

## 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环

刘丛强\*, 蒋颖魁, 陶发祥, 郎赞超, 李思亮

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

**摘要:** 流域化学侵蚀及其速率与流域生态和环境之间的关系是当前地表地球化学研究的重要前沿领域, 其中碳酸盐岩的硫酸风化机制及其与区域碳循环的关系则是科学家们最为关注的科学问题。因此, 近年通过研究西南喀斯特流域地表水地球化学对这一科学问题进行了研究, 发现西南喀斯特地区河水一般含有较多的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 从化学计量学、 $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  和溶解无机碳(DIC)的  $\delta^{13}\text{C}$  分析发现, 硫循环中形成的硫酸广泛参与了流域碳酸盐矿物的溶解和流域侵蚀; 西南喀斯特流域碳酸盐岩的侵蚀速率为  $97 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ , 消耗  $\text{CO}_2$  量为  $25 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。对乌江流域河水硫酸盐离子的硫同位素研究结果认为: 参与流域侵蚀的硫酸主要来自煤系地层硫化物和矿床硫化物的氧化及大气酸沉降, 分别对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献为 50%、27% 和 20.5% (其余 2.5% 的  $\text{SO}_4^{2-}$  为硫酸盐蒸发岩的溶解); 硫酸风化碳酸盐岩向大气净释放  $\text{CO}_2$  的总通量为  $8.2 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ , 依此计算西南喀斯特区域向大气释放  $\text{CO}_2$  的通量为  $4.4 \times 10^{12} \text{ g/a}$ , 相当于每年西南碳酸盐岩风化消耗  $\text{CO}_2$  总通量的 33%。将乌江流域的研究结果对我国大陆碳酸盐岩分布区域进行相应计算发现, 硫酸风化碳酸盐矿物向大气释放的  $\text{CO}_2$  总通量为  $28 \times 10^{12} \text{ g/a}$ , 相当于全球硅酸盐风化消耗  $\text{CO}_2$  量的 26%。硫酸参与流域侵蚀改变了区域碳循环, 人为过程可以通过释放酸沉降、矿业活动和土地利用等形式加速流域侵蚀和影响流域元素的生物地球化学循环。

**关键词:** 喀斯特; 流域侵蚀; 硫酸风化; 碳和硫同位素

中图分类号: P594; P597

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2008)04-0404-11

### Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China

LIU Cong-qiang\*, JIANG Ying-kui, TAO Fa-xiang, LANG Yun-chao and LI Si-liang

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** The research on relationship between catchment erosion and eco-environmental change is one of frontier sciences in the earth's surface geochemistry. Crustal weathering by sulfuric acid and its relationship to carbon cycling has become one of the most interesting subjects for geochemists. In recent years, we studied water geochemistry of rivers draining karstic areas in Southwest China, and recognized that the studied river waters have high content of  $\text{SO}_4^{2-}$ , and that sulfuric acid had significantly taken part in chemical weathering of carbonate rocks as evidenced by stoichiometric analysis,  $\delta^{13}\text{C}$  of dissolved inorganic carbon (DIC) and  $\delta^{34}\text{S}$  of sulfate ion of the river waters. Weathering rate of carbonate rocks in Southwest China has estimated to be  $97 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ , and  $25 \text{ t CO}_2$  consumption/ $(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ . Sulfuric acid weathering carbonate rocks was originated mainly from acid rain, oxidation of sulfide minerals in coal containing strata and ore deposits. The flux of  $\text{CO}_2$  release to atmosphere is  $8.2 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ , and the calculated total flux of  $\text{CO}_2$  release due to carbonate weathering by sulfuric acid in southwest China amounts to  $4.4 \times 10^{12} \text{ g/a}$ , which is 33% of  $\text{CO}_2$  consumption by weathering of carbonate rocks. If this rate is applied to whole land of China, carbonate weathering by sulfuric acid will release  $28 \times 10^{12} \text{ g CO}_2/\text{a}$ , about 26% of global consumption of  $\text{CO}_2$  by silicate weathering. This work shows that sulfuric acid-involved catchment weathering can change carbon cycling, and should have been taken into consideration in modeling global carbon

收稿日期(Received): 2008-06-27; 改回日期(Revised): 2008-07-03; 接受日期(Accepted): 2008-07-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB03200); 国家自然科学基金(90610037)

作者简介: 刘丛强(1955-), 男, 研究员, 地球化学专业。

\* 通讯作者(Corresponding author): LIU Cong-qiang, E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn, Tel: +86-851-5895399

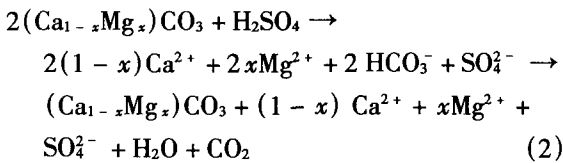
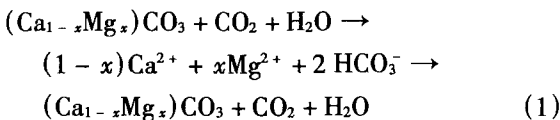
cycling, and further indicate that human activities in many ways can accelerate chemical erosion of river basins and modify biogeochemical cycling of substance.

**Key words:** karst; catchment erosion; sulfuric acid erosion; carbon and sulfur isotope

## 0 引言

近年来,越来越多的学者发现除大气 CO<sub>2</sub> 溶于水形成碳酸风化岩石或矿物外,硫酸广泛参与了流域岩石矿物的化学风化。例如:对赣达-雅鲁藏布江流域<sup>[1]</sup>、加拿大西部和北部河流<sup>[2-3]</sup>的研究结果都显示硫化物氧化形成的硫酸对岩石矿物的风化和河水的化学组成具有显著的贡献;Anderson *et al.*<sup>[4]</sup>对冰川环境河水的研究发现,硫酸溶解的碳酸盐岩平均占溶解碳酸盐岩总量的 22%;Spence *et al.*<sup>[5]</sup>对加拿大科迪勒拉地区河水的研究发现,81%的河水硫酸盐来自硫化物氧化,25%的总风化阳离子通量归因于硫酸溶解碳酸盐岩和硅酸盐。

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在海水中的滞留时间约为 0.083 Ma,而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在海水中的滞留时间为 8.7 Ma<sup>[6]</sup>,较 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 高出两个数量级。因此,硫酸(还有硝酸)参与流域碳酸盐岩的化学风化与基于碳酸的风化作用不同,硫化物矿物的氧化或其他低价态硫化化合物的氧化形成硫酸与碳酸盐矿物反应后向海洋释放 Ca、Mg 和重碳酸盐离子,并因为海洋中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的滞留时间远远大于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的滞留时间,致使释放到海洋的 Ca、Mg 和重碳酸盐离子形成碳酸盐矿物沉淀而向大气净释放 CO<sub>2</sub>。有关化学反应式表达如下:



如上所述,地壳岩石化学风化可以消耗大量大气 CO<sub>2</sub>,将其转换成溶解无机碳,从而导致全球气候变化。根据世界主要河流河水地球化学数据, Gaillardet *et al.*<sup>[7]</sup> 估计每年全球碳酸盐岩的化学风化将消耗 0.55 Pg 大气 CO<sub>2</sub>。但是,从地质时间尺度上看(10 万年左右),碳酸盐岩的风化消耗的大气 CO<sub>2</sub> 因为碳酸盐矿物的沉淀又会向大气释放等量的 CO<sub>2</sub>。因此,只有地壳硅酸盐矿物的风化才会净消耗

大气 CO<sub>2</sub>,成为大气 CO<sub>2</sub> 的汇。但是,硫酸参与流域化学风化过程将导致与流域碳酸风化过程完全不同的全球碳循环结果。在目前的全球碳循环模型研究中,这一强酸参与碳酸盐矿物的化学风化而导致大气 CO<sub>2</sub> 增加的作用却没有被科学家们系统考虑,硫酸风化地壳岩石矿物的地球化学过程及其重要性也没有受到科学家们足够的重视。因此,全球硫化物和其他形态的低价态硫氧化形成硫酸的速率、碳酸盐岩的硫酸风化速率以及流域硫的生物地球化学循环过程的研究显得非常重要。近年来,我们系统开展了我国西南喀斯特流域地表水和地下水的地球化学研究,利用河水化学及 Sr 和 DIC 的碳同位素分别讨论了乌江<sup>[8]</sup>和西江<sup>[9-10]</sup>的流域化学风化及其速率。本篇论文将在上述发表数据的基础上,同时结合溶解无机碳(DIC, dissolved inorganic carbon)的碳同位素和硫酸盐离子的硫同位素分析,重点并更定量地系统讨论整个西南碳酸盐岩地区硫酸参与碳酸盐岩的侵蚀过程和对区域碳循环的影响。

## 1 西南喀斯特流域地质地理特征

我国西南以贵州为中心的岩溶地区是世界上最为典型的喀斯特地区,发育有丰富的岩溶地貌类型。区内的主要流域有长江流域上游主要支流的乌江流域和西江(珠江)流域上游的南、北盘江流域。

乌江发源于云贵高原的乌蒙山脉,流经滇、黔、渝、鄂四省市,是长江上游最大的支流,也是贵州省境内第一大河:干流全长 1037 km,贵州省境内 874.2 km;流域总面积为 86552.59 km<sup>2</sup>,其中贵州境内的面积约占乌江流域总面积 11 万 km<sup>2</sup> 的 72.2%。乌江流量丰沛,年径流量 534 亿 m<sup>3</sup>,相当于贵州河流年径流量(1140 亿 m<sup>3</sup>)的 46.84%,占贵州省境内长江流域各河年径流总量(668 亿 m<sup>3</sup>)的 79.94%<sup>[11]</sup>。从源头至涪陵落差 2123 m,平均比降 2.05 m/km,流域地区海拔 500~2400 m,流域岩石主要为碳酸盐岩,其次为碎屑岩。乌江中上游地区含煤岩层广泛分布,是我国的主要产煤区之一,且出产的多为含硫量超过 1% 的高硫煤。另外,这一地区也分布着大量的硫化物矿床。

西江(珠江)上游的南盘江、北盘江,以及两者汇

合之后形成的红水河共同组成的西江是珠江流域的主要水系。西江流域面积为 35 万 km<sup>2</sup>, 全长 2075 km (广东省三水至云南源头), 其中云南境内 651 km、贵州境内 359 km。南盘江和北盘江在贵州境内流域面积为 28777 km<sup>2</sup> (贵州境内面积, 其中北盘江为 20937 km<sup>2</sup>, 南盘江为 7840 km<sup>2</sup>)。南盘江和北盘江流域是我国典型喀斯特地貌区, 岩溶面积占流域总面积的 57.8%。流域上游地区以浅变质的碎屑岩为主, 偶夹碳酸盐岩。中下游地区晚古生代至三叠纪地层发育, 以大面积连片出露的碳酸盐岩为主, 偶夹碎屑岩和煤层。

## 2 硫酸风化碳酸盐岩的一般水化学组成特征

乌江水系枯水期所有河水样品的阳离子总当量浓度 ( $TZ^+ = Na^+ + K^+ + 2Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$ ) 变化范围为 2.73 ~ 6.31 meq/L, 阴离子的总当量浓度 ( $TZ^- = Cl^- + 2SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-$ ) 变化范围为 2.98 ~ 5.78 meq/L。丰水期乌江水系所有河水样品的阳离子总当量浓度变化范围为 2.28 ~ 6.05 meq/L, 阴离子的总当量浓度变化范围为 2.24 ~ 6.54 meq/L。西江上游南盘江和北盘江在丰水期的阳离子总当量浓度变化范围为 2.25 ~ 4.40 meq/L, 阴离子总当量浓度变化范围为 2.30 ~ 4.20 meq/L。西南喀斯特两个水系河水的  $TZ^+$  值与长江和黄河水的相似<sup>[12-13]</sup>, 明显高于世界河流的平均值 ( $TZ^+ = 0.725$  meq/L<sup>[14]</sup>)。乌江水系河水在丰水期和枯水期表现出主要离子含量和组成上的差别 (南盘江和北盘江没有枯水期数据): 枯水期河水的  $Na^+$  含量明显高于丰水期,  $Mg^{2+}$  含量在枯水期略有偏高,  $Ca^{2+}$  和  $K^+$  的浓度在枯水期和丰水期没有差别; 阴离子中,  $Cl^-$  在枯水期河水中偏高, 而  $NO_3^-$  在丰水期偏高。

乌江水系和西江水系上游南盘江和北盘江河水中主要阳离子为  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$ , 阴离子以  $HCO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  为主,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  含量和  $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  含量分别占阳离子和阴离子组成的 85% 以上。  $Cl^-$  含量比  $SO_4^{2-}$  低, 喀斯特地区河水几乎不含 Si。喀斯特流域河水这种化学特征在主元素化

学组成上与明显富集  $Na^+ + K^+$  和 Si 的地盾区河流 (Guayana)、冲积平原河流 (Amazon flood plain) 有显著不同的化学组成差别, 但与西伯利亚克拉通的沉积地台碳酸盐岩和蒸发盐岩风化为为主的河流相似, 但含有较少的  $Na^+ + K^+$ 。这些河水化学组成反映了碳酸盐岩化学风化作用对河水化学组成控制的典型特征。

式(1)和式(2)表示了碳酸和硫酸对碳酸盐岩的风化过程及其产物的化学计量关系。根据上述碳酸盐矿物的碳酸溶解反应式, 产物主要为  $HCO_3^-$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$ ,  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$  的当量比值为 1, 使河水变成 Ca-Mg- $HCO_3^-$  型。但是, 西南两个水系河水的大多数样品的  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$  比值都大于 1, 表明河水相对于  $HCO_3^-$  有多余的  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  需要其他阴离子来平衡。

图 1 表示了乌江和珠江水系南盘江和北盘江河水的  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$  与  $[HCO_3^- + SO_4^{2-}]$  化学当量浓度变化的相互关系, 所有河水都显示同样主要阴离子和阳离子当量浓度平衡关系: 即所有河水样品的  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^- + SO_4^{2-}]$  比值近似为 1。所研究的喀斯特地区水系河流河水的这一特征表明, 河水中的  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  需要重碳酸盐和硫酸盐离子来加以化学平衡, 并且说明河水中硫酸可能参与了碳酸盐矿物的溶解和(或)流域硫酸盐蒸发盐矿物的溶解的重要性。

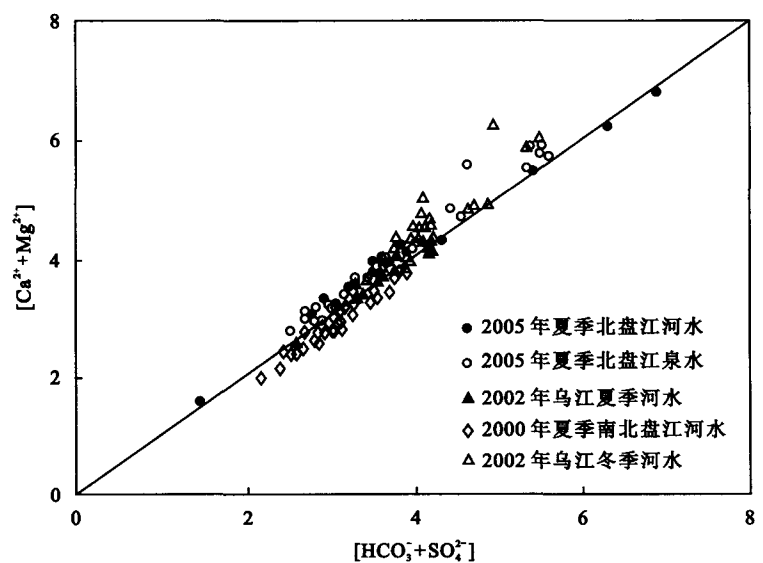


图 1 西南喀斯特流域地表水和地下水主要化学组分 (meq/L) 关系 (图中数据来自文献 [8-10, 15])

Fig. 1 Relationships between major ions in surface and groundwater from karstic catchments in Southwest China (data from references [8-10, 15])

### 3 硫酸风化碳酸盐岩的碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )和硫同位素( $\delta^{34}\text{S}$ )证据

#### 3.1 溶解无机碳及其碳同位素证据

河水中的溶解无机碳(DIC)可以来自大气 $\text{CO}_2$ 、生物成因(有机质降解)形成的 $\text{CO}_2$ 在水中的溶解和来自碳酸盐矿物的溶解。经计算,乌江河水样品的 $\text{CO}_2$ 分压 $p(\text{CO}_2)$ 冬季枯水期平均155 Pa,夏季丰水期平均70 Pa,均远高于大气 $p(\text{CO}_2)$ ,与贵阳地下水的 $p(\text{CO}_2)$ <sup>[16]</sup>相近。岩溶地区土壤 $\text{CO}_2$ 浓度是大气几十倍甚至几百倍<sup>[17]</sup>,受到土壤中富含 $\text{CO}_2$ 的大气影响的地下水,要比地面水更远离与大气的平衡状态。另外,贵州属中国严重的酸雨区之一,大气降水的pH值多低于5.6,因此,由雨水输入的 $\text{HCO}_3^-$ 可以不用考虑。因此,河水DIC的来源主要是有机物分解和碳酸盐矿物的溶解。 $\text{C}_3$ 植物根呼吸生成的 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与土壤有机质氧化分解生成的 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本一致,大致在 $-23\text{‰}$ 左右<sup>[18]</sup>。碳酸盐岩沉积时继承了水体中DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,因此,多数海相沉积碳酸盐岩都具有与海水相同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,在 $0\text{‰} \pm 2\text{‰}$ 左右。喀斯特流域河水 $\text{HCO}_3^-$ 含量平均占DIC含量的96%,因此可以认为喀斯特流域河水 $\text{HCO}_3^-$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 近似或相等。

河水中 $\text{HCO}_3^-$ 可来自碳酸盐岩被碳酸溶解以及被硫酸溶解(如方程式(1)和(2)所示)。用 $\delta^{13}\text{C}$ 值和碳酸盐岩溶解的化学计量关系, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 端元可以确定如下:(1)在碳酸溶解1 mol碳酸盐岩生成的2 mol  $\text{HCO}_3^-$ 中,1 mol来自溶解的土壤 $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰}$ ),1 mol来自碳酸盐( $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ ),因此这种端元的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -11.5\text{‰}$ ;(2)硫酸溶解碳酸盐岩生成的2 mol  $\text{HCO}_3^-$ 全部来自碳酸盐,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 0\text{‰}$ 。碳酸风化硅酸盐形成的 $\text{HCO}_3^-$ 中碳全部来自土壤 $\text{CO}_2$ ,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与土壤 $\text{CO}_2$ 的相应值相同。但是,由于喀斯特流域河水的水化学平衡计算得出的硅酸盐岩的风化速率极低,硅酸盐矿物的风化对河水 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量的影响不大。

图2表示了乌江(图2a)、西江上游北盘江河水(图2b)及贵阳市地下水(图2c) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值的相互变化关系。图中碳酸风化碳酸盐岩端元和硫酸风化端元的相应组成是根据溶解反应的化学计量确定的。碳酸盐岩的碳酸风化形成的水地球化学组成特征为 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/$

$[\text{HCO}_3^-] = 1$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -11.5\text{‰} \sim -13\text{‰}$ ;碳酸盐岩的硫酸风化形成的水地球化学组成特征为 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-] = 2$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 0\text{‰}$ 。如果河水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 来自这两个端元物质的混合,河水样品数据点应该位于连结这两个端元的直线上。

乌江和西江上游北盘江河水的化学和碳同位素组成变化相同; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 随 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值增加而增加,主要样品在该图上都位于碳酸盐岩硫酸风化和碳酸风化两个端元成分之间。喀斯特流

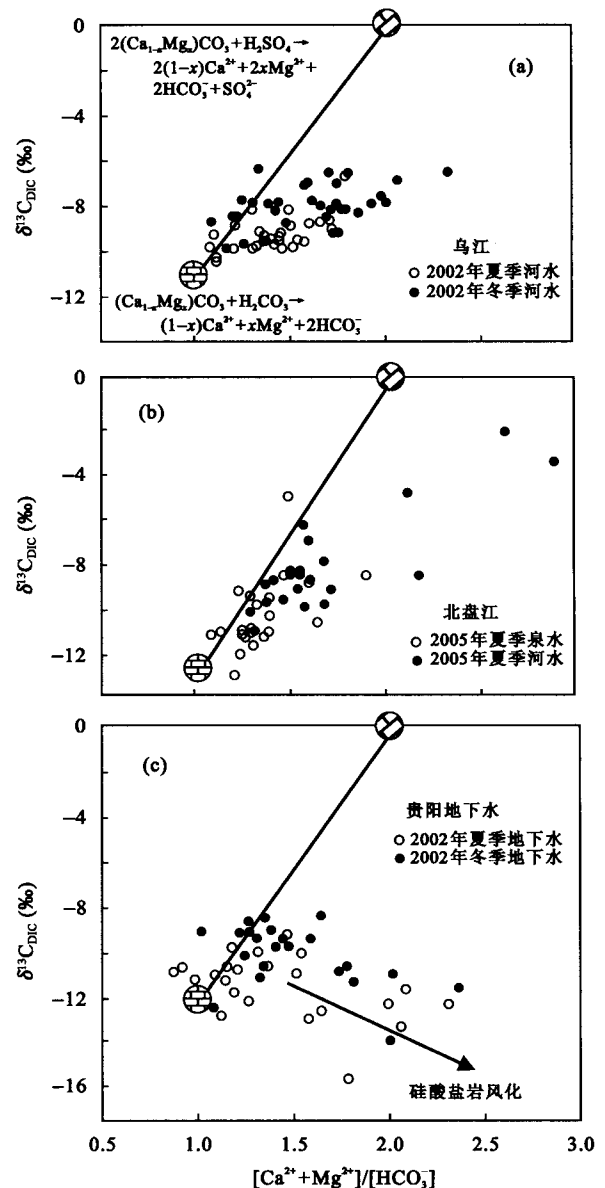


图2 西南喀斯特流域地表水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值与DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 相互变化特征(北盘江数据引自文献[10])

Fig. 2 Variations of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  with  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  ratios of river water in karstic areas in Southwest China (data of Beipanjiang from reference [10])

域河水的这一地球化学组成特征充分说明硫酸参与了碳酸盐岩的溶解,并加速了流域化学侵蚀过程。贵阳城区及近郊地下水与上述乌江和北盘江河水不同(图 2c),随  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值增加而  $\delta^{13}C_{DIC}$  值降低,这一现象应该是硫酸和碳酸对硅酸盐岩风化的结果,因为硅酸盐岩的碳酸风化将导致地下水中  $\delta^{13}C_{DIC}$  值下降,而硫酸风化硅酸盐岩却会导致使地下水的  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值增加。

乌江和西江上游北盘江河水地球化学组成随  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值增加,较多的数据点偏离碳酸盐碳酸和硫酸风化端元的理想混合线,出现  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$  相对  $[HCO_3^-]$  的过剩。河水相对于碳酸盐矿物而饱和和产生碳酸盐矿物的沉淀将改变  $\delta^{13}C_{DIC}$  值,但不会改变河水的  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值;硅酸盐矿物(该区分布有碎屑沉积岩)的碳酸风化致使  $\delta^{13}C_{DIC}$  值降低,但不会改变  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值。但是,硫酸风化硅酸盐矿物和区域岩层中石膏的溶解将会引起  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值升高而不改变  $\delta^{13}C_{DIC}$  值。因此,乌江和西江上游北盘江河水中的部分  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  可能来自硅酸盐矿物的硫酸风化和地层中石膏矿物的溶解。由于所研究河水的  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值随  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  比值增加而增加,说明流域地层中的

石膏溶解对河水  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$  比值的升高有显著贡献。以下章节将利用河水中硫酸盐离子的硫同位素组成 ( $\delta^{34}S$ ) 变化对石膏溶解和硅酸盐矿物的硫酸风化对水中相应化学组分的相对贡献进行讨论。

### 3.2 硫酸盐及其硫同位素证据

西南喀斯特流域河水的  $SO_4^{2-}$  浓度普遍较高,90% 以上的河水样品的  $[SO_4^{2-}]/[HCO_3^- + SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-]$  比值变化在 10% ~ 50% 之间,平均为 24% ~ 29%。我们还没有系统分析珠江上游南盘江和北盘江河水的硫同位素,下面只基于乌江流域河水的硫同位素数据进行分析讨论。

图 3 表示了乌江水系冬季和夏季河水  $\delta^{34}S$  值与  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  比值的相互变化。乌江水系河水硫酸盐离子以富集轻硫同位素为主要特征。枯水期河水的  $\delta^{34}S$  值极差达到了 35‰。干流的  $\delta^{34}S$  值变化较小,在 -4‰ ~ 0‰ 之间;丰水期河水的  $\delta^{34}S$  值的变化范围减小,极差为 20‰,干流的  $\delta^{34}S$  值主要集中在 -7‰ ~ -4‰ 之间。乌鲁木齐河  $\delta^{34}S$  值为 +3.3‰<sup>[19]</sup>,北京全年地表水  $\delta^{34}S$  值在 +6‰ ~ +10‰ 之间<sup>[20]</sup>,黄河与长江水的  $\delta^{34}S$  平均值分别为 +8.4‰ 和 +2.3‰<sup>[21]</sup>。乌江河水的  $\delta^{34}S$  值明显低于中

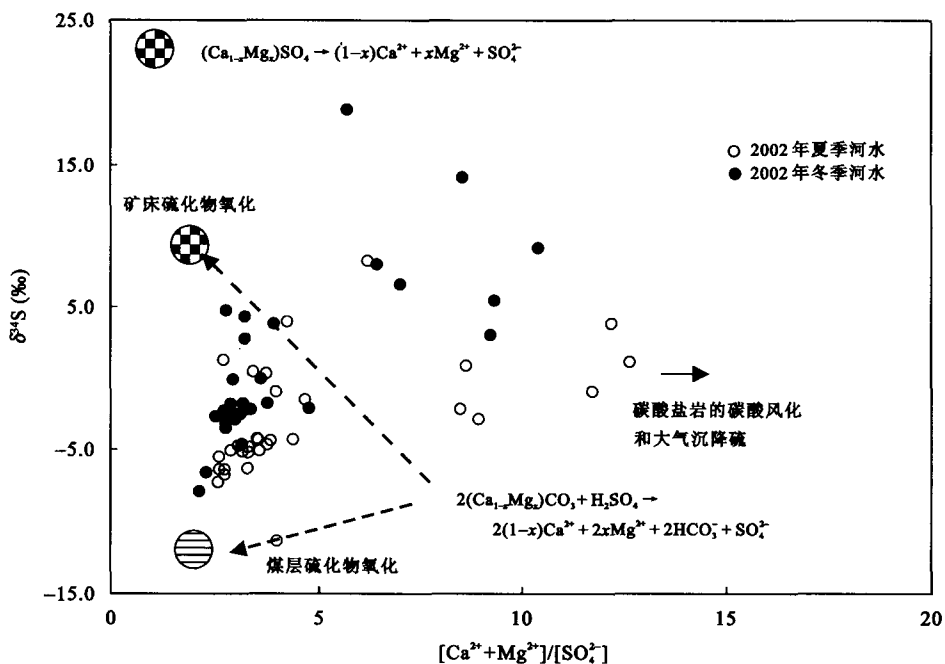


图 3 乌江水系冬季和夏季河水硫酸盐离子的  $\delta^{34}S$  值和  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  比值的相互变化特征 (硫同位素数据引自文献[15])

Fig. 3 Variations of  $\delta^{34}S$  value with  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  equivalent ratios of river water of Wujiang in both summer and winter seasons ( $\delta^{34}S$  data from reference [15])

国其他地区地表水的  $\delta^{34}\text{S}$  值。洪业汤等<sup>[22]</sup>曾指出：我国南北方大气降水硫酸根的硫同位素组成不同，长江以南地区大气降水的  $\delta^{34}\text{S}$  值为负值，而长江以北地区大气降水的  $\delta^{34}\text{S}$  值为正值，在地表水体中存在着同样的区域分异现象。

乌江水系河水的硫同位素组成具有明显的区域性差异。枯水期江界河上游支流河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  平均值较下游低了 10.5‰，上游各支流之间  $\delta^{34}\text{S}$  值的差异达到了近 13‰；下游各主要支流的  $\delta^{34}\text{S}$  值相差 8‰左右，且均为正值。丰水期河水硫同位素组成具有与枯水期相似的区域性差异，上下游支流之间的  $\delta^{34}\text{S}$  值差异明显缩小，但下游支流之间的  $\delta^{34}\text{S}$  差值却增加到了 20‰。乌江河水硫同位素组成的区域性差异表明上游和下游河水  $\text{SO}_4^{2-}$  应存在不同来源。

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  $\delta^{34}\text{S}$  值不同。图 3 表示乌江河水的硫同位素组成变化外,同时还表示硫酸盐离子的形成过程和来源。石膏类矿物溶解进入水体中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值较高,一般大于 +20‰(不同时代形成的硫酸盐蒸发盐矿物的  $\delta^{34}\text{S}$  不同)。乌江流域下游寒武纪地层中含大量硬石膏,  $\delta^{34}\text{S}$  值平均为 +26.6‰<sup>[23]</sup>,流域内的硫酸盐型泉水也表明地下存在蒸发岩层<sup>[8]</sup>。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首先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。乌江上游分布有较多的硫化物矿床,受其影响的水体一般具有中等的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和正的  $\delta^{34}\text{S}$  值:赫章铅锌矿矿坑水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 1.3 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}$  为 +8.0‰<sup>[24]</sup>;杉树林铅锌矿下游河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 1.1 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}$  为 +10.6‰<sup>[25]</sup>;三岔河二叠系黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  在 +3.8‰~+10.6‰之间<sup>[26]</sup>。因此确定矿床硫化物氧化形成的硫酸盐的平均  $\delta^{34}\text{S}$  值为 +9.0‰。贵州煤具有含硫量高、 $\delta^{34}\text{S}$  值低的特点<sup>[27]</sup>,高硫煤中的大部分硫可能来自细菌还原硫酸盐,与低硫煤相比更趋于负值<sup>[28]</sup>。因而,这一来源的特点是  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高而  $\delta^{34}\text{S}$  值低。采自煤矿废水样品的  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度为 13 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}$  值平均 -13.0‰,具有典型的生物成因硫特征。贵阳地区大气降水的硫同位素组成夏季低而冬季高,平均为 -2‰左右<sup>[22,29,30]</sup>。从图 3 中河水硫酸盐离子的  $\delta^{34}\text{S}$

值分布看出,乌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,其主要河水的  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  比值变化在 2~5 之间,从化学计量学上证明硫酸溶解碳酸盐矿物对河水中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的重要贡献。

### 3.3 碳和硫同位素组成的相互变化

图 4 表示 2002 年冬季和夏季乌江河水(图 4a)和贵阳地下水(图 4b)的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{34}\text{S}$  的相互变化关系。从图中所有地下水和河水样品的数据点分布看,至少存在三个端元物质。高的  $\delta^{13}\text{C}$  和低  $\delta^{34}\text{S}$  值端元应该是由硫酸溶解碳酸盐矿物所导致的水地球化学特征,因为低价态硫的氧化形成的硫酸盐离子一般具有负的  $\delta^{34}\text{S}$  值,溶解碳酸盐矿物产生的 DIC 应该具有高的  $\delta^{13}\text{C}$  值。低  $\delta^{13}\text{C}$  和中等  $\delta^{34}\text{S}$ (接近 0)值端元物质的形成较复杂,可能共同由碳酸和硫酸风化碳酸盐和硅酸盐矿物所产生的。碳酸风化碳酸盐矿物产生的  $\delta^{13}\text{C}$  在 -11‰左右,更低的  $\delta^{13}\text{C}$  值则可能有碳酸风化硅酸盐矿物形成。这一端元物质的  $\delta^{34}\text{S}$  值近似 0‰,其来源与大气酸沉降有关。硫酸同时参

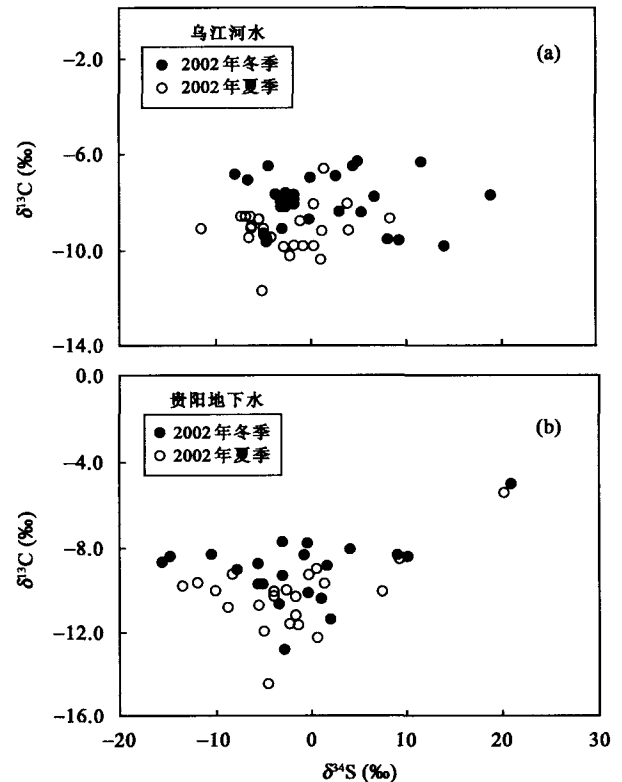
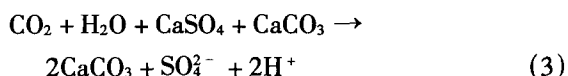


图 4 2002 年冬季和夏季乌江河水(图 4a)和贵阳地下水(图 4b)中溶解无机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  值与硫酸盐离子的  $\delta^{34}\text{S}$  值的相互变化

Fig. 4 Variations of  $\delta^{13}\text{C}$  with  $\delta^{34}\text{S}$  value of river water from Wujiang and ground water from Guiyang in 2002

与碳酸盐和硅酸盐矿物的风化,但相对于碳酸风化,硫酸参与岩石风化对这一端元物质的贡献不会很大。另一个端元物质具有高的  $\delta^{34}\text{S}$  值和较大变化的  $\delta^{13}\text{C}$  值。在贵阳地下水中,采自含有石膏的储水层地下水同时具有明显高的  $\delta^{34}\text{S}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值,而乌江具有高的  $\delta^{34}\text{S}$  值的河水却具有较低或较大变化的  $\delta^{13}\text{C}$  值。

具有近似石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  值又同时具有高  $\delta^{13}\text{C}$  值的河水可能是因为溶解大量石膏的地下水流经碳酸盐岩储水层因碳酸盐矿物的溶解-沉淀循环过程引起的。硫酸盐矿物比碳酸盐矿物极易溶解,具有很大的溶度积。因此,含有较多  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  或相对与碳酸盐矿物显著饱和的地下水流经碳酸盐岩时就会导致碳酸盐矿物沉淀,因而致使氢离子增加,再次溶解碳酸盐矿物,并因来自碳酸盐矿物溶解的 DIC 增加而使地下水中 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值升高(如下式表示):



乌江河水与贵阳地下水的情况有所不同,具有高  $\delta^{34}\text{S}$  值的河水的  $\delta^{13}\text{C}$  值并不高,表明石膏类蒸发盐矿物的溶解产物简单加入到碳酸盐岩溶解控制的地表水中,因没有上述碳酸盐矿物的溶解-沉淀循环过程而不影响地表水的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化。

## 4 西南碳酸盐岩硫酸侵蚀对区域碳循环的影响

### 4.1 不同来源对乌江河水硫酸盐的贡献

根据流域地质和河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化特征判断,乌江上游和下游河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  具有不同的来源:上游主要来自矿床硫化物的氧化、煤系地层硫化物的氧化以及酸沉降;下游则主要来自煤系地层硫化物的氧化、大气酸沉降和石膏的溶解。因此,为了便于计算,我们将分别对乌江上游和下游河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源进行分析。

乌江干流江界河水文站为上下游的分界,以贵州乌江下游龚滩为出口,根据水文站流量和我们2002年分析的河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量分别计算出乌江贵州境内出口的总输出通量以及上游和下游分别对  $\text{SO}_4^{2-}$  总输出通量的贡献(表1)。

贵州境内乌江向外输出的  $\text{SO}_4^{2-}$  总通量为  $170 \times 10^{10}$  g/a,枯水期和丰水期分别占全年  $\text{SO}_4^{2-}$  输

表1 乌江  $\text{SO}_4^{2-}$  年输出通量( $\times 10^{10}$  g/a)

Table 1 Output fluxes ( $\times 10^{10}$  g/a) of  $\text{SO}_4^{2-}$  from Wujiang River basin

时期	上游	下游	龚滩
枯水期	34	14	48
丰水期	104	18	122
全年	138	32	170

出总量的28%和72%,上游地区输出的  $\text{SO}_4^{2-}$  占年输出总量的80%。

由于缺少枯水期同批雨水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值数据,以下仅计算丰水期不同来源  $\text{SO}_4^{2-}$  对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献。各来源对河水硫酸盐的贡献可用下式表示:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{river}} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{m_i}{m_{\text{river}}} \times \delta^{34}\text{S}_i \right) \quad (4)$$

式中: $i$ 代表端元;river代表河水; $m$ 代表  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量; $m_i/m_{\text{river}}$ 为各端元对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  贡献的百分比。

乌江属典型的山区雨源型河流,丰水期地表径流主要由雨水补给。根据贵州省2001年水资源公报,乌江水系水资源总量占降水量的50%,蒸发系数为0.5。雨水采用Xiao *et al.* [29]发表的数据,由于雨水采自贵阳市内,而乌江流域大部分为农村地区,其  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度应小于城市地区降水。因此,在确定雨水的代表性  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度时,我们采用同一场小雨中后一个样品的数据,所得雨水的  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度为0.06 mmol/L。采用的雨水  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度接近Han *et al.* [31]所测贵阳大气降水  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度值,因此,这一  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度值计算的结果可以代表雨水向乌江输入  $\text{SO}_4^{2-}$  的最大贡献。根据蒸发系数进行调整后的雨水的  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度  $C_{\text{rain}} = 0.12$  mmol/L,相应的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{rain}} = -2\text{‰}$ 。

地史上海相膏盐层石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  值在不同时代不同。海相碳酸盐岩中可能含有少量硫酸盐,这部分硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值与同时代蒸发岩相同。乌江流域内以寒武系、二叠系和三叠系碳酸盐岩分布最广,分布面积占流域总面积的70%,务川一带寒武纪地层中有大量硬石膏产出,  $\delta^{34}\text{S}$  值平均为  $+26.6\text{‰}$  [23]。乌江流域内的硫酸盐型泉水表明地下存在蒸发岩层,其硫同位素组成在  $+23.2\text{‰} \sim +26.3\text{‰}$  之间,与该区海相蒸发岩硫酸盐的硫同位素组成 ( $+23.7\text{‰} \sim +29.6\text{‰}$ ) 十分接近 [32]。因此,我们估计乌江流域海相蒸发盐的硫同位素组成大致为  $+25\text{‰}$ 。

煤矿废水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{coal}} = -13.0\text{‰}$ ; 黔西北几个硫化物矿山矿坑水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}} = +8.0\text{‰}$ <sup>[24]</sup>; 江界河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}_1 = -5.8\text{‰}$ ; 龚滩河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}_c = -4.7\text{‰}$ 。由于上游和下游河水  $\text{SO}_4^{2-}$  具有不同来源,因此分别计算各来源贡献。

上游丰水期河水的年均径流量为  $183 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ , 根据雨水的  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度  $0.12 \text{ mmol/L}$ , 可计算出雨水输入的  $\text{SO}_4^{2-}$  为  $21.1 \times 10^{10} \text{ g/a}$ , 占上游  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 20%。河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于含煤地层中硫化物的氧化、矿山硫化物的氧化和雨水。如果雨水对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献为  $a$ , 煤为  $b$ , 则矿床硫化物的贡献为  $(1 - a - b)$ 。各来源对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献可表示如下:

$$\delta^{34}\text{S}_1 = \delta^{34}\text{S}_{\text{rain}} \times a + \delta^{34}\text{S}_{\text{coal}} \times b + \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}} \times (1 - a - b) \quad (5)$$

式中:  $a = 20\%$ , 计算可得  $b = 52\%$ 。即上游河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 20% 来源于雨水, 52% 来源于煤, 28% 来源于硫化物风化。

对于下游河水, 首先按以下公式计算这一区域向乌江干流输入的  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{down}}$  值:

$$\delta^{34}\text{S}_c \times F_c = \delta^{34}\text{S}_1 \times F_1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{down}} \times F_{\text{down}} \quad (6)$$

式中:  $F_c$ 、 $F_1$  和  $F_{\text{down}}$  分别代表龚滩、江界河及下游地区汇入干流河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  通量 (表 1)。计算结果  $\delta^{34}\text{S}_{\text{down}} = +1.7\text{‰}$ 。这一地区丰水期河水的年均径流量为  $105 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ , 雨水输入的  $\text{SO}_4^{2-}$  为  $12.1 \times 10^{10} \text{ g/a}$ , 占下游  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 67%。河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于雨水、蒸发岩和煤, 如果雨水对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献为  $x$ , 蒸发岩的贡献为  $y$ , 则煤的贡献为  $(1 - x - y)$ 。各来源对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献可用下列公式进行计算:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{down}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{rain}} \times x + \delta^{34}\text{S}_{\text{evaporite}} \times y + \delta^{34}\text{S}_{\text{coal}} \times (1 - x - y) \quad (7)$$

式中:  $x = 67\%$ , 计算可得  $y = 28\%$ 。即下游河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 67% 来源于雨水, 28% 来源于蒸发岩溶解, 5% 来源于煤。

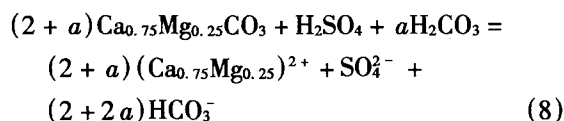
由此可见, 江界河上游和下游不同来源硫酸盐对河水的贡献存在着很大的差别, 上游地区由于广泛分布含煤地层和硫化物矿床, 河水硫酸盐主要来源于流域岩石的风化, 雨水所占比重相对较少。而下游地区河水硫酸盐则主要来源于雨水, 同时受到蒸发岩溶解的影响, 煤中黄铁矿风化的贡献很小。

综合以上计算结果, 贵州境内丰水期乌江河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 55 万 t 来自煤中黄铁矿的风化, 33 万 t

来自雨水, 29 万 t 来自矿床硫化物的风化, 5 万 t 来自蒸发岩溶解, 对丰水期乌江河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献分别为 45%、27%、24% 和 4%。含煤地层中硫化物的风化是丰水期河水  $\text{SO}_4^{2-}$  最主要的来源。

## 4.2 乌江流域碳酸盐岩的侵蚀方程

上述各种证据都证明, 西南喀斯特流域硫酸广泛参与了流域碳酸盐岩的化学侵蚀。根据我们对 2000 年<sup>[8]</sup>和 2004 年乌江河水化学组成分析, 乌江河水溶解的碳酸盐岩化学式平均为  $(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{CO}_3$ 。根据 Hercod *et al.*<sup>[33]</sup>的方法, 用贵州省境内 2002 年乌江下游出口处龚滩河水离子含量和以上计算结果推导出乌江流域碳酸盐岩侵蚀的反应方程。硫酸和碳酸共同侵蚀碳酸盐岩的反应用以下通用的方程表示:



式中:  $2 + a$  为河水中实测的  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  摩尔浓度比值。如果碳酸盐岩全部由硫酸侵蚀, 则  $a = 0$ 。与碳酸盐相比, 硅酸盐与硫化物氧化生成的氢离子反应活性很低<sup>[4]</sup>, 在计算时不考虑硫酸对硅酸盐矿物的侵蚀。碳酸风化硅酸盐对河水  $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量有贡献, 硫酸盐蒸发盐溶解也会对  $\text{Ca}^{2+}$  含量有贡献, 因此参照 Han *et al.*<sup>[8]</sup>的方法根据以下化学质量平衡关系对硅酸盐风化和硫酸盐蒸发盐溶解对离子含量的影响进行校正:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{cyclic}} = 0.027 \text{ mmol/L} \quad (9)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{river}} = [\text{Cl}^-]_{\text{cyclic}} + [\text{Cl}^-]_{\text{anthropogenic}} \quad (10)$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{river}} = [\text{Cl}^-]_{\text{cyclic}} + [\text{Cl}^-]_{\text{anthropogenic}} + [\text{Na}^+]_{\text{silicate}} \quad (11)$$

$$[\text{K}^+]_{\text{river}} = [\text{K}^+]_{\text{silicate}} \quad (12)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{river}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carbonate}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{silicate}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{evaporite}} \quad (13)$$

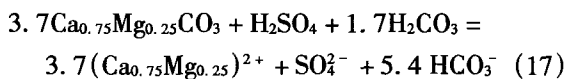
$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{silicate}} / [\text{Na}^+]_{\text{silicate}} = 0.2 \quad (14)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{river}} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carbonate}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{silicate}} \quad (15)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{silicate}} / [\text{K}^+]_{\text{silicate}} = 0.5 \quad (16)$$

校正的结果, 碳酸盐岩风化的  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carbonate}} = 1.59 \text{ mmol/L}$ ; 硫酸和碳酸共同侵蚀碳酸盐岩产生的  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carbonate}} = 2.28 \text{ mmol/L}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  来源的  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sulfuric acid}} = 0.43 \text{ mmol/L}$ 。  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carbonate}} / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sulfuric acid}} = 3.7$ ,  $a = 1.7$ 。因此, 针对乌江流域控制河水地球化学组成的化学侵蚀方程可以写为:





按照方程式的计量关系：

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carbonate}} / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sulfuric acid}} = 5.4$$

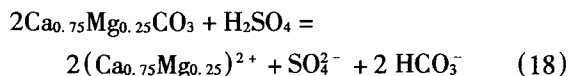
$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carbonate}} / [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carbonate}} = 1.6$$

而实际测定的比值分别为 5.3 和 1.43。可见，上述方程可以很好地反映乌江流域丰水期硫酸和碳酸对碳酸盐岩的侵蚀。通过方程的计量关系可知，丰水期乌江流域碳酸盐岩的风化有 53% 是由硫酸侵蚀造成的。

### 4.3 碳酸和硫酸对喀斯特流域的侵蚀速率

我们<sup>[8-9]</sup>根据 Galy *et al.*<sup>[11]</sup>的方法计算了乌江和南盘江、北盘江流域碳酸盐岩的碳酸风化和硫酸、碳酸共同风化碳酸盐岩的侵蚀速率(表 2)。在这些计算中，由于考虑化学反应式(2)时将所有的  $\text{SO}_4^{2-}$  都看成来自硫酸并参与了碳酸盐矿物的溶解，因此计算的速率可能偏大。而只考虑碳酸风化的计算得出的化学侵蚀速率将比实际值小。

乌江河水硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值分布特点证明，河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来自硫酸侵蚀碳酸盐矿物的产物。根据上述对乌江上游和下游河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  来源的分析，可大致估算丰水期乌江流域煤中硫化物风化速率为  $4.8 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ ，矿床硫化物风化速率为  $3.9 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ ，共  $8.7 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。贵州远离海洋，大气降水中海相输入的硫酸盐可以忽略不计<sup>[34-35]</sup>。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解碳酸盐岩的反应可以表示为：



以  $2 \text{ g}/\text{cm}^3$  作为碳酸盐岩的平均密度，可以计算丰水期不同来源硫酸对碳酸盐岩的侵蚀速率，结果列于表 3。硫酸对碳酸盐岩的侵蚀速率总共达到了  $35.7 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。这一计算结果与我们上述的计算结果(表 2)相似。

硫酸的输入加剧了流域的化学侵蚀，同时也大

表 3 乌江水系丰水期河水硫酸对碳酸盐岩的侵蚀速率及向大气释放的  $\text{CO}_2$  通量

Table 3 Chemical erosion rates of carbonate rocks by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{CO}_2$  fluxes released to atmosphere in Wujiang River basin

硫酸来源	煤中硫化物	雨水	矿床硫化物
碳酸盐岩侵蚀速率( $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	18.3	9.9	7.5
碳酸盐岩侵蚀速率( $\text{mm}/\text{ka}$ )	9.1	4.9	3.7
$\text{CO}_2$ 释放通量( $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	4.2	2.3	1.7
$\text{CO}_2$ 释放通量( $\times 10^3 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	95.1	51.4	39.0

大降低了流域侵蚀对大气  $\text{CO}_2$  的消耗速率。如前所述， $\text{HCO}_3^-$  在海水中的滞留时间比  $\text{SO}_4^{2-}$  低两个数量级。因此，从全球较长时间尺度碳循环的角度考虑，硫酸溶解碳酸盐岩的反应将向大气释放  $\text{CO}_2$ (见反应式(2))。不同来源硫酸侵蚀碳酸盐岩后向大气释放的  $\text{CO}_2$  通量计算结果列于表 3，总的  $\text{CO}_2$  释放通量达到了  $185.5 \times 10^3 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$  [ $8.2 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ ]。如果采用中国西南碳酸盐岩出露面积为 54 万  $\text{km}^2$ ，并假设中国西南所有碳酸盐岩分布地区与乌江流域的地质地理和生态环境类似，我们可以根据乌江流域硫酸风化碳酸盐岩向大气释放  $\text{CO}_2$  的速率计算整个西南向大气释放的温室气体  $\text{CO}_2$  的通量，其结果为  $4.4 \times 10^{12} \text{ g}/\text{a}$ ，相当于每年西南碳酸盐岩风化消耗温室气体  $\text{CO}_2$  总通量的 33%。如果将乌江流域的研究结果对我国大陆出露和埋藏的碳酸盐岩分布面积(340 万  $\text{km}^2$ )进行计算，硫酸风化碳酸盐矿物而向大气释放的  $\text{CO}_2$  总通量为  $28 \times 10^{12} \text{ g}/\text{a}$ ，相当于全球硅酸盐风化消耗  $\text{CO}_2$  量( $106 \times 10^{12} \text{ g}/\text{a}$ <sup>[71]</sup>)的 26%。

## 5 结论

(1) 西南碳酸盐岩地区河水具有高的固溶物总量(TDS)，其主要离子成分为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ，占总离子含量的 90% 以上。在阴离子成分中， $\text{SO}_4^{2-}$  含量仅次于  $\text{HCO}_3^-$ 。

(2) 西南乌江和西江上游南盘江、北盘江流域碳

表 2 西南各喀斯特流域化学侵蚀速率

Table 2 Chemical erosion rates of karstic catchments in southwest China

流域	碳酸风化硅酸盐岩		碳酸和硫酸共同风化碳酸盐岩		碳酸风化碳酸盐岩	
	侵蚀速率 ( $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	$\text{CO}_2$ 消耗通量 ( $\times 10^3 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	侵蚀速率 ( $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	$\text{CO}_2$ 消耗通量 ( $\times 10^3 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	侵蚀速率 ( $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )	$\text{CO}_2$ 消耗通量 ( $\times 10^3 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ )
南盘江	4.3	72	73.1	527	64.4	614
北盘江	6.7	130	96.6	567	78.8	743
乌江	6.0	98	97.0	581	65.0	682

酸盐岩的侵蚀速率平均值为  $90 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ , 远远大于世界不同流域碳酸盐岩侵蚀速率的平均值。河水化学计量学原理、河水溶解无机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  和硫酸盐离子的  $\delta^{34}\text{S}$  变化均证明, 由流域煤系地层硫化物的氧化、矿床硫化物的氧化、大气酸沉降形成的硫酸广泛参与了流域的化学侵蚀。

(3) 硫酸参与碳酸盐岩的风化并不消耗大气  $\text{CO}_2$ , 在大约 10 万年的时间尺度上而且会向大气释放  $\text{CO}_2$ 。西南喀斯特流域硫酸风化碳酸盐岩的速率为  $35.7 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ , 向大气释放  $\text{CO}_2$  的速率为  $8.2 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。中国西南碳酸盐岩因硫酸侵蚀而向大气释放的  $\text{CO}_2$  为  $4.4 \times 10^{12} \text{ g/a}$ , 相当于每年西南碳酸盐岩风化消耗温室气体  $\text{CO}_2$  总通量的 33%。如果根据西南喀斯特流域的研究结果对我国大陆出露和埋藏的碳酸盐岩分布面积 ( $340 \text{ 万 km}^2$ ) 进行计算, 硫酸风化碳酸盐矿物而向大气释放的  $\text{CO}_2$  总通量为  $28 \times 10^{12} \text{ g/a}$ , 相当于全球硅酸盐风化消耗  $\text{CO}_2$  量的 26%。

(4) 硫酸参与流域侵蚀改变了全球碳循环, 是将来全球碳循环模型应该考虑的一个重要环节。大气酸沉降对西南喀斯特流域碳酸盐岩的化学侵蚀具有重要贡献, 因此认为, 流域人类活动可以显著加速流域化学侵蚀, 干扰流域物质的生物地球化学循环。

第一作者深深感谢在科学敬业献身精神上、科学创新精神上、做人和做学问的高尚道德和学风上深深影响和激励第一作者献身地学研究的涂光炽院士及中国科学院地球化学研究所的前辈老师们。谨作此文纪念第一作者的老师——我国杰出的地球化学家和矿床学家涂光炽院士逝世一周年。

#### 参考文献(References):

- [1] Galy A, France-Lanord C. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget [J]. Chem Geol, 1999, 159(1-4): 31-60.
- [2] Gaillardet J, Millot R, Dupré B. Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: The Stikine terrane [J]. Chem Geol, 2003, 201(3/4): 257-279.
- [3] Millot R, Gaillardet J, Dupré B, Allègre C J. Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(7): 1305-1329.
- [4] Anderson S P, Drever J I, Frost C D, Holden P. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(7): 1173-1189.
- [5] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric  $\text{CO}_2$  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 [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69(23): 5441-5458.
- [6] Berner E K, Berner R A. The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment [M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1987: 397p.
- [7] Gaillardet J, Dupré B, Allègre C J. Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(23/24): 4037-4051.
- [8] Han G L, Liu C-Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. Chem Geol, 2004, 204(1/2): 1-21.
- [9] Xu Z F, Liu C-Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China [J]. Chem Geol, 2007, 239(1/2): 83-95.
- [10] Li S L, Calmels D, Han G L, Gaillardet J, Liu C-Q. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Examples from Southwest China [J]. Earth Planet Sci Lett, 2008, 270(3/4): 189-199.
- [11] 张立诚, 余中盛, 章申. 水环境化学元素研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 291p.  
Zhang Li-cheng, She Zhong-sheng, Zhang Shen. Researches on Elements in Aquatic Environments [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1996: 291p (in Chinese).
- [12] Zhang J, Huang W W. Dissolved trace metals in the Huanghe: The most turbid large river in the world [J]. Water Res, 1993, 27(1): 1-8.
- [13] Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese river [J]. Nature, 1982, 298(5874): 550-553.
- [14] Meybeck M. Pathways of major elements from land to ocean through rivers [M] // Martin J M, Burton J D, Eisma D. River Inputs to Ocean Systems. New York: United Nations Press, 1981: 18-30.
- [15] 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 贵州乌江水系枯水期河水硫同位素组成研究 [J]. 地球化学, 2006, 35(6): 623-628.  
Jiang Ying-kui, Liu Cong-qiang, Tao Fa-xiang. Sulfur isotopic compositions of Wujiang River water in Guizhou Province during low-flow period [J]. Geochimica, 2006, 35(6): 623-628 (in Chinese with English abstract).
- [16] 李思亮, 刘丛强, 陶发祥, 郎赞超, 韩贵琳. 碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用 [J]. 地球化学, 2004, 33(2): 165-170.  
Li Si-liang, Liu Cong-qiang, Tao Fa-xiang, Lang Yun-chao, Han Gui-lin. Chemical and stable carbon isotopic compositions of the ground waters of Guiyang City, China: Implications for biogeochemical cycle of carbon and contamination [J]. Geochimica, 2004, 33(2): 165-170 (in Chinese with English abstract).
- [17] 万国江. 碳酸盐岩与环境 (卷一) [M]. 北京: 地震出版社, 1995: 90p.  
Wan Guo-jiang. Carbonate Rocks and Environment (Volume 1) [M]. Beijing: Seismological Press, 1995: 90p (in Chinese).

- [18] Cerling T E, Solomon D K, Quade J, Bowman J R. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55(11): 3403 - 3405.
- [19] Williams M W, Yang D Q, Liu F J, Turk J, Melack J M. Controls on the major ion chemistry of the Ürtümqi River, Tian Shan, People's Republic of China [J]. *J Hydrol*, 1995, 172(1-4): 209 - 229.
- [20] 储雪蕾. 北京地区地表水的硫同位素组成与环境地球化学[J]. *第四纪研究*, 2000, 20(1): 87 - 97.  
Chu Xue-lei. Sulfur isotopic compositions and environmental geochemistry of surface water in Beijing district [J]. *Quatern Sci*, 2000, 20(1): 87 - 97 (in Chinese with English abstract).
- [21] 洪业汤, 顾爱良, 王宏卫, 洪冰. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆起[J]. *第四纪研究*, 1995, 15(4): 360 - 366.  
Hong Ye-tang, Gu Ai-liang, Wang Hong-wei, Hong Bing. Sulfur isotopic composition of yellow river water and uplift of the Qinghai-Xizang Plateau [J]. *Quatern Sci*, 1995, 15(4): 360 - 366 (in Chinese with English abstract).
- [22] 洪业汤, 张鸿斌, 朱咏焯, 朴河春, 姜洪波, 刘德平. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. *自然科学进展*, 1994, 4(6): 741 - 745.  
Hong Ye-tang, Zhang Hong-bin, Zhu Yong-xuan, Piao He-chun, Jiang Hong-bo, Liu De-ping. Sulfur isotopic composition of rain in China [J]. *Prog Nat Sci*, 1994, 4(6): 741 - 745 (in Chinese with English abstract).
- [23] 刘平. 我国主要汞矿床的辰砂硫同位素组成[J]. *矿床地质*, 1992, 11(3): 213 - 220.  
Liu Ping. Sulfur isotopic composition of cinnabar from major mercury deposits of China [J]. *Mineral Deposits*, 1992, 11(3): 213 - 220 (in Chinese with English abstract).
- [24] 吴攀, 刘丛强, 张国平, 朱立军, 杨元根. 矿山环境地表水系的硫同位素研究——以贵州赫章后河为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26(3): 224 - 227.  
Wu Pan, Liu Cong-qiang, Zhang Guo-ping, Zhu Li-jun, Yang Yuan-gen. Sulfur isotopic geochemistry of the water system in mine area: A case study of the Hou River in Hezhang county, Guizhou, China [J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2007, 26(3): 224 - 227 (in Chinese with English abstract).
- [25] Zhang G P, Liu C-Q, Yang Y G, Wu Pan. Characterization of heavy metals and sulphur isotope in water and sediments of a mine-tailing area rich in carbonate [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2004, 155(1-4): 51 - 62.
- [26] 夏学惠. 贵州三岔河硫铁矿矿床中假象黄铁矿的发现及其成因意义[J]. *化工地质*, 1994, 16(1): 22 - 28.  
Xia Xue-hui. Discovery of pseudomorphous pyrite in the Sanchahe pyrite deposit, Guizhou Province, and its implication of mineralization [J]. *Geol Chem Mineral*, 1994, 16(1): 22 - 28 (in Chinese with English abstract).
- [27] Hong Yetang, Zhang Hongbin, Zhu Yongxuan. Sulfur isotopic characteristics of coal in China and sulfur isotopic fractionation during coal-burning process [J]. *Chinese J Geochem*, 1993, 12(1): 51 - 59.
- [28] 倪建宇, 洪业汤. 贵州晚二叠世煤中硫同位素的组成特征[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(2): 63 - 69.  
Ni Jian-yu, Hong Ye-tang. Sulfur isotopic composition of late Permian coal from Guizhou Province [J]. *Geology-Geochemistry*, 1999, 27(2): 63 - 69 (in Chinese with English abstract).
- [29] Xiao H Y, Liu C-Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China [J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(33): 5121 - 5130.
- [30] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 608p.  
Liu Cong-qiang. *Bio-Geochemical Processes and Cycling of Nutrients in the Earth's Surface: Erosion of Karstic Catchment and Nutrient Cycling in Southwest China* [M]. Beijing: Science Press, 2007: 608p (in Chinese).
- [31] Han G L, Liu C-Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 364(1-3): 165 - 174.
- [32] 韩至钧, 金占省. 贵州省水文地质志[M]. 北京: 地震出版社, 1996: 508p.  
Han Zhi-Jun, Jin Zhan-Sheng. *Hydrology of Guizhou Province, China* [M]. Beijing: Seismological Press, 1996: 508p (in Chinese).
- [33] Hercod D J, Brady P V, Gregory R T. Catchment-scale coupling between pyrite oxidation and calcite weathering [J]. *Chem Geol*, 1998, 151(1-4): 259 - 276.
- [34] Négrel P, Allègre C J, Dupré B, Lewin E. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 120(1/2): 59 - 76.
- [35] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon: 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge [J]. *J Geophys Res*, 1981, 86(C10): 9844 - 9858.