

硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气 CO₂ 消耗

张连凯^{1,2,3)}, 覃小群¹⁾, 刘朋雨¹⁾, 黄奇波¹⁾

1) 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林, 541004;

2) 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, 550081;

3) 中国科学院大学, 北京, 100049

内容提要: 流域的岩石化学风化过程是全球碳循环中的重要环节。以往的流域水化学碳汇通量估算大多是基于碳酸对岩石的风化作用。而实际上, 硫酸和碳酸一样, 也参与了碳元素的地球化学循环, 从而对全球碳循环过程产生影响。长江流域水体近几年出现酸化现象, 大部分河段 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ 含量增高, 其对应的岩石风化过程和大气 CO₂ 消耗速率也发生变化。文章对长江干流及主要支流 2013 年不同季节的离子组成进行监测, 利用水化学平衡法和 Galy 估算模型, 对长江流域岩石化学风化速率和 CO₂ 消耗通量进行了估算, 对硫酸参与下的长江流域岩石风化和碳循环过程进行了分析。结果表明, 长江流域水体离子主要来源于硅酸盐岩风化和碳酸盐岩风化。其中碳酸盐岩风化对河水离子贡献率为 92%。在硅酸盐岩广泛分布的赣江流域, 碳酸盐岩风化离子贡献也达 85%。分析表明, 硫酸参与了长江流域的岩石风化过程, 对水体中离子产生一定影响。硫酸的参与加快了碳酸盐岩的化学风化速率, 平均提高约 28%。在不考虑硫酸溶蚀作用下, 流域大气 CO₂ 消耗速率平均为 514.12 × 10³ mol/km² · a, 但是硫酸参与时, CO₂ 消耗速率为 467.18 × 10³ mol/km² · a, 扣除碳汇量约 14%。在各支流中, 乌江流域受硫酸影响最大, 而对雅砻江的影响最小, 这与乌江流域的含煤地层、矿床硫化物及大气酸沉降有关。

关键词: 岩石风化; 流域碳循环; 硫酸; 大气 CO₂ 消耗

流域岩石化学风化在全球碳循环和气候变化过程中起着重要作用。河流的水化学特征反映了流域地表风化和剥蚀作用的强弱。通过对河水的化学组成特征分析可以获得有关流域岩石风化信息, 估算岩石风化速率和大气 CO₂ 消耗。已有的研究表明, 在小于万年的时间尺度内, 任何一种岩石的化学风化过程均对大气 CO₂ 的消耗有非常重要的意义(Xie Chenji et al., 2012; Liu Congqiang et al., 2008; Liu Zaihua et al., 2011), 是一个碳汇过程。全球大陆每年有 0.7~1Gt(1Gt=10⁹t)碳通过河流输送而进入海洋, 这与化石燃料燃烧排放量(5.2Gt)和海—气净碳通量(1.7~2.8Gt)处于同一个数量级(Suchet and Probst, 1985; Liu Zaihua, 2001; Zhang Liankai et al., 2013), 是全球碳循环不能忽视的组成部分。

以往对流域的碳汇通量估算是基于大气 CO₂ 溶于水形成碳酸的岩石风化过程(Cao Min, et al.,

2012)。而近几年的研究表明, 硫化物和其他低价态的硫氧化形成的硫酸也参与了岩石的地球化学循环, 从而对流域碳循环过程产生影响。例如, 刘丛强等根据长江支流乌江流域丰水期碳酸盐岩风化数据计算出, 硫酸参与时, 我国西南岩溶区碳汇量应扣除 33%(Liu Congqiang, et al., 2008)。重庆南山老龙洞地下河在不考虑硫酸溶蚀作用时的 CO₂ 消耗量为 410.36 × 10³ mol/km² · a, 而实际碳酸和硫酸共同溶蚀的碳酸盐岩消耗的大气 CO₂ 量仅为 167.31 × 10³ mol/km² · a(Cao Min, et al., 2012)。Anderson et al. (2000) 对美国阿拉斯加州中南部 Bench Glacier 冰川河水的研究发现, 硫酸参与的碳酸盐岩溶解占碳酸盐岩溶解总量的 22%。此外, Galy and France-Lanord(1999)、Spence and Telmer (2005) 和 Millot et al. (2003) 等分别对恒河—雅鲁藏布江、加拿大科迪勒拉 Cordillera 山脉河流、加拿大 Stikine 河流域和 Mackenzie 河流的研究均显示

注: 本文为中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20160305; DD20160301), 国家自然科学基金项目(编号: 41571203; 41402326)资助。

收稿日期: 2016-04-12; 改回日期: 2016-08-10; 责任编辑: 黄敏, 郝梓国。

作者简介: 张连凯, 男, 1981 年生。副研究员。地球化学专业。通讯地址: 541004, 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室; Email: zhangliankai@karst.ac.cn。通讯作者: 覃小群, 女, 研究员, 毕业于中国地质大学(武汉), 水文地质专业。通讯地址: 541004, 中国地质科学院岩溶地质研究所, Email: qxq@karst.ac.cn。

出硫酸对碳酸盐岩溶蚀作用的存在。硫酸的化学风化在流域岩石风化过程中的作用已得到越来越多的学者关注。

长江是我国第一大河,世界第三大河,其岩石风化的CO₂消耗在全球河流碳循环中占有重要地位(Li and Zhang, 2005)。在世界几大河流中,长江是对海洋Mg²⁺、SO₄²⁻和Cl⁻输入通量最大的河流(Xia Xueqi et al., 2008)。近半个世纪以来,长江中上游川贵地区严重的酸雨作用使长江水质出现酸化趋势(Huang Yuliu et al., 2015),大部分河段SO₄²⁻和Ca²⁺含量增高(Chen Jingsheng et al., 2006),改变了流域岩石风化速率和大气CO₂消耗。2013年对长江流域干流和主要支流分季节进行了取样分析,在此测试数据的基础上,结合流域水文数据和相关资料,详细讨论硫酸参与下长江流域碳酸盐岩和硅酸盐岩风化速率和大气CO₂消耗。

1 流域概况

长江全长6300 km,流域面积1.8 × 10⁶ km² (Wang Xunyi and Tan Pengjia, 1986),约占中国陆地总面积的1/5。长江多年平均径流量900 × 10⁹ m³/a,约占全国河流径流总量的36%,仅次于亚马逊河、扎伊尔河和奥里诺科河(Xia Xueqi et al., 2008)。其径流量有70%~80%来自地表径流,20%~30%来自地下径流和雪水补给(Chen

Jingsheng et al., 2006)。长江的一级支流有53条,包括雅砻江、岷江、嘉陵江、乌江、沅江、资江、湘江、汉江和赣江等。长江流域呈多级阶梯性地形,从江源的海拔5400米处降至吴淞口海平面,流经青藏高原、横断山脉、云贵高原、四川盆地、江南丘陵、长江中下游平原。地质上,长江盆地大部分位于扬子地盾,上层覆盖了自前寒武纪至第四纪的碳酸盐岩、蒸发岩和陆地碎屑沉积岩。流域内碳酸盐岩分布广泛(图1),为我国碳酸盐岩分布的主要区域,碳酸盐岩出露面积43 × 10⁴ km²,占流域面积的24%,占全国裸露和覆盖碳酸盐岩区面积的30%。特别是中游地区南部的云南省、贵州省、湖南省西部及汉水的中上游地区碳酸盐岩分布面积较大。

长江流域的年平均气温呈东高西低、南高北低的分布趋势,中下游地区气温在16~19℃之间,云贵高原、金沙江平均气温为12~14℃,江源地区气温较低,年平均气温在-4℃以下。长江流域平均年降水量1067 mm。由于地域辽阔,地形复杂,季风气候影响,年降水量和暴雨的时空分布不均匀。流域内大部分地区降雨量在800~1600 mm之间,属湿润带。江源地区年降水量小于400 mm,属于干旱带。

2 样品采集和分析

2013年,在中国地质调查局“中国典型地区岩溶碳汇调查”项目的资助下,对长江流域干流和主

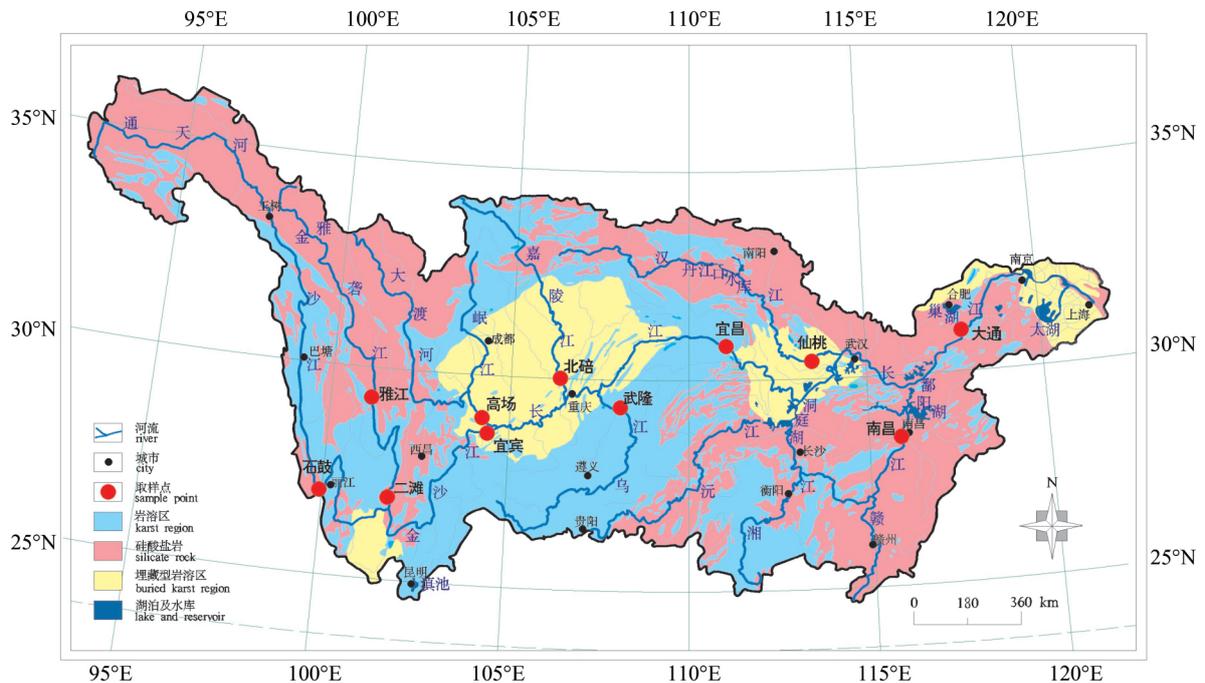


图1 长江流域岩性分布与取样点位置图(after Ding et al., 2014)

Fig. 1 Geological map of the Yangtze River basin and sampling locations(after Ding et al., 2014)

要支流化学组成特征分季节进行了取样分析。具体采样点分布见图 1。便携式多参数水质测定仪(WTW, Multi 3420)现场测定了水温、pH 值、电导率、TDS 等参数、Ca²⁺、HCO₃⁻ 采用德国 Merck 滴定试剂盒现场测定。每个采样点断面用定深取样器采集左、中、右三条垂线上的样品并进行混合。样品采集后送国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心进行分析。水化学指标采用 IRIS Intrepid II XSP 全谱直读等离子体光谱仪测定。文中水文资料来自水利部全国水雨情信息网 2013 年逐日发布数据。

3 结果

3.1 长江水化学特征及岩石风化源区物质鉴别

长江流域干流及主要支流水体主要离子水化学

特征见表 1。长江水系所有河水样品的阳离子总当量浓度(TZ⁺ = Na⁺ + K⁺ + 2Mg²⁺ + 2Ca²⁺)变化范围为 1.16~5.91 meq/L,平均值为 3.42 meq/L,明显高于世界 61 条大河的平均值(1.125 meq/L)(Meybeck, 2003)。阴离子的总当量浓度(TZ⁻ = Cl⁻ + 2SO₄²⁻ + HCO₃⁻ + NO₃⁻)变化范围为 1.17~5.97 meq/L,平均值为 3.44 meq/L。利用无机电荷平衡系数[NICB = (TZ⁺ - TZ⁻) × 100 / TZ⁺]可以表示电荷的平衡状态。通过三次取样结果分析,显示样品的 NICB 介于 -10%~+10%之间。TZ⁺ 和 TZ⁻ 的平衡关系如图 2 所示。

3.2 岩石风化源区物质鉴别

图 3 为采样点的水化学 Piper 三线图。阳离子主要以 Ca²⁺ + Mg²⁺ 为主,占总阳离子组成的 63%~92%,平均 79%。Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 是长江水体中的

表 1 长江干流及主要支流水体离子化学组成 (mmol/L)

Table 1 The chemical composition of major ions in Yangtze river

时间	流域名称	站点	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	TDS	Sr	TZ ⁺	TZ ⁻	NICB	
												mg/L	mg/L	mg/L	(meq/L)	(meq/L)		
2013 年 5 月	长江干流	石鼓	8.38	0.06	1.95	1.34	0.61	2.21	0.49	2.7	0.08	6.73	612	0.6	5.91	5.97	-0.964	
		宜宾	8.5	0.05	0.43	1.17	0.57	0.3	0.4	2.77	0.1	7.34	362	0.47	3.95	3.96	-0.329	
		宜昌	8.17	0.06	0.49	1.31	0.54	0.42	0.54	2.65	0.14	5.71	406	0.48	4.25	4.29	-0.917	
		大通	7.93	0.05	0.33	0.79	0.3	0.27	0.32	1.52	0.06	7.26	271	0.27	2.56	2.49	2.578	
	雅砻江	雅江	8.18	0.09	0.2	0.85	0.48	0.09	0.15	2.53	0.07	6.36	232	0.29	2.95	2.98	-1.016	
		二滩	8.26	0.04	0.27	1.05	0.5	0.07	0.19	2.87	0.06	8.16	285	0.48	3.42	3.39	0.761	
	岷江	高场	7.92	0.05	0.3	1.04	0.38	0.19	0.39	2.23	0.06	6.73	306	0.39	3.19	3.25	-1.848	
		武隆	7.97	0.06	0.21	1.42	0.42	0.14	0.48	2.77	0.13	4.78	356	0.49	3.95	4	-1.496	
	嘉陵江	北碚	7.88	0.09	0.52	1.53	0.58	0.43	0.67	2.83	0.18	4.16	435	0.7	4.83	4.78	1.139	
		仙桃	8.54	0.07	0.32	1.21	0.44	0.21	0.35	2.53	0.14	3.63	332	0.34	3.66	3.58	2.238	
	汉江	外洲	7.46	0.08	0.26	0.63	0.11	0.31	0.15	1.08	0.2	8.73	154	0.11	1.82	1.89	-3.399	
		外洲	7.46	0.08	0.26	0.63	0.11	0.31	0.15	1.08	0.2	8.73	154	0.11	1.82	1.89	-3.399	
	2013 年 7 月	长江干流	石鼓	8.32	0.05	1.46	1.03	0.57	1.11	0.45	2.67	0.04	6.81	454	0.41	4.71	4.72	-0.212
			宜宾	8.12	0.06	0.75	0.95	0.43	0.55	0.36	2.22	0.04	7.32	337	0.28	3.58	3.52	1.706
宜昌			7.79	0.08	0.32	1.46	0.36	0.32	0.46	2.72	0.2	7.82	356	0.28	4.04	4.16	-2.969	
大通			7.76	0.07	0.32	1.12	0.34	0.37	0.39	2.08	0.16	7.12	323	0.28	3.32	3.4	-2.41	
雅砻江		二滩	8.09	0.05	0.18	0.79	0.37	0.06	0.17	2.19	0.03	7.22	234	0.21	2.56	2.63	-2.73	
		高场	7.95	0.07	0.35	0.91	0.36	0.16	0.31	2.11	0.1	7.42	276	0.24	2.96	2.99	-1.082	
岷江		武隆	7.97	0.06	0.14	1.6	0.53	0.18	0.68	2.88	0.19	4.3	420	0.38	4.47	4.61	-3.246	
		北碚	7.96	0.06	0.07	1.26	0.27	0.12	0.28	2.44	0.13	9.44	265	0.26	3.18	3.25	-2.041	
嘉陵江		仙桃	8.41	0.06	0.18	1	0.34	0.19	0.31	2.22	0.03	5.66	284	0.18	2.92	3.05	-4.311	
		外洲	7.01	0.09	0.02	0.43	0.1	0.22	0.13	0.56	0.14	8.45	122	0.07	1.16	1.17	-0.775	
汉江		外洲	7.01	0.09	0.02	0.43	0.1	0.22	0.13	0.56	0.14	8.45	122	0.07	1.16	1.17	-0.775	
		外洲	7.01	0.09	0.02	0.43	0.1	0.22	0.13	0.56	0.14	8.45	122	0.07	1.16	1.17	-0.775	
2013 年 10 月		长江干流	石鼓	8.37	0.05	0.6	1.22	0.59	0.73	0.53	2.8	0.05	6.64	503	0.34	4.28	4.64	-8.401
			宜宾	8.12	0.05	0.66	0.89	0.42	0.48	0.31	2.24	0.05	7.27	314	0.22	3.32	3.38	-1.867
	宜昌		7.83	0.08	0.52	1.1	0.4	0.33	0.42	2.31	0.04	7.69	339	0.27	3.6	3.51	2.499	
	大通		7.87	0.09	0.52	0.97	0.34	0.38	0.37	1.89	0.14	7.95	309	0.42	3.23	3.15	2.571	
	雅砻江	雅江	8.49	0.02	0.2	0.82	0.57	0.04	0.19	2.52	0.04	6.85	260	0.17	2.99	2.98	0.401	
		二滩	8.28	0.09	0.19	0.74	0.32	0.09	0.14	2.03	0.07	7.32	214	0.16	2.39	2.48	-3.51	
	岷江	高场	7.94	0.06	0.36	0.95	0.39	0.15	0.33	2.27	0.04	6.53	284	0.24	3.08	3.12	-1.2	
		武隆	7.82	0.06	0.26	1.38	0.43	0.16	0.53	2.59	0	4.74	364	0.36	3.93	3.8	3.182	
	嘉陵江	北碚	7.92	0.07	0.41	1.28	0.42	0.23	0.42	2.66	0.04	7.69	362	0.32	3.87	3.77	2.66	
		仙桃	8.09	0.08	0.44	1.09	0.37	0.23	0.34	2.45	0.04	7.69	318	0.2	3.43	3.41	0.757	
	汉江	外洲	7.69	0.09	0.64	0.44	0.14	0.56	0.19	0.77	0.14	11.85	200	0.08	1.9	1.85	2.267	
		外洲	7.69	0.09	0.64	0.44	0.14	0.56	0.19	0.77	0.14	11.85	200	0.08	1.9	1.85	2.267	

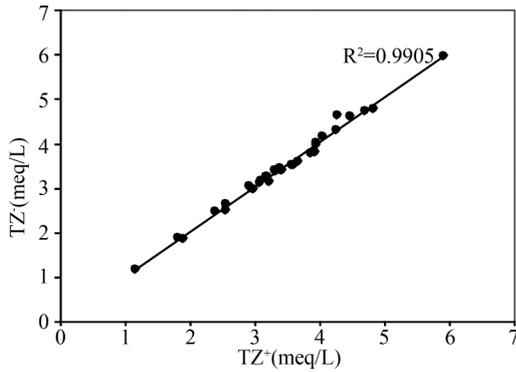


图2 长江水体阴阳离子平衡图

Fig. 2 Total major cations vs. total major anions diagram of Yangtze river

主要阳离子,表明水化学类型以为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-Ca, Mg}$ 型为主,水化学类型较为简单。阴离子主要以 HCO_3^- 为主,占阴离子总量的变化范围 55%~90%,平均 77%。长江上游石鼓站和外洲(赣江) Cl^- 含量较高,占阴离子总量的 15%以上,其对应的 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 阳离子占 23%~33%,显示了具有硅酸盐岩风化作用的特点。 SO_4^{2-} 在长江水系阴离子中占 5.4%~20.8%,平均 12.8%,是长江水体中第二大阴离子(石鼓站和外洲站除外)。在整个长江流域中, NO_3^- 离子含量较低,在三次采集的样品中其平均百分含量只有 3.6%,因此本研究未考虑 HNO_3 的岩石风化作用。

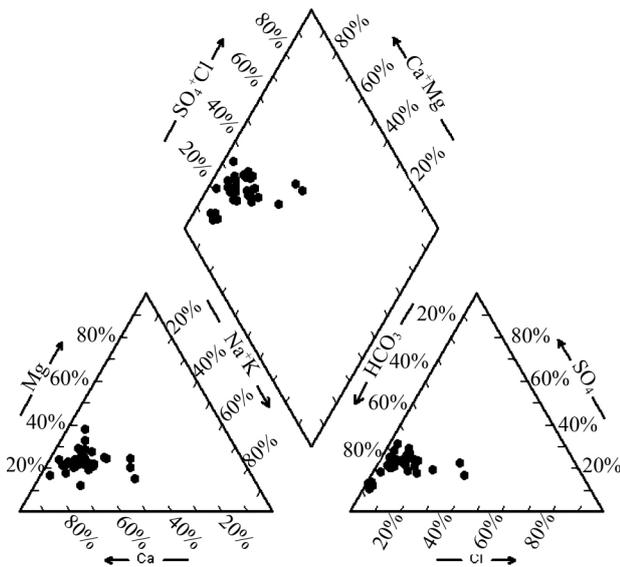


图3 长江干流及主要支流水化学组成 piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram representing the variations of major ions of Yangtze river

Gibbs 图可以表示河流的离子特征及成因。图中右下角的一些溶解性固体含量很低(约 $10 \times$

10^{-6}) 的河水具有较高的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 与 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值(接近于 1),这类河流主要受海洋起源的大气降水补给,其离子组成和含量决定于大气“纯水”对海洋气溶胶的稀释作用。溶解性固体含量稍高($70 \sim 300 \times 10^{-6}$),且 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值在 0.5 左右或小于 0.5 的河流,其离子主要来源于岩石风化释放。落在图右上角的溶解性固体含量很高,且 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值也很高(接近于 1)的河流分布在蒸发作用很强的干旱区域,海洋水组分点落在这一区域(Wang Yaping et al., 2010)。

从长江流域各主要测点 Gibbs 图中(图 4)可以看出,各站点的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值在 0.01~0.5 范围内,说明其离子成分主要来源于岩石的风化过程,与中国的西江、印度恒河、美国密西西比河同属一个类型,而不同于黄河主要支流祖厉河、清水河、苦水河等蒸发-浓缩来源的河流以及内罗毕河的大气降水来源的河流。与长江流域其他站点相比,金沙江流域石鼓站点的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 略高,但仍主要受岩石风化过程影响,同时受流域内蒸发岩的控制。从长江干流采样点的数据来看,上游采样点,呈现阳离子以 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 为主,阴离子以 SO_4^{2-} 和 Cl^- 为主的蒸发岩特征,但是随着采样点位置的下移,离子含量呈现逐渐向碳酸盐岩过渡的趋势。

通过元素比值的变化的关系可以鉴别河水的岩石风化源区物质,根据已有的研究资料,碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发岩风化来源的水化学组成特征值如表 2。

表 2 不同端元水化学组成特征 (Chetelat et al., 2008; Dessert et al., 2003; Qin et al., 2006)

Table 2 Composition of the different end-members used in calculation

	$\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$	$\text{HCO}_3^- / \text{Na}^+$
蒸发岩	0.01~0.05	0.15~0.3	0.15~0.3
碳酸盐岩	19 ± 9	50 ± 20	50~200
硅酸盐岩	0.24 ± 0.12	0.35 ± 0.15	2 ± 1

图 5 为河水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子与钠标准摩尔比的变化关系。从图中可以看出,长江流域的离子主要分布在硅酸盐岩和碳酸盐岩风化端元区间,说明流域主要以这两种风化过程为主,这与 Gaillardet et al. (1999)、Chen et al. (2002) 及 Ji and Jiang (2012) 对长江流域的岩石风化作用研究结果一致。长江干流采样点大部分落在硅酸盐岩和碳酸盐岩风

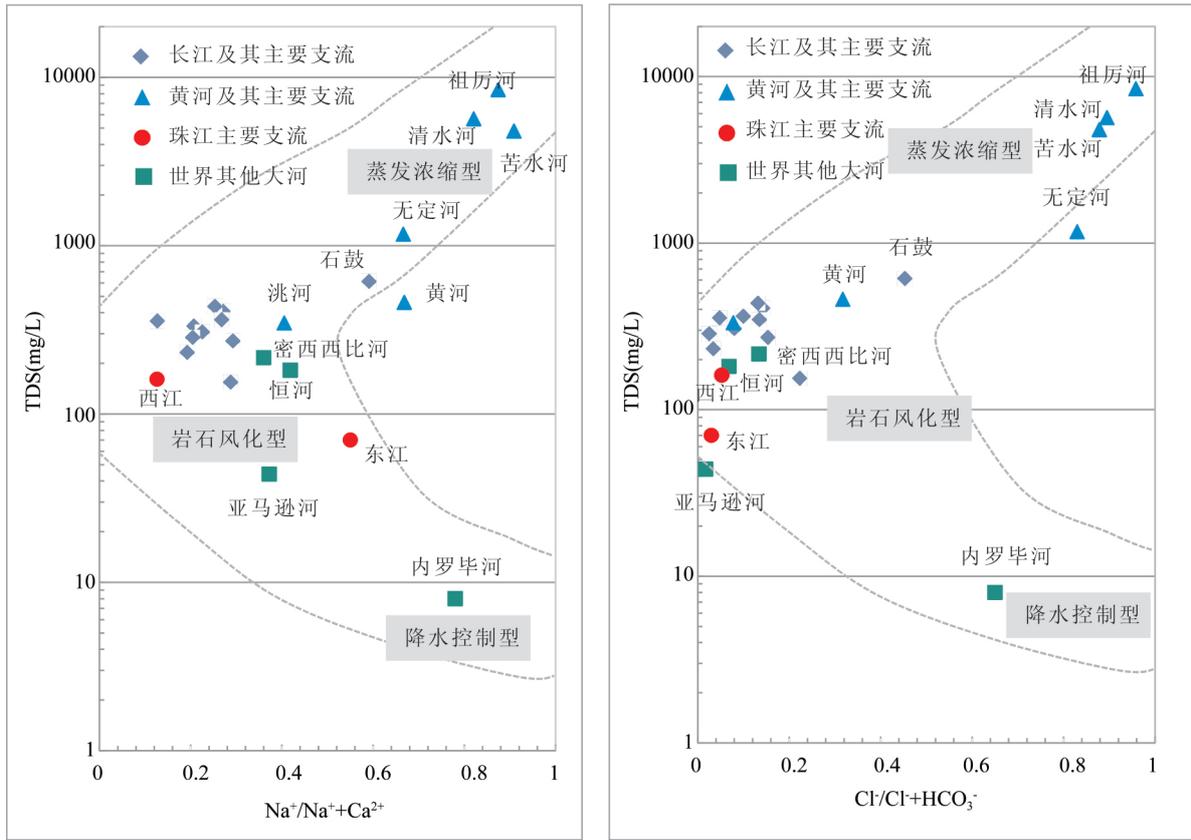


图 4 长江干流和支流不同采样点处河水 Gibbs 图及与国内外主要河流对比

Fig. 4 Gibbs sketch of the samples in the Yangtze River and comparison with world major rivers

化端元中间,表明长江混合端元风化作用的存在。石鼓和赣江比较接近硅酸盐岩风化端元,这是由于金沙江和赣江主要流经碎屑岩和岩浆岩地层。武隆和北碚这两个站点靠近碳酸盐岩风化端元,这与这两处所代表的乌江和嘉陵江流域有大面积的碳酸盐岩分布有关。据统计,乌江流域为我国碳酸盐岩分布面积比例最大的二级流域,碳酸盐岩分布面积 $6.9 \times 10^4 \text{ km}^2$, 约占流域面积的 80% (Wu Yingke et al., 1989)。嘉陵江流域以埋藏型岩溶为主,特别是在合川至重庆的 89km 的江段中,碳酸盐岩广布,埋藏型碳酸盐岩覆盖面积约为 80%,裸露型碳酸盐岩面积为 10% 左右。

从 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 之间的相互关系中 可以鉴别中灰岩、白云岩和硅酸盐三个物源。图 6 表示了长江流域干流和主要支流的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 之间的关系。从图中可以看出,乌江流域 水体是三种端元混合的结果。干流 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的 比值变化范围为 0.38~0.49, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 的比值范 围为 0.183~0.722。各支流中武隆的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 分别为 0.30 和 0.073,说明长江流域 溶质主要来源于碳酸盐岩,且 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的比值小

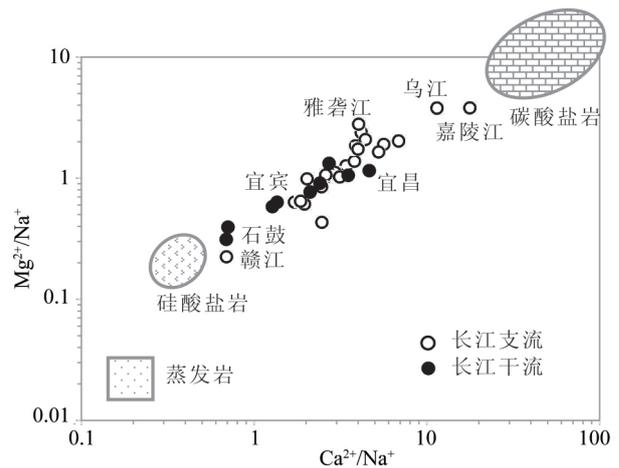


图 5 长江干流及主要支流 Na 校正的元素比值分布图

Fig. 5 Geochemical distributions of some Na-normalized molar ratios in the Yangtze river

于 0.5,说明流域离子主要来源于灰岩。

4 讨论

4.1 硫酸参与岩石风化的水化学证据

碳酸盐矿物的碳酸溶解反应方程式如下:



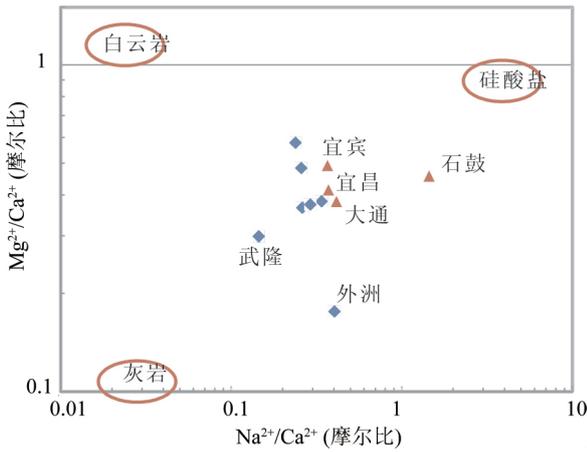
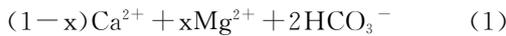


图6 Mg²⁺/Ca²⁺和Na⁺/Ca²⁺的关系图

Fig. 6 Relationship between Mg²⁺/Ca²⁺ and Na⁺/Ca²⁺



只有碳酸作用时,碳酸盐岩的溶蚀产物主要为Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻。此时, [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻]的当量比值应为1,河水的化学类型为Ca-Mg-HCO₃型。但是,长江流域干流和支流所有样点的[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻]的当量比值均大于1,最大值为1.89,平均1.30。表明河水除HCO₃⁻外还有其它阴离子来平衡Ca²⁺和Mg²⁺。

图7表示长江流域干流和支流中[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻ + SO₄²⁻]化学当量浓度的变化关系。所有样品的[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻ + SO₄²⁻]比值在0.90~1.29之间,平均0.99,说明河水中多余的Ca²⁺和Mg²⁺应当是硫酸盐离子来加以平衡的,进而说明了除了碳酸参与了流域碳酸盐岩的侵蚀以外,硫酸也对碳酸盐岩的风化过程产生作用。

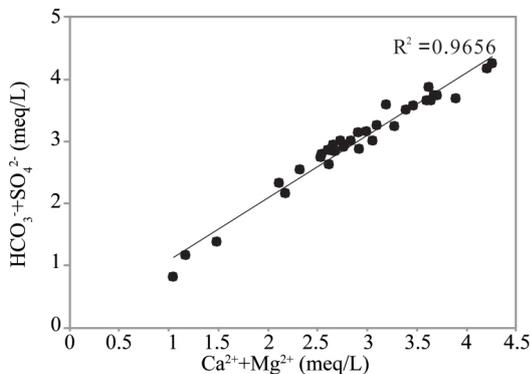
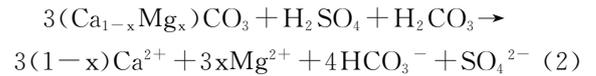


图7 长江流域干流和支流中[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻ + SO₄²⁻]化学当量浓度的变化关系

Fig. 7 Relationship of [Ca²⁺ + Mg²⁺] vs. [HCO₃⁻ + SO₄²⁻] in the Yangtze river and its tributaries

H₂CO₃和H₂SO₄共同参与的碳酸盐岩溶解反应为:



如(1)式所示,碳酸侵蚀碳酸盐岩的产物中,[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻]当量比应为1,[SO₄²⁻/HCO₃⁻]应为0。而由(2)式产生的[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻]当量比应为1.5,[SO₄²⁻/HCO₃⁻]应为0.5。根据[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻]和[SO₄²⁻/HCO₃⁻]当量比变化关系(图8),可以说明岩石风化是受碳酸作用控制还是受硫酸和碳酸共同作用控制。图8显示,长江干流和大部分支流落在碳酸侵蚀和硫酸、碳酸共同侵蚀端元的中间,且偏向硫酸、碳酸共同侵蚀一侧,这也表明硫酸参与了流域岩石化学风化过程。雅砻江样品的分析结果靠近纯碳酸风化一侧,表明硫酸对该流域岩石风化作用较弱。

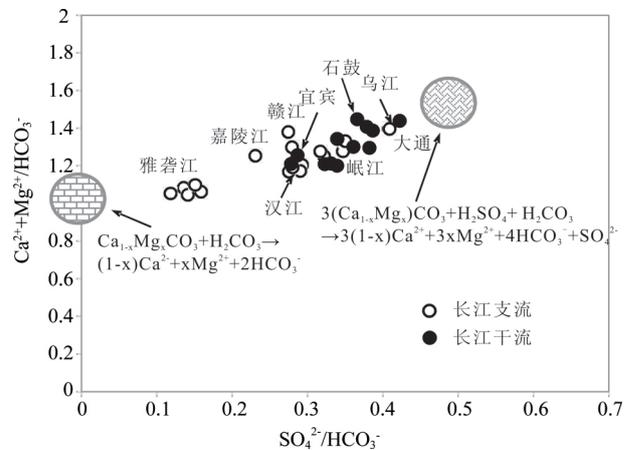


图8 长江流域干流和支流中[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻]和[SO₄²⁻/HCO₃⁻]化学当量浓度的变化关系
Fig. 8 Variation of [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻] vs. [SO₄²⁻/HCO₃⁻] in the Yangtze river and its tributaries

4.2 河水SO₄²⁻来源分析

根据Liu Congqiang et al. (2008)的分析,河水中硫酸盐的来源通常包括石膏溶解、硫化物氧化、大气降水酸雨以及人为输入。这些不同来源的硫酸盐离子的δ³⁴S值不同。由于丰水期和枯水期没有δ³⁴S数据,图9表示长江河水平水期(2013年10月份)硫同位素组成变化。石膏类矿物溶解进入水体中硫酸盐的δ³⁴S值较高,一般大于20‰,此处取25‰。不同时代形成的硫酸盐蒸发盐矿物的不同。但是,硫酸盐蒸发盐矿物溶解进入水体过程并不对流域岩石发生侵蚀作用。除此之外,矿床硫化物的氧化、煤

系地层中的硫化物的氧化形成的硫酸以及大气酸沉降都会对流域碳酸盐岩或大气中的碳酸盐矿物颗粒产生溶解作用。

矿床硫化物氧化形成的硫酸盐的平均值为 +9‰,煤中的大部分硫可能来自细菌还原硫酸盐,其 δ³⁴S 值一般为 -13‰。大气降水 δ³⁴S 取 -2‰ (Liu Congqiang et al., 2008)。

从图 9 可以看出,长江河水中的硫酸盐离子主要来自流域不同硫化物的氧化以及酸沉降。

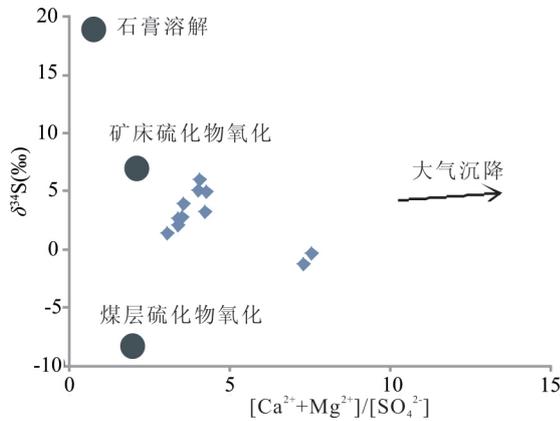


图 9 长江河水硫酸盐 δ³⁴S(‰)与 [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[SO₄²⁻] 比值的关系

Fig. 9 Variations of δ³⁴S(‰) vs. [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[SO₄²⁻] of Yangtze River

为了定量计算 SO₄²⁻ 矿物的来源,我们收集了长江流域径流量、降雨量及其水化学数据。长江流域 2013 年径流量为 7969 × 10⁸ m³, SO₄²⁻ 浓度平均为 34.32 mg/L, SO₄²⁻ 的通量为 2734.96 × 10⁴ t/a。长江流域多年降雨量约为 940 mm/a (Li Guangchun et al., 2013), 年降雨量为 16920 × 10⁸ m³, 流域内 SO₄²⁻ 浓度(贵州、四川、上海等)的平均值 5.76mg/L (Han Guilin and Liu Congqiang, 2003; Liu Zewenxiao et al., 2002; Zhang Wei et al., 1991), 得出降水中的 SO₄²⁻ 通量为 974.59 × 10⁴ t/a, 占流域硫酸 SO₄²⁻ 输出总量的 36%。

假设雨水对河水 SO₄²⁻ 的贡献为 x, 蒸发岩的贡献为 y, 则煤的贡献为 (1 - x - y)。对各来源河水 SO₄²⁻ 的贡献可用下列公式进行计算 (Liu Congqiang et al., 2008):

$$\delta^{34}S_{\text{river}} = \delta^{34}S_{\text{rain}} \times x + \delta^{34}S_{\text{evaporite}} \times y + \delta^{34}S \times (1 - x - y) \quad (3)$$

式中, x = 36%, 计算可得 y = 26%。即长江河水中的 SO₄²⁻ 有 36% 来源于雨水, 26% 来源于蒸发岩溶解, 38% 来源于煤。

4.3 岩石风化速率与大气 CO₂ 消耗通量估算

根据河水元素比值之间的关系, 长江河水的化学组成主要来源于碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化混合。采用 Galy and France-Lanord (1999) 的方法以及韩贵琳和刘丛强 (2005) 的简化模型来估算不同风化端元对河水溶质的贡献。河水中元素 X 的通量方程可以表示如下。

$$[X]_{\text{河水}} = [X]_{\text{白云岩}} + [X]_{\text{石灰岩}} + [X]_{\text{硅酸盐岩}} + [X]_{\text{硫化物}} + [X]_{\text{大气输入}} + [X]_{\text{循环}} \quad (4)$$

假设 Cl⁻ 全部来自大气, [Cl]_{循环} = 0.027 mmol/L (Hong Yetang et al., 1994), 超过大气源的为人为活动:

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

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

$$[SO_4]_{\text{河水}} = [SO_4]_{\text{硫化物}} + [SO_4]_{\text{大气}} \quad (7)$$

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

根据硅酸盐风化 Ca²⁺/Na⁺ = 0.2 和 Mg²⁺/K⁺ = 0.5 的关系 (Galy and France-Lanord, 1999), 河水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 可表示为 (9) 式和 (10) 式, 利用公式 (11) 计算硅酸盐岩与碳酸盐岩溶解的阳离子比例:

$$[Ca]_{\text{河水}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Ca]_{\text{硅酸盐岩}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Na]_{\text{硅酸盐岩}} \times 0.2 \quad (9)$$

$$[Mg]_{\text{河水}} = [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + [Mg]_{\text{硅酸盐岩}} = [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + [K]_{\text{硅酸盐岩}} \times 0.5 \quad (10)$$

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

由于其他输入源对水体离子贡献很小, 可忽略 (Ji and Jiang, 2012), 因此:

$$X_{\text{碳酸盐岩}} = 1 - X_{\text{硅酸盐岩}} \quad (12)$$

使用硫酸和碳酸溶解的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 离子浓度可以计算碳酸盐岩风化速率 (TDS_{碳酸盐岩})。

$$TDS_{\text{碳酸盐岩}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + 3/4 [HCO_3]_{\text{河水}} \quad (13)$$

在碳酸盐溶解生成的 HCO₃⁻ 中, 有 1/2 来源于大气 CO₂, 而另外 1/2 源自于碳酸盐矿物 (Qin Xiaoqun et al., 2013; Yuan Daoxian and Zhangcheng, 2008)。因此, 碳酸风化碳酸盐岩产生的 TDS_{碳酸盐岩} 计算公式为:

$$TDS_{\text{碳酸盐岩}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + 1/2 [HCO_3]_{\text{河水}} \quad (14)$$

碳酸风化硅酸盐岩的 TDS_{碳酸盐岩} 为:

$$TDS_{\text{硅酸盐岩}} = [Na]_{\text{硅酸盐岩}} + [K]_{\text{硅酸盐岩}} +$$

$$\begin{aligned}
 & [\text{Ca}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{Mg}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{SiO}_2]_{\text{硅酸盐岩}} \\
 = & 1.4 \times [\text{Na}]_{\text{硅酸盐岩}} + 2 \times [\text{K}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{SiO}_2]_{\text{硅酸盐岩}}
 \end{aligned}
 \quad (15)$$

由于硫酸风化硅酸盐岩不产生碳汇,因此在估算硅酸盐岩的 CO_2 消耗量时,仅考虑碳酸溶解硅酸盐岩的过程,其计算方程为:

$$\text{CO}_2_{\text{硅酸盐岩}} = 1.4 \times [\text{Na}]_{\text{硅酸盐岩}} + 2 \times [\text{K}]_{\text{硅酸盐岩}}
 \quad (16)$$

碳酸风化碳酸盐岩吸收大气 CO_2 的计算公式为:

$$\text{CO}_2_{\text{碳酸盐岩1}} = 0.5 \times ([\text{HCO}_3^-]_{\text{河水}} - \text{CO}_2_{\text{硅酸盐岩}})
 \quad (17)$$

硫酸与碳酸共同参与的溶蚀反应,需要扣除硫酸风化碳酸盐岩引起的水体 HCO_3^- 增加量。但是由于大气降水和蒸发岩产生的 SO_4^{2-} 不参与碳酸盐岩的溶蚀过程,因此不作为扣除对象。根据(2)式,硫酸参与碳酸盐岩溶蚀时,其 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ 应为0.5,因此硫酸、碳酸共同风化碳酸盐岩的 CO_2 消耗通量应为:

$$\text{CO}_2_{\text{碳酸盐岩2}} = \text{CO}_2_{\text{碳酸盐岩1}} - 0.5 \times 2 [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{河水}}
 \quad (18)$$

利用以上方程及4.2节分析结果,计算出长江流域碳酸盐岩和硅酸盐岩风化速率以及 CO_2 消耗量(表3)。长江流域硅酸盐岩风化速率在 $1.63 \sim 10.46 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$ 之间,平均 $6.02 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$ 。长江上游金沙江及其支流雅砻江硅酸盐岩风化速率较低,低于黄河、密西西比河,远低于亚马逊河和恒河。赣江流域的硅酸盐岩的风化速率最大,但是略低于与Ji and Jiang(2012)等在赣江上游测得的硅酸盐岩风化速率 $13.6 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$ 的数值,在世界主要大河中仍处于较高水平。长江干流自上游至下游三个站点(石鼓、宜昌、大通)的硅酸盐岩风化速率从 $1.63 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$,逐渐升高至 $7.37 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$,可能与取样点所在区域的气候环境有关。金沙江石鼓站点的硅酸盐岩风化速率最低。这可能与金沙江上游的高原的寒冷少雨的气候有关。

碳酸风化碳酸盐岩的速率介于 $14.49 \sim 90.29 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$,平均 $50.27 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$ 。长江干流自上游至下游的碳酸盐岩的风化速率以宜昌和大通站点最高,这与宜昌上游和下游不同的碳酸盐岩分布面积有关,长江流域的碳酸盐岩主要分布在宜昌上游(图1),宜昌下游主要分布第四纪沉积物及硅酸盐岩。在主要支流中,乌江流域的碳酸盐岩风化速率最高,嘉陵江、岷江次之,其溶蚀速率明显高于世界

主要河流,与我国的南盘江、北盘江等碳酸盐岩分布较广的流域处于同一水平。乌江流域是长江流域中碳酸盐岩分布最广的支流,其岩溶覆盖率达到80%以上,而嘉陵江和岷江较高的溶蚀速率可能与该地区取样季较强的降雨有关。如果考虑硫酸参与下的碳酸盐岩的风化作用,长江干流和支流岩石风化速率得到明显提高,为 $19.06 \sim 115.07 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$,平均 $64.48 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$,其风化速率提高28%。

根据对岩石化学风化对大气 CO_2 消耗的数据,长江干流及主要支流硅酸盐岩的平均 CO_2 消耗速率为 $81.4 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$,岷江的吸收速率最大,其中赣江流域的数据域略大于Ji and Jiang(2012)在赣江上游的测定结果 $165 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$ 。

如果仅考虑碳酸作用时,长江流域岩石风化(碳酸盐岩和硅酸盐岩)消耗 CO_2 速率为 $541.12 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$,而硫酸与碳酸共同作用下,岩石风化碳汇量应有所扣除(此处未考虑硫酸对碳酸溶蚀碳酸盐岩的抑制作用)。岩石风化吸收 CO_2 速率有所降低,其平均 CO_2 消耗速率为 $467.18 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$,扣除约14%。乌江受硫酸溶蚀作用影响最大,没有硫酸参与下,乌江流域的碳汇速率为 $854.7 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$,而当有硫酸参与时为 $728.06 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$,扣除约15%。由于乌江中上游地区煤层和硫化物矿床广泛分布,来自煤系地层硫化物和矿床硫化物的氧化及大气酸沉降形成大量的硫酸参与了流域侵蚀(Han and Liu, 2004)。雅砻江是受硫酸影响最小的支流,其 CO_2 消耗速率从 $167.37 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$,降低至 $159.35 \times 10^3 \text{ mol/km}^2 \cdot \text{a}$,扣除约5%。

长江流域内碳酸盐岩的风化对水体中离子的贡献率平均为92%,与Gaillardet et al. (1999)等90%的研究结果相近,硅酸盐岩仅占8%。在各支流中,乌江流域碳酸盐岩风化对水体离子贡献率最大,达96%。在硅酸盐岩广泛分布的赣江流域,碳酸盐岩风化对水体离子的贡献率也高达85%,这一方面是由于碳酸盐溶解的快速动力学特征(比硅酸盐快100倍以上),另一方面是因为硅酸盐岩中少量的碳酸盐矿物能够在控制流域溶解无机碳(DIC)上起到重要作用(Liu Zaihua et al., 2011)。

根据表3计算,大通水文站的碳汇速率为 $20.56 \text{ tCO}_2/\text{km}^2 \cdot \text{a}$,碳酸盐岩风化占80%,其对应的输送通量为 $3495 \times 10^4 \text{ tCO}_2/\text{a}$ 。根据干流和支流

表 3 长江流域碳汇通量估算

Table 3 The carbon sinks evaluation of Yangtze River

站名	流量 (10 ⁸ m ³ /a)	流域面积 104km ²	碳酸风化硅酸盐岩		碳酸风化碳酸盐岩		碳酸和硫酸风化碳酸盐岩		岩石风化 速率 (t/km ² ·a)	碳汇量合计 (10 ³ mol /km ² ·a)	合并单位格 输送通量 (10 ⁴ t CO ₂ /a)
			岩石风化 速率 (t/km ² ·a)	CO ₂ 消耗量 (10 ³ mol /km ² ·a)	岩石风化 速率 (t/km ² ·a)	CO ₂ 消耗量 (10 ³ mol /km ² ·a)	岩石风化 速率 (t/km ² ·a)	CO ₂ 消耗量 (10 ³ mol /km ² ·a)			
石鼓	397	23	1.63	8.55	24.67	227.73	31.74	196.01	15.87	204.56	209.71
宜昌	3832	100	5.64	88.21	53.16	446.39	68.12	377.46	36.15	465.68	2048.98
大通	9189	170	7.37	93.08	54.61	448.04	69.70	374.10	37.58	467.18	3494.50
二滩	147	12	2.01	35.25	14.49	132.12	19.06	124.09	10.28	159.35	81.33
高场	811	13	9.86	195.25	68.93	574.14	89.42	494.59	48.36	689.84	403.69
武隆	520	9	5.80	84.52	90.29	770.18	115.07	643.54	59.69	728.06	281.58
北碚	739	16	6.61	97.70	66.42	561.59	85.04	481.44	44.97	579.15	407.72
仙桃	562	16	4.80	87.26	44.16	380.52	57.10	335.75	30.33	423.01	295.94
外洲	616	8	10.46	42.79	35.73	284.45	45.06	239.12	26.41	281.91	100.35

注:1)表中长江流域数据为三次取样平均值;2)硅酸盐岩和碳酸盐岩的平均密度按 2.7 和 2.0 计算

的碳汇通量,绘制了长江流域碳汇通量各支流贡献示意图,如图 10 所示。从图中可以看出,各支流贡献量最大的为嘉陵江和岷江,均占总输出通量的 11%,相当于湘江、沅江之和,其次为汉江和乌江,分别占总输出通量的 8%。

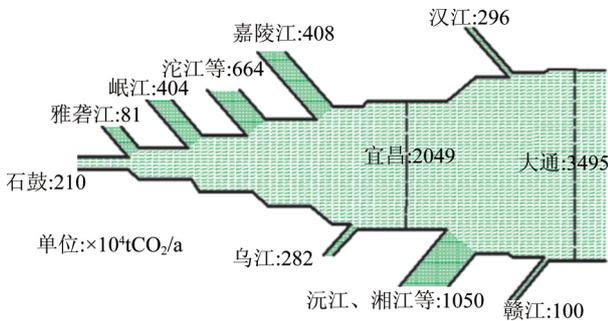


图 10 长江主要支流 CO₂ 入海输送通量示意图

Fig. 10 Sketch map of CO₂ transportation to the sea of the Yangtze river and its main tributaries

5 结论

对长江流域干流和主要支流的水化学样品分析认为,长江河水样品的阳离子总当量浓度高于世界 61 条大河的平均值。其阳离子主要以 Ca²⁺ + Mg²⁺ 为主,水化学类型以为 HCO₃ - Ca 型或 HCO₃ - Ca, Mg 型。阴离子主要以 HCO₃⁻ 为主。长江流域的离子成分主要来源于岩石的风化过程,与中国的西江、印度恒河、美国密西西比河同属一个类型。长江流域干流和主要支流的 Mg²⁺/Ca²⁺ 和 Na⁺/Ca²⁺ 之间的关系,说明长江流域水体是三种端元混合的结果,且流域离子主要来源于灰岩。

离子的 [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻] 和 [SO₄²⁻/HCO₃⁻] 当量比变化关系,表明长江存在硫酸、碳酸

共同侵蚀,离子组成关系也表明了硫酸参与了流域岩石化学风化过程。并且通过硫同位素数值,计算得到长江水 SO₄²⁻ 的来源,雨水占 36%,蒸发岩溶解占 26%,38% 来源于煤。

硫酸参与的岩石风化提高了岩石风化速率。据计算硫酸参与的长江流域硅酸盐岩风化速率平均 6.02t/km²·a,碳酸风化碳酸盐岩的速率平均为 50.27 t/km²·a。比没有硫酸参与的岩石风化速率提高 28%。

由于硫酸参与的岩石风化没有参与大气 CO₂ 吸收,因此在碳汇通量计算中应予以扣除。例如本文的研究结果表明,不考虑硫酸作用时,长江流域岩石风化(碳酸盐岩和硅酸盐岩)消耗 CO₂ 速率为 541.12 × 10³ mol/km²·a,而硫酸与碳酸共同作用下,岩石风化吸收 CO₂ 速率为 467.18 × 10³ mol/km²·a,扣除约 14%。

文章通过对大通水文站的数据计算得出,长江流域年输送 CO₂ 通量计为 3495 × 10⁴ tCO₂,根据干流和支流的碳汇通量,绘制了长江流域碳汇通量各支流贡献示意图。各支流贡献量最大的为嘉陵江和岷江,均占总输出通量的 11%,相当于湘江、沅江之和,其次为汉江和乌江,分别占总输出通量的 8%。

References

Anderson S P, Drever J I, Frost CD, Holden P, 2000. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1173~1189.

Calmels D, Gaillardet J, Brenot A, France-Lanord C, 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: climatic perspectives. *Geology*, 35, 1003~1006.

Cao Min, Jiang Yongjun, Pu Junbing, Zhang Xingbo, Qiu Shulan,

- Yang Pingheng, Wang Zhijun, Li Huanhuan, 2012. Variations in DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of the karst groundwater and in carbon sink of Laolongdong subterranean stream basin at Nanshan, Chongqing. *Carsologica sinica*, 31, 145~153. (in Chinese with English abstract)
- Chen Jingsheng, Wang Feiyue, Xia Xinghui, 2006. Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin. *Earth Science Frontiers*, 13, 74~85. (in Chinese with English abstract)
- Chen J, Wang F, Xia X, Zhang L, 2002. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River). *Chemical Geology*, 187, 231~255.
- Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z, Wang Q, Li S, Li J, Wang B, 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4254~4277.
- Dessert C, Dupré B, Gaillardet J, François L M, Allegre C J, 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202, 257~273.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allegre C, 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159, 3~30.
- Galy A, France-Lanord C, 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, 159, 31~60.
- Han Guilin Liu Congqiang, 2005. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou Province, China. Constraints on crustal weathering in karst terrain. *Advance in Earth Sciences*, 2005, 4. (in Chinese with English abstract).
- Hong Yetang, Zhang Hongbin, Zhu Yongxuan, Piao Hechun, Jiang Hongbo, Liu Deping, 1994. Sulfur isotopes of atmospheric precipitation in China. *Progress in Natural Science*, 4, 741~745. (in Chinese with English abstract).
- Huang Yuliu, Li Xiaoqian, Liu Yunde, Fang Ling, 2015. The characteristic and its source analysis of sulfate isotopic composition in Yangtze River during dry river *Acta Geologica Sinica*, 89, 269~271. (in Chinese with English abstract).
- Ji H, Jiang Y, 2012. Carbon flux and C, S isotopic characteristics of river waters from a karstic and a granitic terrain in the Yangtze River system. *Journal of asian earth sciences*, 38~53.
- Li J, Zhang J, 2005. Chemical weathering processes and atmospheric CO_2 consumption of Huanghe River and Changjiang River basins. *Chinese Geographical Science*, 15, 16~21.
- Liu Congqiang, Jiang Yingkui, Tao Faxiang, Lang Yunchao, Li Siliang, 2008. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China. *Geochimica*, 37, 404~414. (in Chinese with English abstract)
- Liu Z, 2013. Review on the Role of Terrestrial Aquatic Photosynthesis in the Global Carbon Cycle. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 513~516.
- Liu Zaihua, Dreybrodt W, Liu Huan, 2011. Atmospheric CO_2 sink; silicate weathering or carbonate weathering. *Quaternary sciences*, 31, 426~430. (in Chinese with English abstract).
- Meybeck M, 2003. Global occurrence of major elements in rivers. *Treatise on Geochemistry*, 5, 207~224.
- Millot R, Gaillardet J, Dupré B, Allègre C J, 2003. Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1305~1329.
- Qin J, Huh Y, Edmond J M, Du G, Ran J, 2006. Chemical and physical weathering in the Min Jiang, a headwater tributary of the Yangtze River. *Chemical Geology*, 227, 53~69.
- Qin Xiaoqun, Liu Pengyu, Huang Qibo, Zhang Liankai, 2013. Estimation of atmospheric/soil CO_2 consumption by rock weathering in the Pearl River valley. *Acta geoscientia sinica*, 34, 455~462. (in Chinese with English abstract).
- Spence J, Telmer K, 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}$ SO_4 in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5441~5458.
- Suchet P A, Probst J L, 1995. A global model for present-day atmospheric/soil CO_2 consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM- CO_2). *Tellus B*, 47, 273~280.
- Wang Xunyi, Tan Pengjia, 1986. Distribution of tourism landscape resources in Yangtze river basin. *Carsologica Sinica*, 5, 311~317. (in Chinese with English abstract).
- Wang Yaping, Wang Lan, Xu Chunxue, Yang Zhongfang, Ji Junfeng, Xia Xueqi, An Ziyi, Yuan Jian, 2010. Hydrogeochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China. *Geological Bulletin of China*, 29(2/3):446~456. (in Chinese with English abstract).
- Wu Yingke, Lu Donghua, Liang Yongping, 1989. Development and utilization of natural resources in karst areas of the Yangtze river basin. *Carsologica Sinica*, 8, 107~116. (in Chinese with English abstract).
- Xia Xueqi, Yang Zhongfang, Wang Yaping, Ji Junfeng, Li Wenming, Yuan Xuyin, 2008. Major ion chemistry in the Yangtze River. *Earth Science Frontiers*, 15, 194~202. (in Chinese with English abstract).
- Xie Chengji, Gao Quanzhou, Tao Zhen, 2012. Review and perspectives of the study on chemical weathering and hydrochemistry in river basin. *Tropical Geography*, 32, 331~337, 356. (in Chinese with English abstract).
- Yuan Daoxian, Zhang Cheng, 2008. Karst dynamics theory in China and its Practice. *Acta geoscientia sinica*, 29, 355~365. (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liankai, Qin Xiaoqun, Yang Hui, Huangqibo, Liu Ppengyu, 2013. Transported fluxes of the riverine carbon and seasonal variation in Pearl River basin. *Environmental Science*, 34, 3025~3034. (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

曹敏, 蒋勇军, 蒲俊兵, 张兴波, 邱述兰, 杨平恒, 汪智军, 李欢欢,

2012. 重庆南山老龙洞地下河流域岩溶地下水 DIC 和 $\delta^{13}\text{CDIC}$ 及其流域碳汇变化特征. 中国岩溶, 31, 145~153.
- 陈静生, 王飞越, 夏星辉, 2006. 长江水质地球化学. 地学前缘, 13, 74~85.
- 韩贵琳, 刘丛强, 2003. 贵阳地区雨水化学与 Sr 同位素地球化学. 第四纪研究, 24, 213~218.
- 韩贵琳, 刘丛强, 2005. 贵州喀斯特地区河流的研究. 地球科学进展, 20, 394~406.
- 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠煊, 朴河春, 姜洪波, 刘德平, 1994. 中国大气降水的硫同位素组成特征. 自然科学进展, 4, 741~741.
- 黄雨榴, 李小倩, 刘运德, 方玲, 2015. 长江干流枯水期河水硫酸盐同位素组成特征及其来源解析. 地质学报. 增刊: 269~271.
- 解晨骥, 高全洲, 陶贞, 2012. 流域化学风化与河流水化学研究综述与展望. 热带地理, 32, 331~337.
- 李春龙, 张方伟, 管丽, 严复海, 2013. 长江流域降水多年变化特征分析. 人民长江, 44, 11~13.
- 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 郎赞超, 李思亮, 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, 404~414.
- 刘再华, 2001. 碳酸酐酶对碳酸盐岩溶解的催化作用及其在大气 CO₂ 沉降中的意义. 地球学报, 22, 432~432.
- 刘再华, W. Dreybrod, 刘涓, 2011. 大气 CO₂ 汇: 硅酸盐风化还是碳酸盐风化的贡献? 第四纪研究, 31, 426~430.
- 柳泽文孝, 贾疏源, 赤田尚史, 李晓东, 王能峰, 钟国华, 杨慧东, 2002. 成都市 2001 年 9 月和 10 月雨水的化学组成. 四川环境, 21, 51~55.
- 覃小群, 刘朋雨, 黄奇波, 张连凯, 2013. 珠江流域岩石风化作用消耗大气/土壤 CO₂ 量的估算. 地球学报, 34, 276~282.
- 汪训一, 谭鹏家, 1986. 长江流域旅游景观资源分布特征的探讨. 中国岩溶, 4, 012.
- 王亚平, 王岚, 许春雪, 杨忠芳, 季俊峰, 夏学齐, 安子怡, 袁建, 2010. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因. 地质通报, 2~3, 446~456.
- 吴应科, 卢东华, 梁永平, 1989. 长江流域岩溶区资源的开发利用. 中国岩溶, 2, 003.
- 夏学齐, 杨忠芳, 王亚平, 季俊峰, 李文明, 袁旭音, 2008. 长江水系河水主要离子化学特征. 地学前缘, 15, 194~202.
- 袁道先, 章程, 2008. 岩溶动力学的理论探索与实践. 地球学报, 29, 355~365.
- 张连凯, 覃小群, 杨慧, 黄奇波, 刘朋雨, 2013. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征. 环境科学, 34, 3025~3034.
- 张维, 邵德民, 沈爱华, 何珍珍, 黄美元, 沈志来, 吴玉霞, 1991. 上海梅雨季节云水和雨水的化学组分分析. 应用气象学报, 4, 375~384.

Chemical Denudation Rate and Atmospheric CO₂ Consumption by H₂CO₃ and H₂SO₄ in the Yangtze River Catchment

ZHANG Liankai^{1,2,3)}, QIN Xiaoqun¹⁾, LIU Pengyu¹⁾, HUANG Qibo¹⁾

1) *Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, 541004, China*; 2) *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081, China*;

3) *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*

Abstract

The riverine rock chemical weathering is an important process in global carbon cycle. Previous researches on catchment carbon sink estimation was based on the H₂CO₃ weathering performance. However, H₂SO₄ could also react with rocks and participate in the carbon geochemical cycle according to the recent research findings, and therefore it influences the global carbon cycle process. In the last 50 years, the Yangtze river water presented an acidified phenomenon. The concentration of Ca²⁺ and SO₄²⁻ has increased in most of the stream water and its tributaries. The corresponding rock weathering process and atmospheric CO₂ consumption rate have also changed. At 2013, the major ions composition of the Yangtze river and its main tributaries in different seasons were monitored. To estimate the rock chemical weathering rate and CO₂ consumption flux, the chemical budget method and Galy model were employed in this article. The rock weathering and carbon cycle process were analyzed under the condition of H₂SO₄'s participation. Results indicate that the performance of silicate rock weathering and carbonate rock weathering are the two key sources for riverine ions in the Yangtze river. Compared with silicate rock weathering, carbonate rock weathering plays a more important role for Yangtze river ions. The average percentage of water ions from carbonate rock weathering is 92%. Even in the catchment that silicate rock wide spreading, the carbonate rock weathering contribution is also high (e. g. the average value is 85% in Ganjiang). The data analysis shows that H₂SO₄ as well as H₂CO₃, is also involved in the rock chemical denudation process of the Yangtze river catchment. Due to the H₂SO₄'s participation, the chemical weathering rate of carbonate rocks are accelerated and atmospheric CO₂ consumption flux are decelerated. The calculation results are 28% for weathering rate rising and 14% for CO₂ consumption declining (from 541.12 × 10³ mol/km² · a to 467.18 × 10³ mol/km² · a). Wujiang is one of the most serious affected rivers of the six tributaries while the Yalongjiang river is the lowest one. The coal-bearing strata, sulphide deposits, and the atmospheric acid deposition in wujiang catchment are the reasons for its larger impact by H₂SO₄ than other tributaries.

Key words: rock weathering; carbon cycle; sulfuric acid; CO₂ consumption