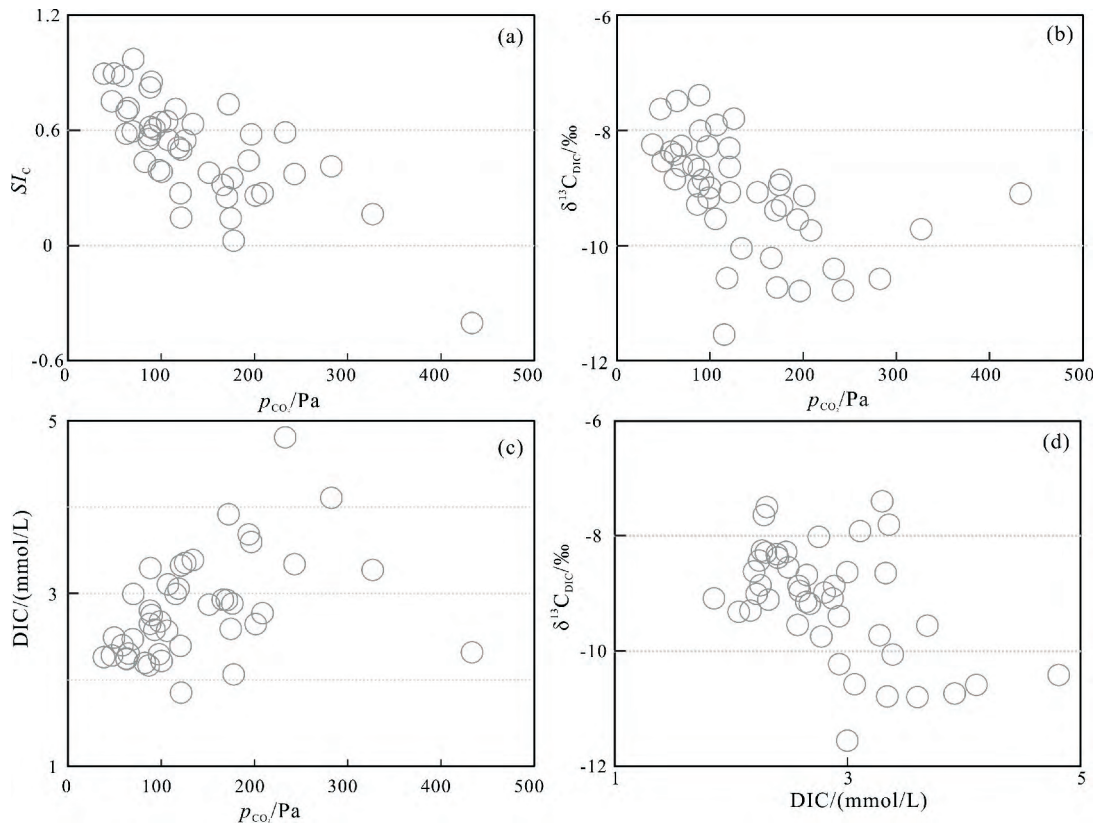


图3 方解石饱和度指数(a)、DIC 碳同位素比值(b)、DIC 含量(c)与二氧化碳分压(p_{CO_2})及 DIC 碳同位素比值和 DIC 含量(d)间的相关关系

Fig. 3 Plots of SI_c vs. p_{CO_2} (a), $\delta^{13}C_{DIC}$ vs. p_{CO_2} (b), DIC vs. p_{CO_2} (c), and DIC vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ (d)

表5 红枫水库流域四条河流 DIC 通量、DIC 输出速率及流域化学风化的 CO_2 消耗速率

Table 5 Fluxes and export rates of DIC and CO_2 consumption rates of the four rivers in the watershed of the Hongfeng Reservoir

河流	DIC 通量/ $(10^{10} g \cdot a^{-1})$				输出速率/ $(g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1})$		CO ₂ 消耗或吸收速率/ $(10^5 mol \cdot km^{-2} a^{-1})$		
	硫酸		碳酸		合计	合计	硅酸盐岩	碳酸盐岩	合计
	碳酸盐岩	硅酸盐岩	碳酸盐岩	合计					
麦翁河	0.00	0.07	0.37	0.44	21.5	2.81	7.57	10.38	12.5
羊昌河	0.52	0.10	0.57	1.19	14.6	1.04	2.90	3.94	4.7
麻线河	0.08	0.02	0.20	0.30	11.9	0.72	3.34	4.06	4.9
后六河	0.03	0.01	0.10	0.14	15.9	0.90	4.81	5.71	6.9
全流域 1 ^②	0.63	0.20	1.24	2.07	15.2	1.22	3.79	5.01	6.0/4.3 ^①
全流域 2 ^③	1.05	0.15	0.90	2.10	15.3	0.90	2.75	3.65	4.4

注:①“4.3”为扣除麦翁河流域硫酸风化碳酸盐岩释放的 CO_2 以碳计 $0.23 \times 10^{10} g$ 后的数据;②“全流域 1”为按照各条河流水化学单独计算出来的结果进行流域面积平均后的值;③“全流域 2”为各条河流的季节流量加权的水化学组成,按照 4 条河流年流量再加权得到后的值。

学特征也与流域岩性分布(表 2)、通过水化学计算的 f 值相吻合。

另一个证据来自 Gibbs 投影图。将总溶解态固体(TDS:各离子含量按 mg/L 单位相加)分别对 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 和 $Cl^-/(Cl^- + SO_4^{2-})$ 摩尔浓度比值绘制 Gibbs 半对数坐标图,可以定性判断河流水的化学组成来源(Gibbs, 1970; Marandi and Shand, 2018)。在该图上,河流水化学组成来源分为岩石

风化控制、蒸发-结晶改变型和大气输入控制 3 类。麦翁河样品的 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 值变化范围较大(0.2~0.7),其余河流的都小于 0.3,而 $Cl^-/(Cl^- + SO_4^{2-})$ 值小于 0.1(图 4),样品基本上都落在岩石风化控制范围,表明岩石风化是红枫水库流域河流水化学的主控因子。图 4a 中麦翁河有些点位于蒸发-结晶改变区,这是由于麦翁河 Na^+ 含量奇高的缘故,由于麦翁河流域不具备蒸发-结晶改变河水化学组

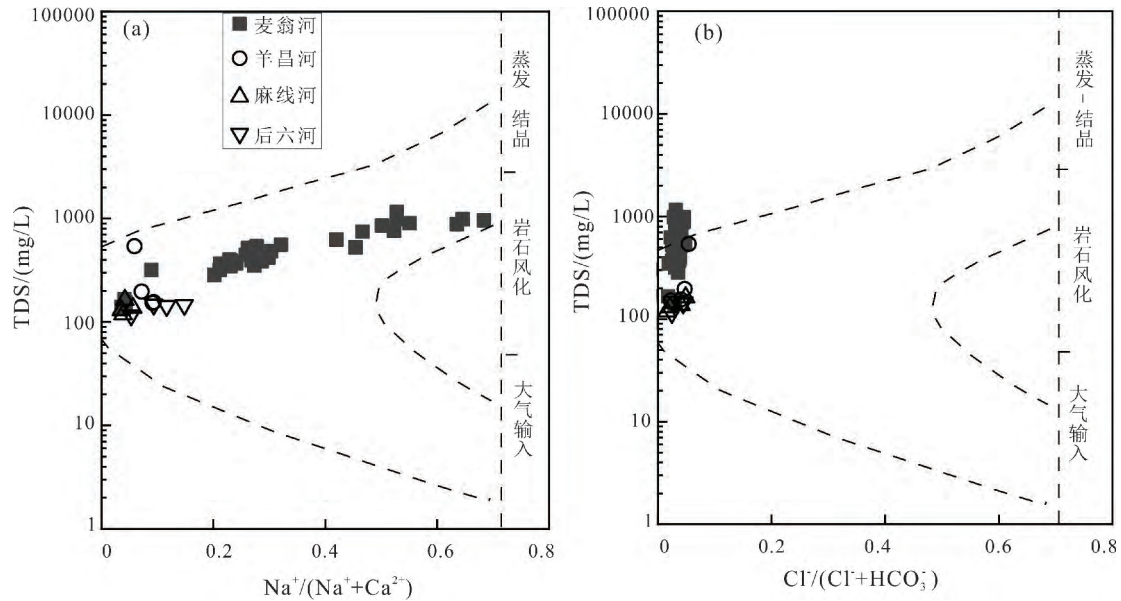


图4 红枫水库流域水样品的 Gibbs 投影图

Fig. 4 The Gibbs diagram for water samples collected in the watershed of the Hongfeng Reservoir

成的气候条件,高 Na^+ 含量是由于水-矿物离子交换的结果,不是蒸发-结晶改变的结果。

灰岩相对于白云岩其 Mg 元素含量低、抗风化能力强。从现有数据来看,流域内是灰岩而不是白云岩的分布对水化学和碳循环有重要影响。灰岩的分布面积越大,河水的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值就越低(图 5a: $r = -0.9570, n = 6, P < 0.005$),同时, DIC 的输出速率也变低(图 5a: $r = -0.9527, n = 6, P < 0.005$)。

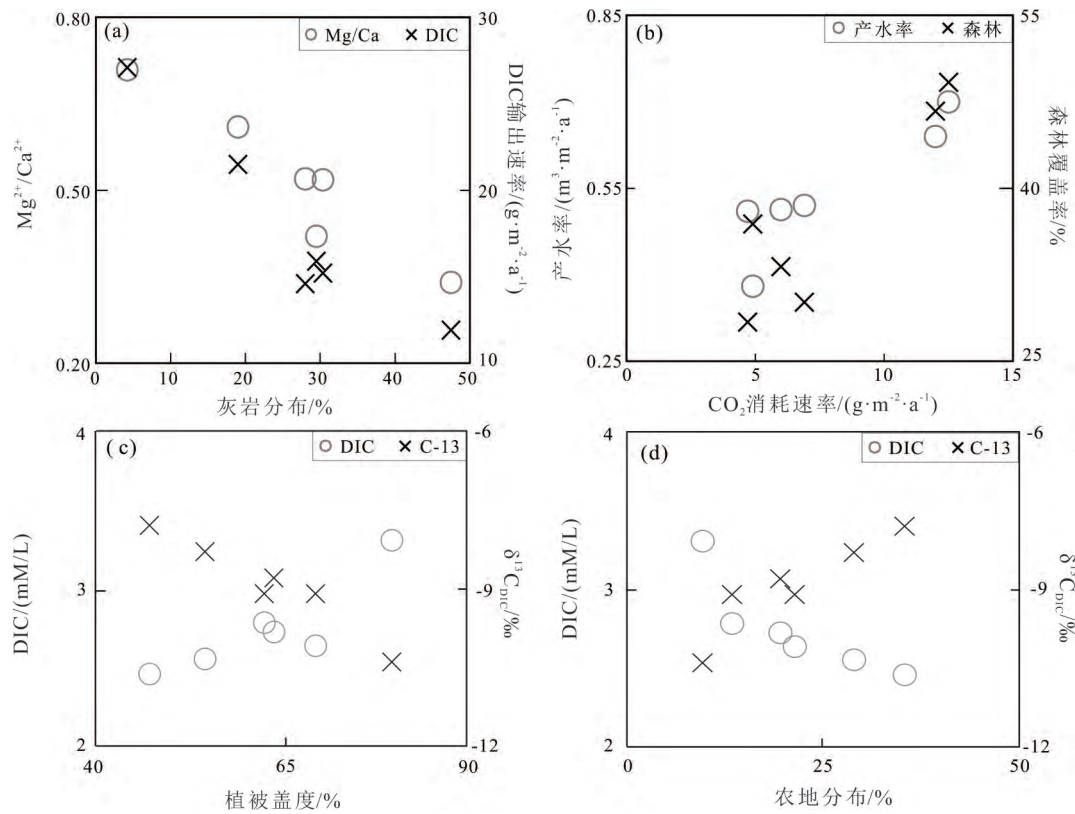
3.1.2 水文 同样条件下河流流量增加,传输的碳通量也会增加。美国密西西比河强烈的农业活动改变了流域内水循环的方式,导致该河过去 50 年来扣除降雨量因素外的流量持续升高,传输的碳通量也连续加大(Raymond et al., 2008)。

麦翁河、羊昌河、麻线河和后六河的产水率分别为 $0.70, 0.51, 0.38$ 和 $0.52 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,红枫水库流域的平均产水率为 $0.51 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。可见,麦翁河流域的产水率是最高的,高出全流域平均水平 19%。4 条河流按流量加权的 DIC 浓度差别不大(表 4),产水率高应是麦翁河流域化学风化吸收二氧化碳的能力高于其它流域的原因之一。流域二氧化碳的消耗速率与产水率具有显著正相关(图 5b: $r = 0.9087, n = 6, P < 0.02$)。

3.1.3 植被 良好的植被覆盖对化学风化会产生很多正反馈效应(Calmels et al., 2014)。比如,有利于土壤微生物活动和根呼吸,可产生有利于化学风化的高二氧化碳分压。又比如,土壤持水能力增强、降雨居留时间的延长都有利于化学风化作用的

长期进行等。4 条河流域二氧化碳消耗速率显示出随着森林覆盖率的增加而增大的趋势(图 5b: $r = 0.9029, n = 6, P < 0.02$); DIC 含量显示出随着植被盖度的增加而升高的趋势(图 5c: $r = 0.8722, n = 6, P < 0.05$)。植被盖度对 DIC 碳同位素组成也具有显著意义的影响,高的植被盖度有利于形成 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对偏负的 DIC(图 5c: $r = -0.9704, n = 6, P < 0.002$)。

3.1.4 农业 农业活动如何影响化学风化作用抑或区域碳循环是一个值得探讨的领域。就贵州全省而言,山地和丘陵面积分别占 72.7% 和 18.1%,旱地分布远大于水田,约为水田的 3 倍(贵州省国土资源厅等, 2017)。一个流域如果旱地多,很可能有较多机会种植 C4 作物(如高粱、玉米、甘蔗、小米、菠萝等)。由于 C4 ($-14.4\text{‰} \pm 2.9\text{‰}, n = 30$) 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值远高于 C3 植物的 ($-28.0\text{‰} \pm 2.5\text{‰}, n = 64$) (Smith and Epstein, 1971), 这样的流域的土壤二氧化碳将会富集重同位素。土壤耕作会导致土壤有机质含量下降、土壤二氧化碳分压降低、降雨在土壤中的居留时间大大缩短等不利于化学风化的因素。由此,耕作实践通常会导致土壤 DIC 和溶解有机碳(DOC)输出速率及通量的下降(Walmsley et al., 2011; Gerke et al., 2016)。同时,耕作还会使土壤孔隙度加大而易于大气二氧化碳的进入、土壤二氧化碳与大气间同位素交换更彻底、土壤有机质不断矿化后残余有机质相对富集重同位素。这些因素都会使土壤二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高,形成相



包括麦翁河流域第 5 号点大屯河和 4 河流汇合后的数据共 6 组

图 5 化学风化与流域要素的关系

Fig. 5 Controls of watershed properties on chemical weathering

对富集重同位素的 DIC。

实际上,农业活动对红枫水库流域碳循环的影响是非常显著的。随着农地分布面积的加大,河流 DIC 含量呈现统计学上具有显著意义的下降(图 5d; $r=-0.8604, n=6, P<0.05$),而 DIC 碳同位素比值也随着农业活动的加强呈现显著意义的升高(图 5d; $r=0.9205, n=6, P<0.01$)。羊昌河流域农地分布面积占比最大,其 DIC 的 $\delta^{13}C$ 值也最高。

3.1.5 采煤 煤中含有大量硫化物,采煤活动大大加剧了煤中硫化物的氧化速度,产生的酸性矿山废水(AMD, acid mine drainage)对流域碳循环会产生显著影响(Ali and Atekwana, 2009; 2011),包括降低 DIC 含量、使 DIC 富集碳重同位素、改变水体化学组成等。

用麦翁河第 8 号点经雨水输入、人类活动和 Na^+ 校正后的 SO_4^{2-} 含量($1550 \mu mol/L$)及 A 值得到的硫酸参与碳酸盐岩风化的占比(87.7%)和河流流量数据,计算得到硫酸风化碳酸盐岩每年以二氧化碳形式释放出的碳通量(C)含量为 $0.23 \times 10^{10} g$ 。折算到整个麦翁河流域后,其释放速率相当于 $11.2 g/m^2$ (为 C 元素含量,余同)。对比表 5 中麦翁河流

域碳酸风化硅酸盐岩和碳酸盐岩吸收二氧化碳的速率($12.5 g/m^2$),可见二者基本相抵。考虑这一因素后,整个红枫水库流域化学风化吸收二氧化碳的净速率也从 $6.0 g/m^2$ 下降到 $4.3 g/m^2$ (表 5),下降了 28%。可见硫酸风化释放的二氧化碳对化学风化有关碳通量的估算是一个不可忽视的因素。采煤活动导致了流域化学风化净吸收二氧化碳能力的下降。

如果将 4 条河流水化学组成按照其年流量进行加权,相当于模拟 4 条河流自然汇合后的情形,得到它们的 SO_4^{2-} 和 Na^+ 浓度分别从 1892 和 $887 \mu mol/L$ 降至 956 和 $337 \mu mol/L$ (表 4)。此时,只能按照硫酸风化生成 HCO_3^- 计算 f 值(表 4),计算结果显示碳酸风化硅酸盐岩、硫酸风化碳酸盐岩、碳酸风化碳酸盐岩贡献的 DIC 分别占 7%、53%和 40%。而用各条河流独自计算结果加和除以总量得到的占比值则分别为 10%、30%和 60%。可见,前者计算的硫酸风化贡献了 53%的 DIC,大大超过了实际贡献值 30%,相应地,也导致其它占比值的差别。

对比表 5 中“全流域 1”和“全流域 2”两组数据,发现 DIC 输出速率一致,这是因为流量加权后

的 DIC 总量差别不大。但是,其它各项分量及碳酸风化吸收二氧化碳的速率都显著不同,后者从 6.0 g/m^2 降到了 4.3 g/m^2 。这个速率尽管与表 5 中整个红枫水库流域 CO_2 净吸收速率 4.4 g/m^2 一致,但却未能反映真实的碳酸风化吸收 CO_2 的速率 6.0 g/m^2 。也就是说,如果从这 4 条河流汇合后的河段采样的话,不能准确捕捉到流域化学风化的信号、不能准确获得流域风化作用吸收二氧化碳的能力、也捕捉不到麦翁河流域硫酸风化释放大量二氧化碳这一事实。

由此可见,如果其它河流也有类似情况,就有一个科学问题值得探讨:要想准确获得流域化学风化信号、准确估算化学风化的各种通量和速率,到底要在多大流域尺度(100 km^2 级、 500 km^2 、还是 1000 km^2 级?)上采样才合适?

3.2 碳酸盐岩化学风化与失踪碳汇

3.2.1 碳汇与失踪碳汇 原则上,能够直接或间接吸收大气二氧化碳的汇,就是碳汇。目前找不到的能够吸收人类活动释放的二氧化碳的汇就是失踪碳汇。

如果一个碳汇在工业革命(约 1850 年)前就已存在,那么,它在自然界碳循环中已经起着作用,不能在工业革命后又把它的全部碳汇能力单独拿出来平衡人类释放的二氧化碳。它在多大程度上能作为失踪碳汇,必须这样评估:以工业革命后的碳汇能力减去工业革命前(以 1850 年时的水平计量)的,如果该值大于零,则增加的部分(注意:仅仅是增加的部分)才能作为失踪碳汇。如果该值小于零,则不仅不能作为失踪碳汇,亏空的部分还需要其它碳汇来填补。作为失踪碳汇,其碳汇能力最好年年见长,即下一年的碳汇能力必须比上一年的大,因为人类释放的二氧化碳一年比一年多。如果下一年的碳汇能力与上一年的持平或下降,那它就不能额外吸收人类在上一年基础上多释放的二氧化碳了。全球陆地、海洋的碳汇能力就是同人类释放的 CO_2 逐年增长相匹配而逐步增强的(Ballantyne et al., 2012; Ciais et al., 2019)。

工业革命前就已经存在的碳汇,如化学风化、水生生物的光合作用、地下水、农业活动、一棵在工业革命前出生而工业革命后还活着的树等等。工业革命后新增的碳汇,如人工封存、捕获、分隔二氧化碳的技术所产生的汇(Kelemen et al., 2020),人工方法提高风化速率而多吸收的二氧化碳(Rau et al., 2007),植树造林的汇等,这些汇的全部均可作

为失踪碳汇。

3.2.2 红枫水库流域化学风化能作为失踪碳汇吗?

综上可知,要回答这个问题,就要比较工业革命前后红枫水库流域碳汇能力的大小。因此,就要考虑影响化学风化的各项因素如岩性、水文、植被、农业、采煤和大气 CO_2 浓度等的变化情况。

岩性:工业革命后,没有发生导致岩性分布模式和岩石类型改变的地质作用,因此这项参数是不变的。

水文:研究区水文测站都是上世纪 50 年代后建立的,要直接了解 1850 年前后的河流流量变化是不可能的。但河流流量终究来源于流域降雨,流量的改变对应于降雨的改变。重建的贵州过去 500 年(1501~1997)旱涝序列显示,1850 年左右,贵州处于相对多雨时期,洪涝灾害频发,从那时至今,显示逐渐干旱的长期趋势(武文辉, 1999)。这与重建的 1470~1949 年的贵州干湿序列(盛叶子等, 2019)是一致的。实测径流资料表明,过去一百多年来(有记录的实测资料开始于约 1870 年),中国长江、黄河、珠江和黑龙江等大河径流量都显示了逐渐减小的趋势(叶柏生等, 2008)。麦翁河 1962~2013 年的实测径流序列的长期趋势也是下降的(程明伟和王永立, 2017)。综上表明,自 1850 年到现在研究区河流的径流量是逐步下降的。

植被:据推算,过去 300 年来,贵州省的森林覆盖是逐步减少的。1700 年全省森林覆盖率为 38.8%,到 1850 年则下降为 26.0%左右,到 1949 年更是低至 12.0%左右(何凡能等, 2007)。国家林业局的数据显示,1988 年贵州森林覆盖率为 12.58%,1993 年为 14.75%,年均增长 0.43%(同期全国年均增长 0.19%)。按此速率,2020 年应为 25.55%,勉强恢复到工业革命前的水平。然而,据贵州省林业局资料,贵州省的森林覆盖率 2017 年已达 55.3%(<http://lyj.guizhou.gov.cn>),按此数据推算 1993 年以来,贵州省森林覆盖率年均增长 1.50%,这太惊人了。一个国外团队新近对全球植被覆盖变化情况的研究(Song et al., 2018)表明,自 1982~2016 年,我国森林面积仅增加了 $3.08 \times 10^5 \text{ km}^2$,以此计算,我国的森林覆盖率在这 34 年间年均增长率只有 0.09%。关于我国森林资源清查数据的可靠性问题,也有专门的讨论(Li et al., 2017)。综合多方资料,我们倾向于认为红枫水库流域的森林覆盖没有恢复到 1850 年的水平。

农业:农业活动的强度与人口数量是正相关的。从 1650~1950 年,我国人口以平缓趋势上升,

1960年后,上升迅猛。1851年,我国约有人口4.3亿,到2014年已达13.7亿(王少泉和曹冬英,2017)。我国是农业大国,农业人口的数量占总人口的主导地位(2010年占比为72%)。贵州省1948年的农业人口约为810万人(亦陶,1989),2010年为2763万人(中华人民共和国国家统计局 <http://www.stats.gov.cn>)。因此,我们推断红枫水库流域工业革命后的农业活动强于工业革命前的。

采煤:研究流域的煤矿开采活动可能都是新中国成立后进行的,随着采煤技术的进步,年采煤量逐年提升。据天眼查(<https://www.tianyancha.com>)数据显示,红枫湖流域先后成立采煤企业100余家,采煤活动大多始于上世纪90年代。我们初步判断采煤活动对风化作用的影响是工业革命后的强于工业革命前的。

大气二氧化碳浓度:目前的大气二氧化碳浓度为407 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,而1850年仅为280 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。大气二氧化碳浓度的升高可以促进植物的光合作用,提高初级生产力,还导致植物叶片气孔开度下降,蒸腾作用减弱而植物用水效率提升,这就是所谓的二氧化碳的化肥效应。这一效应作用于土壤会导致土壤二氧化碳分压、土壤含水量的上升,从而导致风化作用 CO_2 吸收速率的提升。实测数据表明,大气二氧化碳浓度每提升100 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,河流DIC浓度提升12%(Karberg et al., 2005)。模型模拟的结果是大气二氧化碳浓度每提升100 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,风化作用吸收二氧化碳的速率就提升约10%(Beaulieu et al., 2012)。按后者的数据,在目前的大气二氧化碳浓度水平下红枫水库流域风化吸收二氧化碳的速率可以提升12.7%。然而,如前所述,硫酸风化释放二氧化碳导致红枫水库流域吸收二氧化碳的速率下降了28%。可见,单是硫酸的这一效应的一半就完全抵消了大气 CO_2 浓度升高对风化作用产生的化肥效应;而且,红枫水库流域硫酸风化还贡献了不吸收二氧化碳的DIC约30%。所以,大气二氧化碳浓度升高产生的化肥效应并没有起到提升红枫水库流域化学风化的二氧化碳净吸收速率的作用。

综上所述可以基本确定,导致化学风化碳汇能力增强的因素(水文、植被)都是工业革命后小于工业革命前的,而导致化学风化碳汇能力下降的因素(农业、采煤)都是工业革命后大于工业革命前的。工业革命后 CO_2 的化肥效应导致的 CO_2 吸收效率的提升又被硫酸风化释放 CO_2 的效应的一半抵消了。据此推测,目前红枫水库流域化学风化碳汇能力还

没有恢复到工业革命前的水平,红枫水库流域岩石(无论是碳酸盐岩还是硅酸盐岩)的化学风化不能作为失踪碳汇。

3.2.3 全球化学风化通量与失踪碳汇 全球河流每年向海洋传输的DIC(碳C)大约0.43 Pg(Meybeck, 1987)。这个通量实际上是各类岩石共同风化的产物,我们假定这个通量(C)全部是由碳酸盐岩的风化贡献的,不考虑其它如硝酸、硫酸风化碳酸盐岩的贡献及硫酸风化释放的二氧化碳。那么,这个通量的一半,即0.22 Pg就是碳酸盐岩风化每年吸收的二氧化碳总量。

目前,尚没有数据能够评估工业革命前、后全球碳酸盐岩风化所形成的碳汇能力的大小,我们假定这个数值不变,都为0.22 Pg。失踪碳汇大约1~2 Pg,我们取中间值1.5 Pg。按照增量作为失踪碳汇的原则,风化作用必须提高约7倍(1.5/0.22)才能抵消全部失踪碳汇。这完全是不可能发生的情形,风化作用提升一倍都需要多种因素协同作用都产生正反馈才能达到。所以,寻找失踪碳汇恐怕还得多辟途径。

4 结论

(1)展示了红枫水库流域水化学组成的全景图,对流域各项特性进行了量化,从而使得化学风化参数和流域特性之间的定量统计分析成为可能。

(2)提供了一整套利用水化学组成计算硫酸和碳酸风化碳酸盐岩和硅酸盐岩对DIC贡献的方法,注入了新的元素比值,给出了两种情况下酸量分配A值与硅酸盐岩和碳酸盐岩风化后所产生的阳离子正电荷比值之间的关系。提供了判断硫酸风化是生成碳酸氢根还是释放二氧化碳的可行方法,并认为麦翁河流域硫酸风化碳酸盐岩主要是释放二氧化碳的观点。当然,硫酸风化碳酸盐岩也可能释放二氧化碳和生成碳酸氢根在不同阶段都有发生,如何判断此种情况是一个潜在的挑战。

(3)化学风化的原始信号随着流域面积的加大和水库修建面临失真的可能,传统的在大流域出口设立采样点的模式可能不能精确估算化学风化的各项通量。从而认为有必要评估研究化学风化的流域空间尺度和采样点的空间布设方式。

(4)根据红枫水库流域岩石风化的各种影响因素(岩性、水文、植被、农业、采煤、大气二氧化碳浓度)和工业革命前后这些因素的变化情况,推知红枫水库流域岩石的化学风化还没有恢复到工业革命前的水平,该流域目前的化学风化不能与失踪碳

汇相关联。

(5)提供了评估碳酸盐岩化学风化或岩石化学风化与失踪碳汇关系的一个实例,推出了认识碳汇与失踪碳汇的一个视角。在目前的知识背景下,应审慎考虑碳酸盐岩化学风化与失踪碳汇的关系。

致谢:本工作所有气象数据均来自中国气象数据网(<http://data.cma.cn>)。野外工作得到中国地质大学(北京)朱建明教授团队的大力协助!在此一并致谢。

参考文献 (References):

- Ali H N, Atekwana E A. 2009. Effect of progressive acidification on stable carbon isotopes of dissolved inorganic carbon in surface waters. *Chemical Geology*, 260(1-2): 102-111
- Ali H N, Atekwana E A. 2011. The effect of sulfuric acid neutralization on carbonate and stable carbon isotope evolution of shallow groundwater. *Chemical Geology*, 284(3-4): 217-228
- Ballantyne A P, Alden C B, Miller J B, Tans P P, White J W C. 2012. Increase in observed net carbon dioxide uptake by land and oceans during the past 50 years. *Nature*, 488(7409): 70-72
- Bayon G, Dennielou B, Etoubleau J, Ponzevera E, Toucanne S, Bernell S. 2012. Intensifying weathering and land use in iron age central Africa. *Science*, 335(6073): 1219-1222
- Beaulieu E, Godd ris Y, Donnadiou Y, Labat D, Roelandt C. 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349
- Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*, 283(7): 641-683
- Brinck E L, Drever J I, Frost C D. 2008. The geochemical evolution of water coproduced with coalbed natural gas in the Powder River Basin, Wyoming. *Environmental Geosciences*, 15(4): 153-171
- Butler J N. 1982. Carbon dioxide equilibria and their applications. Reading: Addison-Wesley Publishing Company
- Calmels D, Gaillardet J, François L. 2014. Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chemical Geology*, 390: 74-86
- Cerling T E, Solomon D K, Quade J, Bowman J R. 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3403-3405
- Ciais P, Tan J, Wang X, Roedenbeck C, Chevallier F, Piao S L, Morarty R, Broquet G, Le Qu r  C, Canadell J G, Peng S, Poulter B, Liu Z, Tans P. 2019. Five decades of northern land carbon uptake revealed by the interhemispheric CO₂ gradient. *Nature*, 568(7751): 221-225
- Coplen T B. 1996. New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(17): 3359-3360
- Craig H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3(2-3): 53-92
- Deirmendjian L, Abril G. 2018. Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: Isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed. *Journal of Hydrology*, 558: 129-143
- Friedlingstein P, Jones M W, O'Sullivan M, Andrew R M, et al. 2019. Global carbon budget 2019. *Earth System Science Data*, 11(4): 1783-1838
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, All gre C J. 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1-4): 3-30
- Gerke H H, Rieckh H, Sommer M. 2016. Interactions between crop, water, and dissolved organic and inorganic carbon in a hummocky landscape with erosion-affected pedogenesis. *Soil and Tillage Research*, 156: 230-244
- Gibbs R J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170(3962): 1088-1090
- Han G L, Liu C Q. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 204(1-2): 1-21
- Houghton R A. 2007. Balancing the global carbon budget. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35: 313-347
- Inderm hle A, Stocker T F, Joos F, Fischer H, Smith H J, Wahlen M, Deck B, Mastroianni D, Tschumi J, Blunier T, Meyer R, Stauffer B. 1999. Holocene carbon-cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica. *Nature*, 398(6723): 121-126
- Karberg N J, Pregitzer K S, King J S, Friend A L, Wood J R. 2005. Soil carbon dioxide partial pressure and dissolved inorganic carbonate chemistry under elevated carbon dioxide and ozone. *Oecologia*, 142(2): 296-306
- Kelemen P B, McQueen N, Wilcox, Renforth P, Dipple G, Vankeuren A P. 2020. Engineered carbon mineralization in ultramafic rocks for CO₂ removal from air: Review and new insights. *Chemical Geology*, 550: 119628
- Kump L R, Brantley S L, Arthur M A. 2000. Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28: 611-667
- Li Y, Wang Y G, Houghton R A, Tang L S. 2015. Hidden carbon sink beneath desert. *Geophysical Research Letters*, 42(14): 5880-5887
- Li Y, Sulla-Menashe D, Motesharrei S, Song X P, Kalnay E, Ying Q, Li S C, Ma Z W. 2017. Inconsistent estimates of forest cover change in China between 2000 and 2013 from multiple datasets: Differences in parameters, spatial resolution, and definitions. *Scientific Reports*, 7: 8748
- Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. 2010. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Science Reviews*, 99(3-4): 162-172
- Marandi A, Shand P. 2018. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. *Applied Geochemistry*, 97: 209-212
- Meybeck M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 282(5): 401-428
- Myneni R B, Dong J, Tucker C J, Kaufmann R K, Kauppi P E, Liski J, Zhou L, Alexeyev V, Hughes M K. 2001. A large carbon sink in the woody biomass of Northern forests. *Proceedings of the National*

- Academy of Sciences of the United States of America, 98(26): 14784-14789
- Plummer L N, Busenberg E. 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6): 1011-1040
- Polsenaere P, Abril G. 2012. Modelling CO₂ degassing from small acidic rivers using water p_{CO₂}, DIC and δ¹³C-DIC data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91: 220-239
- Rau G H, Knauss K G, Langer W H, Caldeira K. 2007. Reducing energy-related CO₂ emissions using accelerated weathering of limestone. *Energy*, 32(8): 1471-1477
- Raymond P A, Oh N H, Turner R E, Broussard W. 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature*, 451(7177): 449-452
- Raymond P A, Oh N H. 2009. Long term changes of chemical weathering products in rivers heavily impacted from acid mine drainage: Insights on the impact of coal mining on regional and global carbon and sulfur budgets. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(1-2): 50-56
- Sharma S, Sack A, Adams J P, Vesper D J, Capo R C, Hartsock A, Edenborn J M. 2013. Isotopic evidence of enhanced carbonate dissolution at a coal mine drainage site in Allegheny County, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 29: 32-42
- Smith B N, Epstein S. 1971. Two categories of ¹³C/¹²C ratios for higher plants. *Plant Physiology*, 47(3): 380-384
- Song X P, Hansen M C, Stehman S V, Potapov P V, Tyukavina A, Vermote E F, Townshend J R. 2018. Global land change from 1982 to 2016. *Nature*, 560(7720): 639-643
- Spence J, Telmer K. 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, δ¹³C_{DIC}, and δ³⁴S_{SO₄} in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23): 5441-5458
- Stephens B B, Gurney K R, Tans P P, Sweeney C, Peters W, Bruhwiler L, Ciais P, Ramonet M, Bousquet P, Nakazawa T, Aoki S, Machida T, Inoue G, Vinnichenko N, Lloyd J, Jordan A, Heimann M, Shibistova O, Langenfelds R L, Steele L P, Francey R J, Denning A S. 2007. Weak northern and strong tropical land carbon uptake from vertical profiles of atmospheric CO₂. *Science*, 316(5832): 1732-1735
- Sundquist E T. 1993. The global carbon dioxide budget. *Science*, 259(5097): 934-941
- Tao F X. 2017. Air-water CO₂ flux in an algae bloom year for Lake Hongfeng, Southwest China: Implications for the carbon cycle of global inland waters. *Acta Geochimica*, 36(4): 658-666
- Walmsley D C, Siemens J, Kindler R, Kirwan L, Kaiser K, Saunders M, Kaupenjohann M, Osborne B A. 2011. Dissolved carbon leaching from an Irish cropland soil is increased by reduced tillage and cover cropping. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 142(3-4): 393-402
- Zarfl C, Lundsdon A E, Berlekamp J, Tydecks L, Tockner K. 2015. A global boom in hydropower dam construction. *Aquatic Sciences*, 77(1): 161-170
- Zhou G Q, Huang J J, Tao X D, Luo Q L, Zhang R T, Liu Z H. 2015. Overview of 30 years of research on solubility trapping in Chinese karst. *Earth-Science Reviews*, 146: 183-194
- Zhu S F, Liu C Q. 2006. Vertical patterns of stable carbon isotope in soils and particle-size fractions of karst areas, Southwest China. *Environmental Geology*, 50(8): 1119-1127
- 程明伟, 王永立. 2017. 桃花源河径流规律分析. *水资源开发与与管理*, (9): 55-58, 68
- 高一, 卫滇萍. 2005. 贵州省2002年酸雨污染情况分析. *地球与环境*, 33(1): 59-62
- 贵州省地方志编纂委员会. 1988. 贵州省志-地理志(下). 贵阳: 贵州人民出版社
- 贵州省国土资源厅, 贵州省统计局, 贵州省第一次全国地理国情普查领导小组办公室. 2017. 贵州省第一次全国地理国情普查公报
- 韩贵琳, 刘从强. 2005. 贵阳地区雨水化学与Sr同位素地球化学. *环境化学*, 24(2): 213-218
- 韩贵琳, 唐杨, 谭秋. 2008. 喀斯特森林雨水的地球化学特征——以贵州茂兰国家级自然保护区为例. *矿物岩石地球化学通报*, 27(4): 363-368
- 何凡能, 葛全胜, 戴君虎, 林珊珊. 2007. 近300年来中国森林的变迁. *地理学报*, 62(1): 30-40
- 李巍, 李佳, 侯锦湘, 高芳. 2010. 贵州龙里实验区酸性降水特征及变化趋势. *中国环境科学*, 30(2): 155-160
- 廖桢, 刘明华. 2004. 遵义市中心城区降水化学特征分析. *遵义医学院学报*, 27(3): 293-295
- 罗进, 安艳玲, 吴起鑫, 杨瑞东, 蒋浩, 彭文博, 于霞, 吕婕梅. 2014. 赤水河中下游冬季河水化学空间分布特征分析. *地球与环境*, 42(3): 297-305
- 申泰铭, 邢必果, 李为, 余龙江. 2014. 不同种类微生物及其碳酸酐酶对CO₂-H₂O-碳酸盐系统中碳酸盐岩的溶蚀作用. *矿物岩石地球化学通报*, 33(6): 797-800
- 盛叶子, 曾蒙秀, 彭海军, 李雪, 高洋, 朱丽东, 李凤全, 胡忠行, 苏婕, 余奕泓. 2019. 1470~1949年贵州地区干湿序列的重建及其影响分析. *长江流域资源与环境*, 28(6): 1354-1364
- 王少泉, 曹冬英. 2017. 中国人口变迁曲线研究——基于公元前340年-公元2014年的数据. *商丘师范学院学报*, 33(1): 87-92
- 王欣. 2004. 都匀市区酸雨现状及成因浅析. *黔南民族师范学院学报*, 24(6): 47-49, 65
- 吴起鑫, 韩贵琳, 陶发祥, 唐杨. 2011. 西南喀斯特农村降水化学研究: 以贵州普定为例. *环境科学*, 32(1): 26-32
- 武文辉. 1999. 贵州500年旱涝分析及趋势预测. *贵州气象*, 23(3): 15-20
- 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 2010. 贵阳大气降水化学特征及来源分析. *中国环境科学*, 30(12): 1590-1596
- 肖劲松, 彭晓渝, 杨红, 杨胜忠, 张海燕, 杨莫大, 杨正军, 杨正华. 2007. 雷公山国家级自然保护区森林降水化学特征的初步分析. *贵州科学*, 25(S1): 502-509
- 叶柏生, 陈鹏, 丁永健, 杨大庆, 李翀, 沈永平. 2008. 100多年来东亚地区主要河流径流变化. *冰川冻土*, 30(4): 556-561
- 亦陶. 1989. 解放前贵州人均耕地面积的统计. *贵州文史丛刊*, (2): 43
- 左禹政. 2017. 贵州省都柳江流域水化学特征分析及影响研究. 硕士学位论文. 贵州: 贵州大学

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)