

青藏高原小流域化学风化过程及其 CO₂ 消耗通量: 以尼洋河为例

刘旭^{1,2} 张东³ 高爽^{1,2} 吴婕^{1,2} 郭建阳¹ 赵志琦^{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; ³河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454000)

摘要 青藏高原是研究构造隆升-地表风化-气候变化关系的理想场所。以尼洋河流域为研究对象, 借助水化学和正演模型, 研究硫酸参与的地表风化过程及其对区域 CO₂ 消耗通量和气候变化的影响。结果表明: (1) 尼洋河河水的水化学类型主要为 HCO₃ · SO₄-Ca · Mg 和 HCO₃ · SO₄-Ca 型, 河水阳离子主要来源于碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化, 分别贡献了河水阳离子总量的 79.4% 和 11.7%; (2) 流域内发生了明显的硫化物矿物的化学风化现象, 其风化速率 (13.5 t · km⁻² · a⁻¹) 为流域内硅酸盐矿物风化速率 (4.46 t · km⁻² · a⁻¹) 的 3 倍; (3) 硫酸参与碳酸盐矿物化学风化引起的 CO₂ 净释放量在很大程度上抵消了流域内碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化引起的 CO₂ 消耗通量。

关键词 青藏高原; 硫酸; 矿物化学风化; CO₂ 消耗通量; 尼洋河

Chemical weathering and CO₂ consumption flux in Tibetan Plateau: A case of Niyang River catchment. LIU Xu^{1,2}, ZHANG Dong³, GAO Shuang^{1,2}, WU Jie^{1,2}, GUO Jian-yang¹, ZHAO Zhi-qi^{1*} (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China).

Abstract: Tibetan Plateau is an ideal place to study the relationship between tectonic uplift, surface weathering and climate change. Here, the role of sulfuric acid in carbonate and silicate weathering and its effects on the corresponding CO₂ consumption flux and climate change were investigated in Niyang River catchment using hydrochemical method and forward model. The results showed that: (1) The hydrochemical type of Niyang River was characterized by HCO₃ · SO₄-Ca · Mg and HCO₃ · SO₄-Ca. The cations in river water were mainly derived from weathering of carbonate and silicate, contributing to 79.4% and 11.7% of the total water cation, respectively. (2) There was substantial chemical weathering of sulfide minerals in the catchment, with weathering rate (13.5 t · km⁻² · a⁻¹) being three times as high as that of the silicate mineral weathering (4.46 t · km⁻² · a⁻¹). (3) The net CO₂ emissions during chemical weathering of carbonate resulted by sulfuric acid, to a large extent, could offset the CO₂ consumption caused by carbonate-silicate mineral weathering in Niyang River catchment.

Key words: Tibet Plateau; sulfuric acid; mineral chemical weathering; CO₂ consumption; Niyang River.

河流的水化学特征和地球化学特点反映了地表风化、剥蚀作用的强弱, 岩石风化作用的产物也是河

流的主要物质来源, 所以研究风化作用对河流水文地球化学特征的影响广受重视, 具有重要的理论意义。河流主要离子所反映的流域地表化学剥蚀通量和剥蚀速率, 是研究物质在陆地-河流-海洋之间地球化学循环的重要内容之一。硅酸盐矿物化学风化

国家自然科学基金项目 (41661144042、41573095、41210004、91647205) 资助。

收稿日期: 2018-01-11 接受日期: 2018-01-24

* 通讯作者 E-mail: zhaozhiqi@vip.skleg.cn

吸收来自大气和土壤中的 CO₂,以 HCO₃⁻形式输送至海洋后有一半的 CO₂ 会以碳酸盐形式沉积到海底(Hartmann *et al.*, 2009; Emberson *et al.*, 2017),所以硅酸盐风化是气候变化重要的负反馈机制(Walker *et al.*, 1981; Spence *et al.*, 2005)。但 CO₂ 并不是参与全球碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化过程的唯一媒介(Calmels *et al.*, 2007),来自硫化物氧化的硫酸也是重要的风化媒介(Calmels *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008, 2011, 2014; Brunet *et al.*, 2011; 张东等, 2015; 谢银财等, 2017)。SO₄²⁻在海洋中驻留时间约 8.7 Ma(Spence *et al.*, 2005; 刘丛强等, 2008),是 HCO₃⁻驻留时间的 100 倍左右(刘丛强等, 2008),所以 HCO₃⁻先于 SO₄²⁻被去除,生成 CaCO₃ 沉淀,并释放出最初源于碳酸盐岩风化的 CO₂。因此硫酸参与碳酸盐岩化学风化的结果是释放海洋先前沉积在碳酸盐岩中的 CO₂。

青藏高原是世界第三极,印度板块和亚洲板块碰撞造成喜马拉雅山和青藏高原隆升(Wu *et al.*, 2005),大量的岩石裸露加剧了地表岩石的风化过程,通过消耗大气 CO₂,影响全球气候变化(秦建华等, 2000; 吴卫华等, 2007)。青藏高原大江大河众多,每年向海洋输送大量溶解组分(Hren *et al.*, 2007),是研究构造-气候关系的理想场所。近年来,硫酸参与碳酸盐岩风化越来越受到人们的重视(Lerman *et al.*, 2007; 刘丛强等, 2008; 李军等, 2010; Li *et al.*, 2014; 陶正华等, 2015),国内外学者对青藏高原地区岩石化学风化速率以及 CO₂ 消耗通量进行了大量研究(Gaillardet *et al.*, 1999; 吴卫华等, 2007; Chetelat *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014),以评估青藏高原隆升对全球大气 CO₂ 浓度变化的影响(吴卫华等, 2007),但对该地区硫酸参与岩石化学风化及其 CO₂ 净释放量的认识还不足。本研究选择雅鲁藏布江一级支流尼洋河流域为研究对象,借助水化学方法,通过正演模型对尼洋河流域的岩石风化速率和 CO₂ 的消耗通量进行计算,借以阐明硫化物矿物氧化生成的硫酸参与岩石矿物化学风化过程及其对区域 CO₂ 消耗通量的影响。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

尼洋河位于雅鲁藏布江中下游的北岸,介于 29°28'N—30°31'N 和 92°10'E—94°35'E,东西长约 230 km,南北宽约 110 km,流域面积 17535 km²,是

雅鲁藏布江五大支流之一。发源于米拉山西侧的错木梁拉,自西向东汇入雅鲁藏布江。尼洋河全长 307.5 km,河源海拔约 5000 m,河口海拔 2920 m,落差达 2080 m(张娜等, 2009)。尼洋河按流域面积为雅鲁藏布江第四大支流,但流量仅次于帕隆藏布。根据河谷地貌与河道的特点,达瓦次仁等(2008)将尼洋河分为上游段(河源至工布江达),中游段(工布江达至八一镇)和下游段(八一镇至河口)。尼洋河流域地处中纬度地带,兼受印度洋暖流与北方寒流的影响,属半湿润半干旱区。根据水文站 1979—2004 年的资料记录,上游多年平均气温为 7.6 °C,下游为 8.6 °C,自 1979 年以来呈波动上升的趋势。流域内年降水量为 600~900 mm,径流量年内集中程度高,汛期主要集中在 6—9 月,占总径流量的 90%左右(张涛等, 2017)。

尼洋河流域地质条件复杂,出露岩石类型多样。上游白垩系似斑状黑云二长花岗岩、花岗闪长岩分布广泛;中游石炭系、二叠系地层分布广,主要为板岩、千枚岩、石英岩、二云片岩、变质石英砂岩夹变质含砾砂岩、大理岩;中下游古近系黑云二长花岗岩、二云二长花岗岩、二云母二长花岗岩呈块状分布;下游地区主要为新元古界-中元古界片岩、片麻岩、石英岩、大理岩等,也有较少的古近系花岗岩类分布。矿物成分以云母、长石、石英为主。尼洋河河道两侧广泛发育第四系沉积,中上游一二级阶地、河漫滩分布有砾石、砂质黏土、腐殖土层等,下游三级阶地、多级平台、陡崖分布有砾石、砂、黏土等冲积物。

1.2 采样与分析

尼洋河支流众多,较大的支流有白曲、娘曲、泥曲、巴河、克拉曲等。我们于 2016 年 8 月系统采集了河水样品 18 件,其中干流(M)样品 11 件,支流(T)样品 7 件(图 1)。现场用便携式多参数水质分析仪(Germany, WTW, Multi 3430)测量河水温度、pH、溶解氧和电导率。样品采集后于 24 h 内用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤。阳离子待测样品用 60 mL 低密度聚乙烯窄口瓶收集,加入 1 滴二次蒸馏的浓硝酸,瓶内不留空气,并用封口膜将瓶口密封。阴离子待测样不添加保护剂,用同样的窄口瓶收集,密封后存储于 4 °C 的车载冰箱。HCO₃⁻用 0.01 mol·L⁻¹ 的稀盐酸滴定。Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 和溶解性硅用电感耦合等离子体发射光谱仪(USA, Varian, Vista MPX)测定。Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 用离子色谱仪(USA, Dionex, ICS-90)测定,测试精度均优于 5%。阴阳离

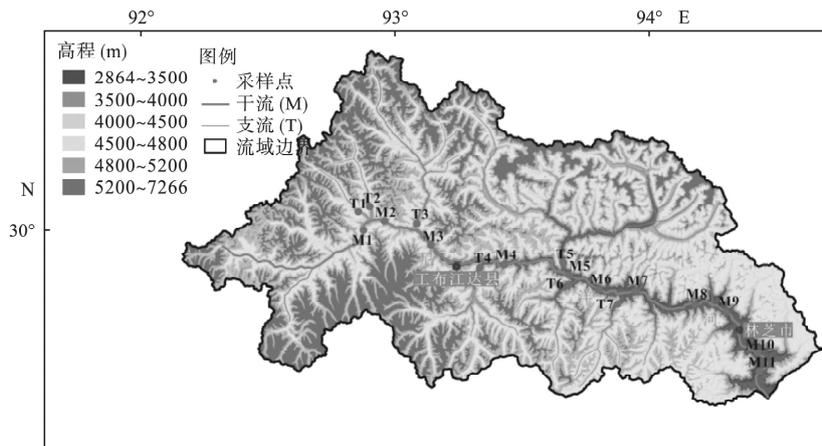


图 1 尼洋河采样点示意图

Fig.1 Map of the sampling sites along the Niyang River

子测试结果见表 1,上述测试均在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完成。

1.3 质量控制

采用电荷质量平衡法检验测试结果可靠性,根据溶解性总阳离子当量(TZ⁺)和溶解性总阴离子当量(TZ⁻)之间进行比较,计算得出无机净电荷平衡(NICB,%)。如果NICB值在-10%~10%,则认为水中可溶性的阴阳离子达到平衡,水化学分析结果可靠(Noh et al., 2009)。尼洋河流域干流和支流河

水NICB值变化范围为-4.4%~10.5%(表1),其中89%的河水样品NICB值介于-10%~10%,因此本研究所得出的水质分析结果是可靠的。

2 结果与讨论

2.1 尼洋河水化学的基本特征

尼洋河河水pH介于7.62~8.13。其中干流pH变化范围为7.62~8.09,支流pH为7.64~8.13(表1)。河水的TDS在51.7~112 mg·L⁻¹变化,平均值

表 1 尼洋河河水水化学组成及其特征

Table 1 Hydrochemical characteristics and compositions of water in Niyang River

采样点	离源头距离 (km)	pH	EC (μS·cm ⁻¹)	Na ⁺ (μmol·L ⁻¹)	K ⁺ (μmol·L ⁻¹)	Mg ²⁺ (μmol·L ⁻¹)	Ca ²⁺ (μmol·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (μmol·L ⁻¹)	Cl ⁻ (μmol·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (μmol·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (μmol·L ⁻¹)	SiO ₂ (μmol·L ⁻¹)	TDS (mg·L ⁻¹)	TZ ⁺ (μeq·L ⁻¹)	TZ ⁻ (μeq·L ⁻¹)	NICB (%)
M1	106	8.08	138	62.0	17.5	223	503	808	8.4	307	6.1	86.8	112	1532	1437	6.2
M2	113	8.01	141	58.7	14.7	213	496	808	11.8	316	6.4	67.8	111	1491	1459	2.1
M3	138	8.09	127	54.4	12.0	185	462	808	10.7	254	7.6	64.7	103	1361	1335	1.9
M4	171	7.93	117	58.2	12.1	159	410	760	11.6	223	6.3	62.0	94.3	1208	1224	-1.3
M5	202	7.87	94.7	57.9	11.8	104	367	618	11.6	156	5.2	56.6	75.8	1012	946	6.4
M6	214	7.86	102	54.6	15.2	117	378	594	12.3	175	5.2	61.3	77.2	1059	961	9.3
M7	228	7.88	95.3	53.3	4.9	33.0	243	542	11.1	40.5	3.2	72.3	53.8	610	637	-4.4
M8	258	7.84	97.0	47.7	12.8	113	363	575	9.2	165	1.7	62.7	73.9	1012	915	9.5
M9	264	7.62	70.8	57.9	14.8	79.2	274	574	10.1	104	5.7	76.8	65.1	780	798	-2.4
M10	289	7.93	108	49.9	15.0	110	355	594	10.2	150	4.1	68.9	74.0	995	909	8.6
M11	296	8.02	93.0	48.0	13.5	106	345	575	10.9	151	5.3	66.8	72.3	964	893	7.4
T1	109	7.86	160	57.4	15.5	280	485	333	5.9	561	7.9	63.5	107	1603	1469	8.4
T2	111	8.13	110	53.8	8.2	173	406	760	3.3	171	6.5	53.6	88.5	1220	1113	8.8
T3	129	8.02	118	63.5	14.6	176	452	808	10.0	192	7.7	55.0	96.2	1335	1209	9.4
T4	163	7.97	92.6	53.9	11.0	96.5	335	523	11.0	168	4.3	60.1	69.6	927	874	5.8
T5	193	7.76	86.0	47.6	12.4	79.9	375	599	10.8	127	3.7	52.1	71.0	969	867	10.5
T6	204	7.64	69.3	51.9	12.4	80.9	236	356	7.4	129	5.7	65.6	51.7	699	627	10.3
T7	222	7.71	52.3	48.0	12.8	115	360	580	12.7	169	6.6	60.8	74.9	1012	937	7.4

TZ⁺ = 2Ca²⁺ + 2Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺; TZ⁻ = 2SO₄²⁻ + HCO₃⁻ + Cl⁻ + NO₃⁻; NICB = (TZ⁺ - TZ⁻) / TZ⁺ × 100%.

81.8 mg · L⁻¹。其中干流 TDS 在 53.8 ~ 112 mg · L⁻¹, 平均值 83.0 mg · L⁻¹; 支流 TDS 为 51.7 ~ 107 mg · L⁻¹, 平均值 79.8 mg · L⁻¹。从上游到下游, 河水 pH 和 TDS 大致呈现下降的趋势, 该结果与刘昭等(2011)的研究结果基本一致。

尼洋河河水溶解性总离子当量(TZ⁺)变化范围为 610~1603 μeq · L⁻¹, 平均值为 1099 μeq · L⁻¹ (表 1), 低于全球河水均值(1250 μeq · L⁻¹) (Merbeck, 1979), 低于我国长江(2800 μeq · L⁻¹)、乌江(4140 μeq · L⁻¹) 和黄河流域河水均值(7940 μeq · L⁻¹) (Han *et al.*, 2004; 何姜毅等, 2017)。从上游到下游, 河水 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度逐渐降低, 但 Na⁺、K⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 浓度变化不大。

Piper 图可以直观反映河流水体主要离子组成特征, 辨别其控制因素(Piper, 1944), 同时也能够揭示水化学成分的演化。图中主要的阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺+K⁺) 和阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻+CO₃²⁻) 均以毫克当量浓度的百分数来表示(王瑞久, 1983)。从图 2 可以看出, Ca²⁺和 Mg²⁺毫克当量浓度占阳离子总量的百分数在 60%~80%和 10%~40%, 而 Na⁺+K⁺之和的贡献在 5%~10%。由于尼洋河河水 pH 在 7.62~8.13, 因此河水中 CO₃²⁻ 的贡献可以忽略不计。HCO₃⁻毫克当量浓度占阴离子总量的百分数达 50%~70%。SO₄²⁻对大多数河水阴离子的贡献为 25%~45%, Cl⁻ 仅占 1%左右。依据舒卡列夫分类法(寇文杰, 2012), 尼洋河河水水化学类型主要以 HCO₃ · SO₄-Ca · Mg 和 HCO₃ · SO₄-Ca 型为主。

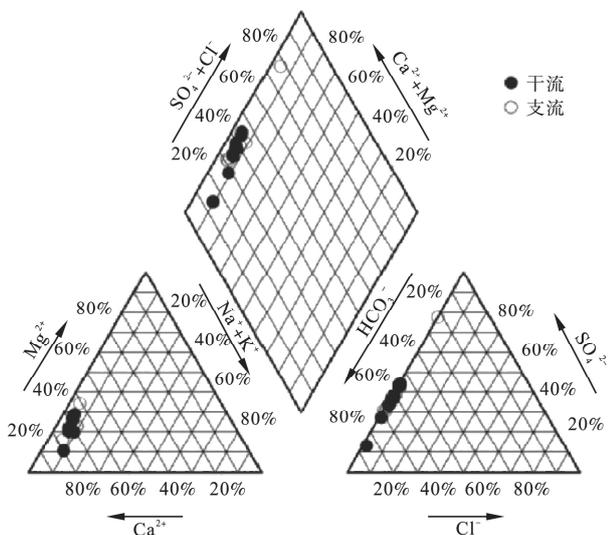


图 2 尼洋河河水 Piper 三线图
Fig.2 Piper map of water in Niyang River

2.2 河水溶解性离子的来源

河水中可溶性物质有 3 个主要来源: 大气输入(主要为大气降水输入)、陆地和水体生物降解以及表层岩石的风化释放(张利田, 1998)。而 Gibbs 图可以将河水化学组分的影响因素归于大气降水、岩石风化和蒸发结晶三类, 并可以直观地比较各类河水的化学组成、形成原因和彼此间的相互关系。

从图 3 可以看出, 所有数据点均落在图的中部左侧, 河水 TDS 主要集中在 10~100 mg · L⁻¹, 且具有较低的 Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺) 或 Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻) 比值(小于 0.5), 说明尼洋河河水离子成分主要受岩石风化作用的影响。

碳酸盐矿物风化产生的 Ca²⁺/Na⁺、Mg²⁺/Na⁺ 和 HCO₃⁻/Na⁺ 摩尔比分别接近于 50、20 和 120, 硅酸盐矿物风化产生的 Ca²⁺/Na⁺、Mg²⁺/Na⁺ 和 HCO₃⁻/Na⁺ 摩尔比分别接近于 0.35、0.24 和 2, 而蒸发岩溶解产生的 Ca²⁺/Na⁺、Mg²⁺/Na⁺ 和 HCO₃⁻/Na⁺ 摩尔比分别接近于 0.17、0.02 和 0.3 (Gaillardet *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2014)。尼洋河河水 Ca²⁺/Na⁺ 比值介于 4.55~8.49, Mg²⁺/Na⁺ 比值介于 0.62~4.88, 而 HCO₃⁻/Na⁺ 比值介于 5.80~14.84 (图 4)。因此, 尼洋河河水离子成分主要受碳酸盐矿物和硅酸盐矿物风化影响。

2.3 硫酸参与岩石化学风化机制

水-岩作用过程中, 如果仅是碳酸对碳酸盐矿物的溶解, [Ca²⁺+Mg²⁺]/[HCO₃⁻] 的当量比应为 1, 而 [SO₄²⁻]/[HCO₃⁻] 的当量比值接近零。若硫酸参与了水-岩作用时, 水体中 [Ca²⁺+Mg²⁺]/[HCO₃⁻] 比值将增大, [SO₄²⁻]/[HCO₃⁻] 比值也将增大。此时, 水体中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 需要 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 共同来平衡。当碳酸和硫酸同时对碳酸盐矿物的溶解达到平

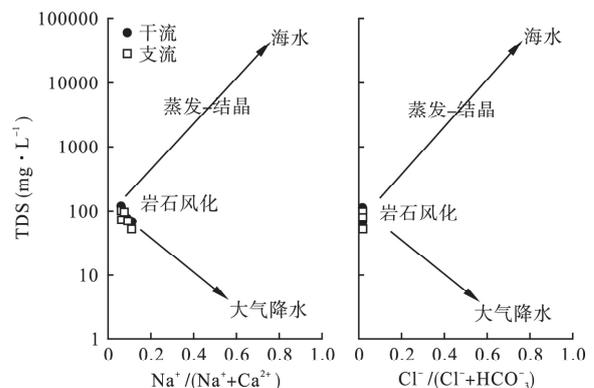


图 3 尼洋河河水的 Gibbs 图
Fig.3 Gibbs diagram of water in Niyang River

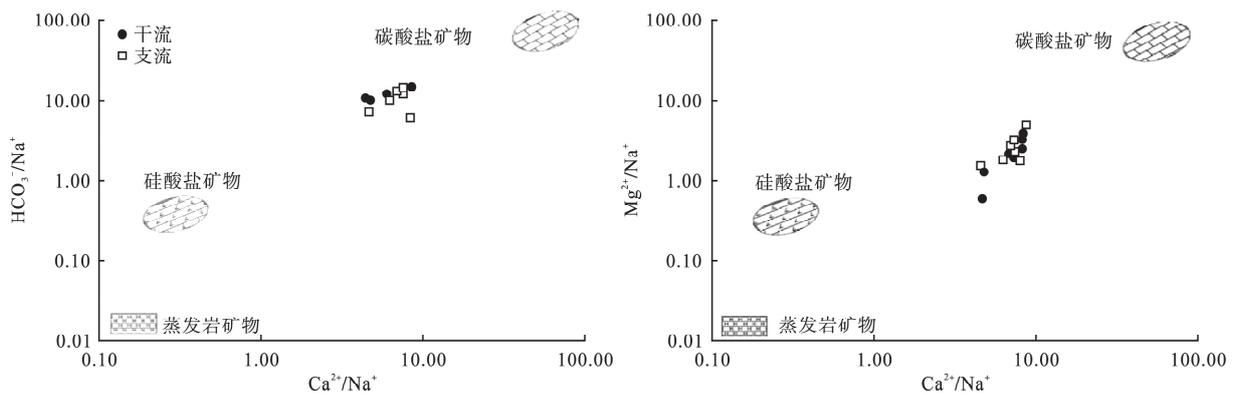


图4 $[\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+]$ 和 $[\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+]$ 的关系图(摩尔比)

Fig.4 Mixing diagrams using Na-normalized molar ratios in the dissolved phase of Niyang River

衡时,水体中的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值约为1.5,而 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值约为0.5,即图5中十字线中心“A”点。当 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值继续升高时,需要用石膏矿物的溶解来保持水体中阴、阳离子的平衡,并且逐渐占据主导地位(刘丛强,2007)。

尼洋河河水样品基本分布在“A”点附近(图5),仅有少数几个点位于“A”点两端。上述 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 变化关系表明,在尼洋河流域,硫酸参与了碳酸盐矿物的风化过程。通过地质背景调查发现,在支流采样点T1上有一个铅锌多金属矿床,洞中矿多,主要的矿石矿物为磁黄铁矿、黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等(辛存林等,2013)。水-岩作用过程中金属硫化物氧化产生硫酸,之后和方解石、白云石发生化学反应使得T1点 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值升高。流域内未见石膏明显分布,所

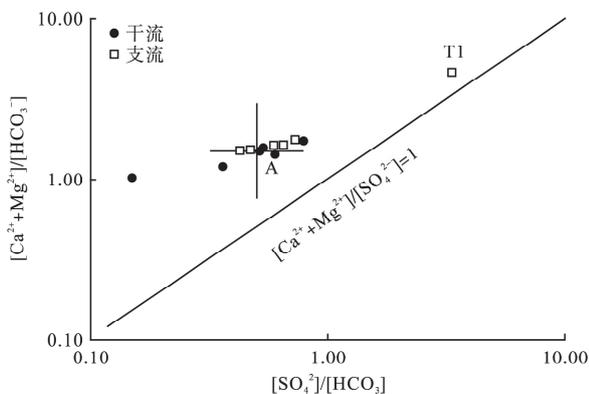


图5 尼洋河河水中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ (当量浓度比值)之间的关系

Fig.5 Relationship between $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ and $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ in Niyang River

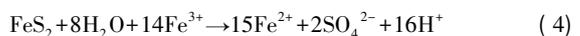
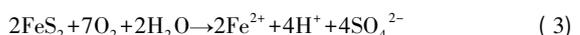
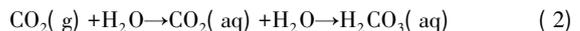
以并未考虑其对T1点离子平衡的影响。

2.4 河水溶解性离子组分来源贡献比例

河水溶解性离子组分来源通常包括大气输入、化学风化(碳酸盐矿物、硅酸盐矿物)、蒸发盐矿物溶解和人为输入等。据此,河水中溶解组分X的来源可以用式(1)表示:

$$[\text{X}]_{\text{河水}} = [\text{X}]_{\text{大气输入}} + [\text{X}]_{\text{岩石风化}} + [\text{X}]_{\text{蒸发盐}} + [\text{X}]_{\text{人为输入}} \quad (1)$$

参与岩石化学风化的介质主要包括碳酸和硫酸,其中碳酸主要来自于 CO_2 溶解于水(式(2)),硫酸主要来自于硫化物矿物氧化(式(3)和式(4))(Spence *et al.*, 2005)。



公式(1)所描述的模型成立的主要假设包括(陶正华等,2015):(1)河水中 NO_3^- 来源仅包括大气输入和人为输入,不考虑蒸发盐溶解影响;(2)碳酸盐溶解不生成 Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ ,蒸发盐溶解不产生 K^+ ;(3)蒸发盐溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平衡;(4)忽略人为输入对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的贡献。基于以上假设,我们将式(1)简化如下:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{河水}} = [\text{Cl}^-]_{\text{大气输入}} + [\text{Cl}^-]_{\text{蒸发盐}} + [\text{Cl}^-]_{\text{人为输入}} \quad (5)$$

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{河水}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{大气输入}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{人为输入}} \quad (6)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{河水}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{大气输入}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{蒸发盐}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{硫酸-碳酸盐}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{硫酸-硅酸盐}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{人为输入}} \quad (7)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{河水}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{大气输入}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{碳酸-碳酸盐}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{碳酸-硅酸盐}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{硫酸-碳酸盐}} \quad (8)$$

$$[\text{K}^+]_{\text{河水}} = [\text{K}^+]_{\text{大气输入}} + [\text{K}^+]_{\text{硅酸盐}} + [\text{K}^+]_{\text{人为输入}} \quad (9)$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{河水}} = [\text{Na}^+]_{\text{大气输入}} + [\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Na}^+]_{\text{蒸发盐}} + [\text{Na}^+]_{\text{人为输入}} \quad (10)$$

表 2 本研究中选择的不同来源中离子摩尔比

Table 2 Ion ratios of different sources selected in this study

来源	Ca ²⁺ /Na ⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺	Cl ⁻ /Na ⁺	NO ₃ ⁻ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	出处
碳酸盐	50	20	0	0	0	0	Li et al. 2014
蒸发盐	0.17	0.02	0	0.95	0	0	Li et al. 2014
大气输入	8.81	0.49	0.46	0.87	0.61	0.23	章典等 2005
硅酸盐	0.26	0.16	0.52	0	0	0	Fan et al. 2014
人为输入	0	0	1.40	5	4	5.95	Xu et al. 2010

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{河水}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{大气输入}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{碳酸盐}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{蒸发盐}} \quad (11)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{河水}} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{大气输入}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{碳酸盐}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{蒸发盐}} \quad (12)$$

接下来对式(5)~式(12)进行迭代解译计算(刘宝剑等 2013), 求出河水溶解性离子组分来自大气输入、岩石风化、蒸发盐溶解以及人为输入等比例。首先确定大气输入的贡献, 一般选择流域内没有明显蒸发盐出露以及人类活动影响小的地区河水作为大气输入背景值, 本次研究选择此次采样过程中支流 T2 河水 Cl⁻ 含量作为大气输入背景值(表 1), 大气降水中离子摩尔比值选择附近拉萨地区降水数据(章典等 2005), 碳酸盐、硅酸盐、蒸发盐以及人为输入等来源离子的摩尔比值如表 2 所示, 根据摩尔比值, 得出待计算离子摩尔浓度。

经计算, 流域硅酸盐矿物风化对河水阳离子的贡献比例为 9.2%~17.5%, 均值为 11.7%; 碳酸盐矿

物风化对河水阳离子的贡献为 69.9%~84.9%, 均值为 79.4%; 蒸发盐矿物溶解对河水阳离子的贡献为 0~1.8%, 均值为 0.6%; 人为输入对河水阳离子的贡献为 0~0.5%, 均值为 0.3%; 大气输入对河水阳离子的贡献为 5.5%~12.9%, 均值为 8.0%(图 6)。可见, 尼洋河流域河水阳离子主要来源于碳酸盐矿物化学风化, 其次是硅酸盐矿物和大气输入, 蒸发盐和人类活动对河水阳离子的影响很小。

2.5 硫酸参与流域岩石化学风化速率及 CO₂ 消耗通量

硫酸参与了流域岩石化学风化, 尼洋河流域碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化产生的离子含量(TDS)按式(13)~(19)进行计算。结合流域的年均径流量, 就可得到流域岩石化学风化的速率及其 CO₂ 消耗通量, 其结果如表 3 所示。

$$\text{TDS}_{\text{碳酸盐矿物}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} + 0.5 * [\text{HCO}_3^-]_{\text{碳酸盐矿物}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{硫酸-碳酸盐矿物}} \quad (13)$$

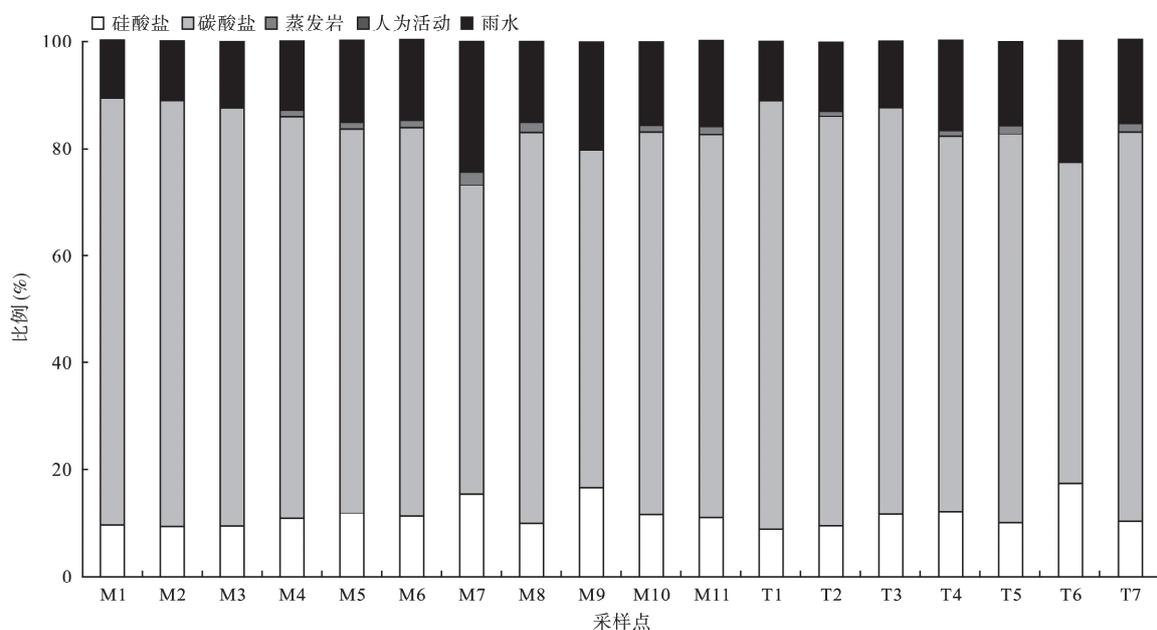


图 6 河水阳离子不同来源的贡献比例

Fig.6 Contribution rates of different sources to dissolved cations in river water

$$\text{TDS}_{\text{硅酸盐矿物}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{硅酸盐矿物}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{硅酸盐矿物}} + [\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐矿物}} + [\text{K}^+]_{\text{硅酸盐矿物}} + 0.5 * [\text{HCO}_3^-]_{\text{硅酸盐矿物}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{硅酸盐矿物}} \quad (14)$$

$$\text{TDS}_{\text{蒸发盐矿物}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{蒸发盐矿物}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{蒸发盐矿物}} + [\text{Na}^+]_{\text{蒸发盐矿物}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{蒸发盐矿物}} + [\text{Cl}^-]_{\text{蒸发盐矿物}} \quad (15)$$

$$\text{TDS}_{\text{硫化物}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{硫化物}} \quad (16)$$

$$\text{CO}_2_{\text{碳酸盐矿物}} = 0.5 [\text{HCO}_3^-]_{\text{碳酸盐矿物}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} \quad (17)$$

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

$$\text{CO}_2_{\text{硫酸}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{硫酸}} \quad (19)$$

从表 3 可以看出,尼洋河流域内硅酸盐矿物风化速率为 $4.46 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,远低于碳酸盐矿物的化学风化速率($41.5 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$),对应 CO_2 的消耗通量分别为 0.92×10^5 和 $3.50 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。此外,尼洋河流域内还具有明显的硫化物矿物的风化现象,其风化速率为 $13.5 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,引起的 CO_2 净释放量为 $1.22 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。可见,由于尼洋河流域内硫化物参与了碳酸盐矿物化学风化,在很大程度上抵消了流域内碳酸盐和硅酸

盐矿物化学风化导致的 CO_2 消耗通量(28.8%)。

与国内外其他流域比较(表 3),尼洋河流域硅酸盐的风化速率略低于我国西南地区诸河流(如雅砻江、乌江、清水河、北盘江和西江)硅酸盐的风化速率,明显低于 Kikori、Ganges 和 Brahmaputra 等流域,但高于我国北方地区河流(如沁河、嫩江和黄河等)硅酸盐的风化速率。尼洋河流域内碳酸盐矿物的化学风化速率与雅砻江、汉江夏季、澜沧江、怒江和 Brahmaputra 等流域内碳酸盐的风化速率相当,明显低于乌江、舞阳河、清水江、南盘江、北盘江、西江、长江及 Kikori 等流域碳酸盐的风化速率,但仍明显高于我国北方河流,如黄河、沁河、嫩江、松花江和 Ganges、Indus 等流域内碳酸盐的风化速率。硫化物矿物的化学风化速率明显低于我国西南诸河,如雅砻江、乌江、舞阳河、清水河等。根据我们的理解,这种不同流域间矿物风化速率的差异主要决定于流域岩性组成和气候特征:乌江、舞阳河、南盘江等流域以大面积碳酸盐岩分布为显著特征而且气候温暖湿润,因此这些河流流域的碳酸盐风化速率明显高于

表 3 不同流域岩石化学风化速率及 CO_2 消耗通量

Table 3 Chemical weathering rates and CO_2 consumptions in different basins

名称	流量 ($\times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$)	流域面积 ($\times 10^4 \text{ km}^2$)	岩石化学风化速率 ($\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)					CO_2 消耗量 ($\times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)			出处
			硅酸盐	碳酸盐	蒸发盐	硫化物	合计	硅酸盐	碳酸盐	硫酸	
尼洋河	172	1.76	4.46	41.5	0.34	13.5	59.8	0.92	3.5	-1.22	本研究
南盘江	0.78	-	4.3	64.4	-	-	68.7	0.72	6.14	-1.76	刘丛强等 2008
北盘江	2.09	-	6.7	78.8	-	-	85.5	1.3	7.43	-0.87	
乌江	534	8.65	6	65	-	37.5	109	0.98	6.82	-1.01	
舞阳河	35.7	0.65	4.7	84	-	30	119	1.07	8.79	-2.02	Han et al. 2004
清水河	111	1.71	7.1	61	-	25	93.1	1.35	6.33	-1.21	
雅砻江	604	12.8	6.5	42	5.6	-	54.1	0.92	2.81	-	Li et al. 2014
金沙江	39.4	22.9	1.39	16.9	-	-	18.3	0.51	7.05	-0.73	陶正华等 2015
澜沧江	29	8.6	3.27	33.1	-	-	36.4	1.21	13.8	-3.01	
怒江	53.1	11.3	4.27	33.5	-	-	37.8	1.58	14	-4.27	
汉江-夏季	625	26.4	39.7	40.3	-	-	80	16.3	11.4	-1.87	Shin et al. 2011
汉江-冬季	135	26.4	2.77	11.4	-	-	14.2	1.23	3.23	-0.42	
黄河(上游)	380	22.3	2.33	27.4	20.8	-	50.5	0.14	3.04	-	Fan et al. 2014
沁河	5.2	1.35	0.07	8.41	2.43	6	16.9	0.03	1.43	-0.63	张东等 2015
西江	3630	43.7	9.15	69.1	4.56	-	82.8	0.55	6.48	-	Gaillardet et al. 1999
长江	9280	181	5.25	55.9	3.87	-	65	0.59	5.51	-	
黄河	410	75.2	3.46	4.65	6.65	-	14.8	0.82	0.4	-	
Kikori	400	1.32	30.3	311	0	-	341	1.89	31.1	-	
Ganges	4930	105	14	23.2	4.76	-	42	4.48	2.25	-	
Brahmaputra	5100	58	10.4	35.4	0	-	45.7	1.5	3.43	-	
Indus	900	91.6	3.82	7.21	6.55	-	17.6	0.59	0.64	-	
嫩江	225	29.7	1.39	3.31	0.32	-	5.03	0.41	0.34	-0.03	刘宝剑等 2013
第二松花江	169	7.34	4.74	13.5	0.65	-	18.9	1.28	1.4	-0.24	
松花江全流域	733	55.7	2.23	5.15	0.40	-	7.78	0.67	0.53	-0.05	

其他流域; 而嫩江、松花江、沁河、黄河等流域气候总体特征偏冷且年均降雨量较少, 因此其流域的总体风化速率偏低。尼洋河地处青藏高原, 海拔在 3000~5000 m, 因此气候寒冷, 同时流域较大面积的碳酸盐岩分布又一定程度上加速了风化过程。最终导致表 3 中的对比结果。

从表 3 可以看出, 只要流域内发生了硫化物矿物的风化现象, 就可在很大程度上抵消流域内碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化导致的 CO₂ 消耗通量。我国西南地区的大部分河流都存在这种情况, 如舞阳河、清水河、乌江、南盘江、北盘江、金沙江、澜沧江和怒江等。其中舞阳河(20.5%)、南盘江(25.7%)和怒江(27.4%)流域内硫化物矿物的化学风化均在很大程度上抵消流域内碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化导致的 CO₂ 消耗通量, 但都低于尼洋河流域因硫化物矿物化学风化对流域内碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化导致的 CO₂ 消耗通量的抵消程度(28.8%), 显示了尼洋河流域硫化物矿物化学风化对全球气候的正反馈机制。

3 结 论

尼洋河河水的阳离子以 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 为主, 阴离子以 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 为主, 水化学类型主要为 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 和 HCO₃·SO₄-Ca 型。

尼洋河流域河水阳离子主要来源于碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化, 分别贡献了河水阳离子总量的 79.4% 和 11.7%。此外, 流域内还发生了明显的硫化物矿物的风化过程。

流域内碳酸盐矿物、硅酸盐矿物和硫化物矿物风化速率分别为 41.5、4.46 和 13.5 t·km⁻²·a⁻¹。

流域内碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化引起的 CO₂ 消耗通量分别为 3.50×10⁵ 和 0.92×10⁵ mol·km⁻²·a⁻¹。而硫酸参与碳酸盐矿物和硅酸盐矿物化学风化引起的 CO₂ 净释放量(1.22×10⁵ mol·km⁻²·a⁻¹) 在很大程度上抵消了流域内碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化引起的 CO₂ 消耗通量。

参考文献

达瓦次仁, 巴桑赤烈, 白玛, 等. 2008. 尼洋河流域水文特性分析. 水文, 28(4): 92-94.
何姜毅, 张东, 赵志琦. 2017. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征. 生态学杂志, 36(5): 1390-1401.
寇文杰. 2012. 地下水化学分类方法的思考. 西部资源,

(5): 108-109.
李军, 刘丛强, 李龙波, 等. 2010. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响. 地球化学, 39(4): 305-313.
刘昭. 2011. 雅鲁藏布江拉萨-林芝段天然水水化学及同位素特征研究(硕士学位论文). 成都: 成都理工大学.
刘宝剑, 赵志琦, 李思亮, 等. 2013. 寒温带流域硅酸盐岩的风化特征——以嫩江为例. 生态学杂志, 32(4): 1006-1016.
刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 2008. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, 37(4): 404-414.
刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环. 北京: 科学出版社.
秦建华, 潘桂棠, 杜谷. 2000. 新生代构造抬升对地表化学风化和全球气候变化的影响. 地学前缘, (2): 517-525.
陶正华, 赵志琦, 张东, 等. 2015. 西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域化学风化过程. 生态学杂志, 34(8): 2297-2308.
王瑞久. 1983. 三线图解及其水文地质解释. 工程勘察, (6): 8-13.
吴卫华, 杨杰东, 徐士进. 2007. 青藏高原化学风化和对大气 CO₂ 的消耗通量. 地质论评, 53(4): 515-528.
谢银财, 朱同彬, 杨慧, 等. 2017. 硫酸对典型岩溶流域碳酸盐岩溶蚀及碳循环意义: 以广西平果岩溶流域为例. 第四纪研究, 37(6): 1271-1282.
辛存林, 都卫东, 张育平, 等. 2013. 西藏洞中松多铅锌多金属矿床地质特征及成因. 兰州大学学报: 自然科学版, 49(1): 24-31.
张东, 秦勇, 赵志琦. 2015. 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究. 环境科学学报, 35(11): 3568-3578.
张娜, 李红敬, 文祯中, 等. 2009. 西藏尼洋河水水质时空特征分析. 河南师范大学学报: 自然版, 37(6): 79-82.
张涛, 蔡五田, 李颖智, 等. 2017. 尼洋河流域水化学特征及其控制因素. 环境科学, 38(11): 4537-4545.
张利田. 1998. 中国主要水系河流化学地理研究. 北京: 北京大学.
章典, 师长兴, 假拉. 2005. 西藏降水化学分析. 干旱区研究, 22(4): 471-475.
Brunet F, Potot C, Probst A, et al. 2011. Stable carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25: 2682-2690.
Calmels D, Gaillardet J, Brenot A, et al. 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology*, 35: 1003-1006.
Chetelat B, Liu CQ, Zhao ZQ, et al. 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4254-4277.
Emberson R, Galy A, Hovius N. 2017. Combined effect of carbonate and biotite dissolution in landslides biases silicate weathering proxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213:

- 418-434.
- Fan BL, Zhao ZQ, Tao FX, et al. 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, **96**: 17-26.
- Gaillardet J, Duprá B, Louvat P, et al. 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, **159**: 3-30.
- Han G, Liu CQ. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, **204**: 1-21.
- Hartmann J, Jansen N, Dürr HH, et al. 2009. Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global & Planetary Change*, **69**: 185-194.
- Hren MT, Chamberlain CP, Hilley GE, et al. 2007. Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO₂ consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**: 2907-2935.
- Lerman A, Wu L, Mackenzie FT. 2007. CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Marine Chemistry*, **106**: 326-350.
- Li SL, Calmels D, Han G, et al. 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, **270**: 189-199.
- Li SL, Chetelat B, Yue F, et al. 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **88**: 74-84.
- Li SL, Liu CQ, Patra S, et al. 2011. Using a dual isotopic approach to trace sources and mixing of sulphate in Changjiang Estuary, China. *Applied Geochemistry*, **26**: S210-S213.
- Meybeck M. 1979. Pathways of major elements from land to ocean through rivers// Martin JM, Burton JD, Eisma D, eds. *River Inputs to Ocean Systems*. New York: United Nations Press: 18-30.
- Noh H, Huh Y, Qin JH, et al. 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 1857-1877.
- Piper AM. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos Transactions American Geophysical Union*, **25**: 914-928.
- Shin WJ, Ryu JS, Park Y, et al. 2011. Chemical weathering and associated CO₂ consumption in six major river basins, South Korea. *Geomorphology*, **129**: 334-341.
- Spence J, Telmer K. 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 5441-5458.
- Walker JCG, Hays PB, Kasting JF. 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research Oceans*, **86**: 9776-9782.
- Wu L, Huh Y, Qin J, et al. 2005. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 5279-5294.
- Xu ZF, Liu CQ. 2010. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption. *Applied Geochemistry*, **25**: 1603-1614.

作者简介 刘旭男,1991年生,硕士研究生,主要从事大陆风化的研究。E-mail: liuxu@mail.gyig.ac.cn
责任编辑 魏中青
