

硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响

李 军^{1, 2*}, 刘丛强², 李龙波², 李思亮²,
王宝利², B. CHETELAT²

(1. 天津师范大学 水环境与水资源重点实验室, 天津 300387; 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 550002)

摘 要: 对长江及其主要支流河水水化学和溶解无机碳(DIC)同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)进行了研究。河水阳离子组成以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主, 水化学组成主要受流域碳酸盐岩矿物的化学侵蚀控制。DIC 含量为 0.3 ~ 2.5 mmol/L, 从上游到河口逐渐降低。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值为 -12.0‰ ~ -3.4‰, 与 DIC 含量具有相似的变化趋势。 H_2CO_3 溶解碳酸盐岩是控制河水 DIC 来源及其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成的主要机制。 H_2SO_4 溶解碳酸盐岩加剧了流域碳酸盐岩的化学侵蚀, 一方面导致了河水的 DIC 含量增加, 另一方面也使河水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高。

关键词: 水化学; 溶解无机碳; 碳同位素; 硫酸侵蚀; 长江

中图分类号: P597; X142

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2010)04-0305-09

The impacts of chemical weathering of carbonate rock by sulfuric acid on the cycling of dissolved inorganic carbon in Changjiang River water

LI Jun^{1, 2*}, LIU Cong-qiang², LI Long-bo², LI Si-liang², WANG Bao-li² and B. CHETELAT²

1. Key Laboratory of Aquatic Environment and Water Resource, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: The chemical and carbon isotopic compositions of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in river water draining the Changjiang River were measured during August 2006. The results show that the chemical compositions of river water are dominated by Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} , representing that of typical river water draining carbonate regions. The DIC concentrations of the river water ranging from 0.3 to 2.5 mmol/L, show a decrease trend from the upriver to the river mouth. While the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of the river water vary from -12.0‰ to -3.4‰, displaying a similar tendency to DIC concentrations. The end-member identification by the inter-correlations between chemical and isotopic ratios shows that weathering of carbonate rock by H_2CO_3 is the dominating reaction controlling both DIC sources and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ compositions, and that weathering of carbonate rock by H_2SO_4 and weathering of silicate rock by H_2CO_3 also have significant impact on them. Weathering of carbonate rock by H_2SO_4 increases the weathering rate of carbonate rock in drainage basins, leading to the high concentrations of DIC and enriched $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in river water.

Key words: water chemistry; DIC; $\delta^{13}\text{C}$; sulfuric acid erosion; Changjiang River

0 引 言

河流作为连接陆地和海洋两大碳库的主要环

节,在全球碳循环中起着重要的作用。河流每年大约向海洋输入 0.8 ~ 1.2 Gt 碳,包括溶解有机碳(DOC, 25%)、颗粒有机碳(POC, 20%)、溶解无机碳(DIC, 38%)以及颗粒无机碳(PIC, 17%)^[1]。河水 DIC 主

收稿日期(Received): 2009-05-13; 改回日期(Revised): 2009-09-09; 接受日期(Accepted): 2009-12-28

基金项目: 环境地球化学国家重点实验室开放课题(SKLEGG9004); 国家自然科学基金(90610037); 天津市应用基础及前沿技术研究计划(09JCZDJC25900)

作者简介: 李军(1971-), 男, 博士、副研究员, 环境地球化学专业。

* 通讯作者(Corresponding author): LI Jun, E-mail: lijun5931@163.com, Tel: +86-22-23766557

要来自大气 CO₂ 的溶解、流域土壤和河流自身有机质的降解以及流域土壤和岩石的化学风化,是河流碳循环最重要的组成部分^[2-4]。化学风化是消耗大气 CO₂ 的重要途径,每年约有 0.28 × 10⁹ t 来自大气 CO₂ 的碳通过陆地风化作用从大气转移到海洋中^[5]。从地质时间尺度(10 万年左右)而言,碳酸(H₂CO₃)风化碳酸盐岩消耗的 CO₂,与其形成碳酸盐矿物沉淀时所释放的 CO₂ 相互平衡。而 H₂CO₃ 风化硅酸盐岩消耗的 CO₂,随着碳酸盐矿物的沉淀,其中的一半又重新回归大气。因此,H₂CO₃ 风化硅酸盐岩是一个大气 CO₂ 的净消耗过程,在全球碳循环中起着极其重要的作用^[6]。近年来,由于其反应的独特性,硫酸(H₂SO₄)参与的碳酸盐岩风化越来越引起人们的重视^[7-9]。与 HCO₃⁻ 相比(0.083 Ma),SO₄²⁻ 在海水中的滞留时间(8.7 Ma)较长^[10]。H₂SO₄ 风化碳酸盐岩产生的 HCO₃⁻,随着碳酸盐矿物的沉淀,其中的一半又以 CO₂ 的形式重新被释放到大气中去。因此,从这个角度而言,H₂SO₄ 参与的碳酸盐岩风化本质上是一个大气 CO₂ 的净释放过程,而这对全球碳循环的研究具有十分重要的意义。

1 研究区概况

长江为我国第一大河,全长 6300 km,流域面积 1.8 × 10⁶ km²,年径流量 920 × 10⁹ m³。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。宜昌以上为上游,宜昌至湖口为中游,湖口以下为下游。上游宜昌站多年平均径流为 1.4 × 10⁴ m³/s,下游大通站多年平均径流为 2.8 × 10⁴ m³/s^[11]。

长江流域地层发育齐全,从太古宇到第四系均有出露,岩相组成复杂^[11],具体变化见图 1。河源区主要为碎屑岩、碳酸盐岩并有火山岩侵入。金沙江流域变质岩广泛分布,雅砻江流域是长江流域岩浆活动的主要分布区。岷江流域主要为碳酸盐岩、碎屑岩和膏盐沉积。汉江主要流经变质碎屑岩、碳酸盐岩,有酸性火山岩侵入分布,宜昌附近主要为砂岩和砾岩。长江过宜昌主要流经沙砾和粘土冲积层,进入江汉平原后穿行于第四系冲积层。

2 采样和分析

于 2006 年 8 月对长江干流及其主要支流河水样品进行采集,共计 58 个,具体采样点分布见图 1。

现场测定了水温(*T*)、pH 值等。水样经 0.22 μm 的醋酸纤维滤膜过滤,用于碱度(Alk)滴定以及阴、阳离子测定。以甲基橙为指示剂,用 HCl 滴定法分析 Alk。用于阴离子分析的样品,直接避光密封保存;用于阳离子分析的样品,经超纯 HCl 酸化(pH < 2),避光密封保存。阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻)用离子色谱仪(ICS-90)测定;阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、溶解 SiO₂)用电感耦合等离子体-光发射光谱仪(Vista MPS)测定。

水样溶解无机碳(DIC)的碳同位素组成(δ¹³C_{DIC})用气体质谱仪(MAT-252)测定^[13],测定结果用千分比单位(‰),以 δ 符号表示,并与国际标准 PDB 相对应:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [(R_{\text{样品}} - R_{\text{PDB}}) / R_{\text{PDB}}] \times 1000 \quad (1)$$

δ¹³C_{DIC} 的分析误差小于 0.1‰。

3 结果与讨论

Alk 是水体接收质子(H⁺)能力的反映,对 Alk 有贡献的组分主要为 DIC 和 OH⁻。DIC 主要由溶解 CO₂、H₂CO₃、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 组成,平衡时各组分在水体中的含量主要由水体的 pH 和 *T* 值决定。根据采样时长江河水的 pH 和 *T* 值,可对所采水样的 DIC 含量进行计算,具体见文献[14]。长江河水 DIC 含量及其同位素组成(δ¹³C_{DIC})分析结果列于表 1。长江河水 pH 值的变化范围为 7.28~8.74,平均为 8.02,显示了碳酸盐岩溶解对河流水化学的影响。由于长江河水 pH 值介于 6.3~10.3 之间,因此 HCO₃⁻ 是 DIC 的主体组成部分。长江河水阳离子总当量浓度(TZ⁺ = Na⁺ + K⁺ + 2Mg²⁺ + 2Ca²⁺)的变化范围为 0.89~4.15 meq/L,平均为 2.93 meq/L,远远高于世界河流平均值 0.725 meq/L^[15];阴离子总当量浓度(TZ⁻ = Cl⁻ + 2SO₄²⁻ + HCO₃⁻ + NO₃⁻)的变化范围为 0.79~4.39 meq/L,平均为 2.89 meq/L。与前人的研究结果^[11]相比,长江河水的 TZ⁺ 和 TZ⁻ 均有所升高,主要表现在 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻、Cl⁻ 等受人为活动影响显著的离子方面^[14]。长江河水总溶解性固体(TDS)含量的变化范围为 73.1~239.6 mg/L,平均为 176.1 mg/L,也远远高于世界河流平均值 69 mg/L^[15],显示了长江流域剧烈的化学侵蚀作用。

3.1 不同类型岩石风化对河水水化学的影响

岩石风化的产物在很大程度上控制了地表河流的水化学组成。从长江流域地质图(图 1)可以看出,

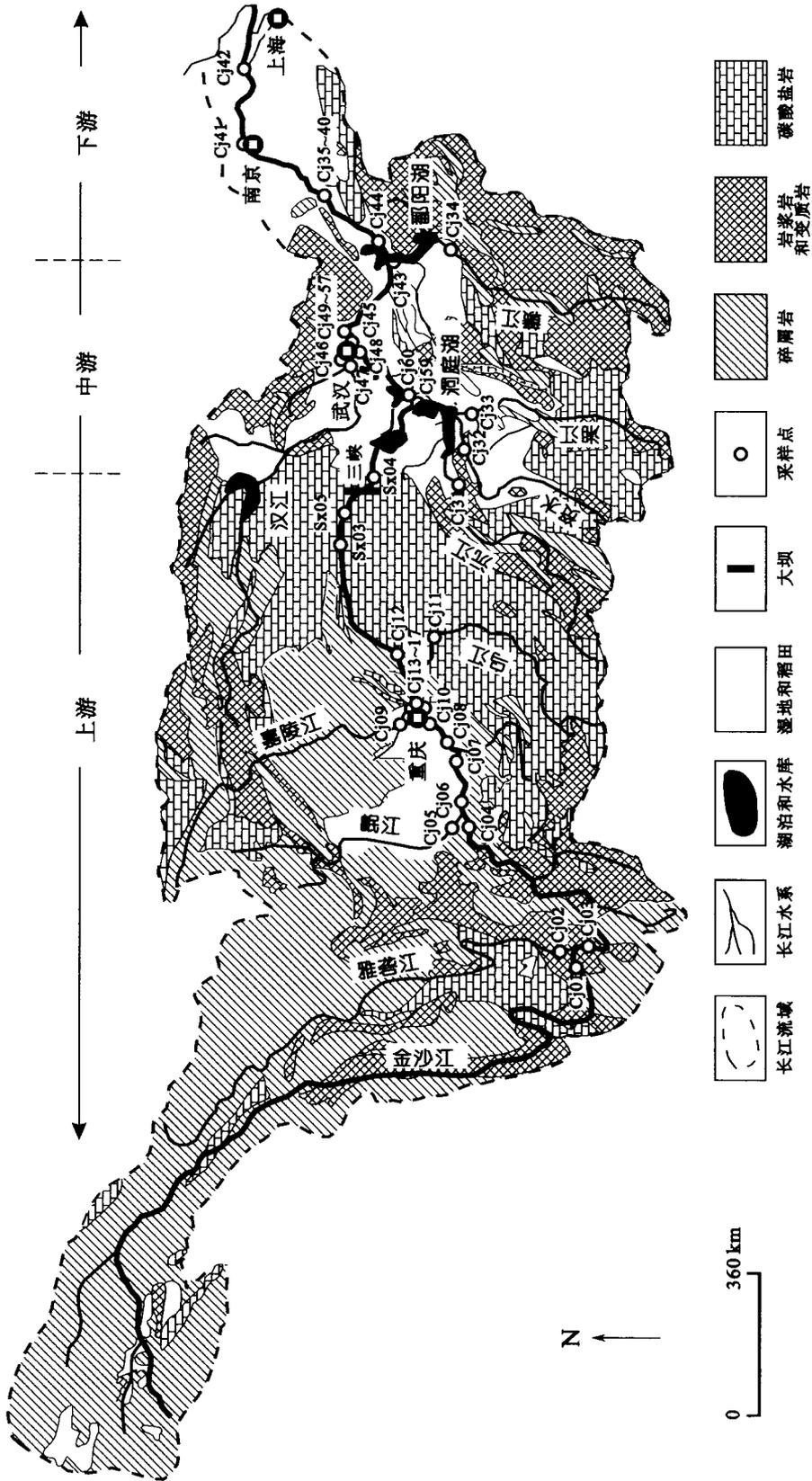


图 1 长江流域地质背景和采样点位置图 (据文献[12]修改)
 Fig. 1 Geological map showing the Changjiang River drainage basin and location of the sampling stations

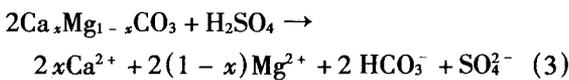
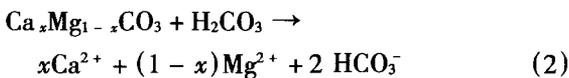
表1 长江河水溶解无机碳(DIC)及其同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)分析结果Table 1 Analytical results of DIC concentration and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in water draining the Changjiang River

样品	pH	T (°C)	Alk (mmol/L)	DIC (mmol/L)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰, PDB)	样品	pH	T (°C)	Alk (mmol/L)	DIC (mmol/L)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰, PDB)
Cj01	8.00	22.6	2.6	2.5	-3.4	Cj39	8.08	30.3	1.5	1.4	-8.7
Cj03	7.95	25.4	2.3	2.3	-4.6	Cj40	8.02	30.3	1.5	1.4	-8.6
Cj04	7.85	26.4	2.5	2.3	-6.2	Cj41	8.15	30.5	1.5	1.4	-8.9
Cj06	8.02	27.5	2.2	2.1	-7.2	Cj42	8.25	30.6	1.6	1.5	-8.6
Cj07	7.84	27.4	2.2	2.2	-6.2	Cj44	7.95	30.6	1.6	1.5	-8.6
Cj08	7.80	28.1	2.3	2.3	-7.2	Cj45	8.15	30.8	2.1	2.0	-8.9
Cj10	8.10	27.4	1.9	1.9	-5.9	Cj48	7.96	29.7	1.9	1.9	-8.0
Cj12	8.15	27.3	2.1	2.0	-6.1	Cj49	7.93	30.1	2.2	2.1	-9.3
Cj13	8.03	27.0	2.0	1.9	-6.2	Cj50	8.04	29.4	1.9	1.9	-7.9
Cj14-1	7.95	26.8	1.9	1.8	-6.4	Cj51	8.00	29.5	1.9	1.9	-8.4
Cj14-2	7.97	26.8	2.2	2.1	-6.1	Cj52	8.10	29.4	1.9	1.9	-7.9
Cj14-3	7.87	26.3	1.9	1.9	-6.6	Cj53	8.11	29.5	1.9	1.8	-8.1
Cj14-4	7.97	26.8	2.1	2.0	-6.5	Cj54	8.10	29.4	1.9	1.8	-7.9
Cj14-5	8.07	26.7	2.0	1.9	-7.8	Cj55	8.10	29.4	1.9	1.8	-7.8
Cj15	8.35	31.4	2.5	2.3	-7.5	Cj56	8.11	29.5	1.9	1.8	-8.1
Cj16-1	8.17	28.8	2.0	1.9	-5.9	Cj57	8.11	29.5	1.9	1.8	-8.1
Cj16-2	8.17	28.9	2.1	2.0	-5.9	Cj60	8.16	30.0	1.6	1.5	-9.4
Cj16-3	8.15	28.7	2.1	2.0	-6.6	Cj02	7.30	23.3	2.2	2.2	-5.2
Cj16-4	8.13	28.7	2.0	1.9	-5.9	Cj05	7.80	31.5	1.9	1.9	-7.3
Cj16-5	8.11	28.7	2.0	1.9	-5.8	Cj09	8.09	30.9	2.2	2.2	-7.5
Cj16-6	8.09	28.5	2.0	1.9	-6.1	Cj11	8.61	27.3	2.3	2.0	-7.4
Cj17	8.00	29.0	1.7	1.7	-6.7	Cj31	8.74	32.0	1.2	1.0	-9.6
Sx-03	7.71	28.5	2.2	2.1	-6.9	Cj32	8.70	31.0	1.3	1.1	-10.6
Sx-05	8.17	28.7	2.5	2.3	-6.0	Cj33	7.28	31.0	1.3	1.4	-10.6
Sx-04	7.83	28.7	2.3	2.2	-6.8	Cj34	7.30	30.0	0.5	0.5	-12.0
Cj35	8.15	30.3	1.5	1.4	-9.1	Cj43	8.20	29.1	0.4	0.3	-10.8
Cj36	8.00	30.2	1.5	1.5	-8.7	Cj46	7.94	30.5	2.5	2.5	-9.0
Cj37	8.05	30.5	1.5	1.4	-8.5	Cj47	8.25	30.6	2.5	2.4	-8.8
Cj38	8.05	30.3	1.5	1.4	-8.6	Cj59	7.85	30.3	1.4	1.3	-9.5

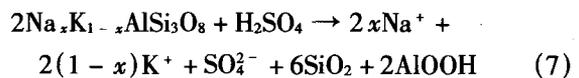
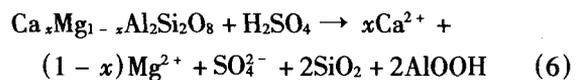
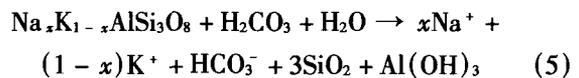
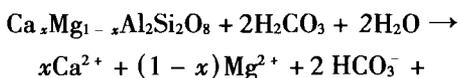
注：阴、阳离子数据见文献[14]。

流域广泛分布有碳酸盐岩、碎屑岩、花岗岩和变质岩等，并在上游岷江流域有膏盐沉积分布。根据流域地质背景的变化，具体的化学侵蚀方程可用下列反应式表示：

a. 碳酸盐岩风化($0 \leq x \leq 1$):



b. 硅酸盐岩风化($0 \leq x \leq 1$):



c. 蒸发盐或盐岩溶解:



由上述反应式可知， H_2CO_3 风化碳酸盐岩，阴离子产物以 HCO_3^- 为主，在阴离子三角图上应落在

HCO₃⁻ 端元一端；H₂SO₄ 风化碳酸盐岩，阴离子产物以 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 为主 (HCO₃⁻、SO₄²⁻ 的当量浓度比值为 1)，在阴离子三角图上应落在 HCO₃⁻ - SO₄²⁻ 当量线中间。石灰岩风化阳离子产物以 Ca²⁺ 为主，在阳离子三角图上应落在 Ca²⁺ 端元一端；白云岩风化阳离子产物以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主 (Ca²⁺、Mg²⁺ 的当量浓度比值为 1)，在阳离子三角图上应落在 Ca²⁺-Mg²⁺ 当量线中间。H₂CO₃ 风化硅酸盐岩，阴离子应落在 HCO₃⁻ -SiO₂ 当量线的二分之一至四分之一处，靠近 SiO₂ 端元一端；H₂SO₄ 风化硅酸盐岩，阴离子应落在 [SO₄²⁻ + Cl⁻] -SiO₂ 当量线的二分之一至四分之一处，靠近 SiO₂ 端元一端。无论是 H₂CO₃ 还是 H₂SO₄ 风化硅酸盐岩，阳离子都应落在 Ca²⁺-Mg²⁺ 当量线向 [Na⁺ + K⁺] 端元一端。蒸发盐或盐岩溶解，阴离子应落在 [SO₄²⁻ + Cl⁻] 端元一端；蒸发盐溶解阳离子应落在 Ca²⁺ 端元一端，而岩盐溶解则应落在 [Na⁺ + K⁺] 端元一端。

图 2 为长江河水主要离子组成三角图，同时描述了不同类型岩石风化对水化学组成的影响。长江河水阳离子以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主，占阳离子总量的 75% 以上；阴离子以 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 为主，占阴离子总量的 90% 以上。从图中可以看出，阳离子组成靠近碳酸盐岩风化一侧，阴离子组成靠近 H₂CO₃ 和 H₂SO₄ 风化碳酸盐岩一侧，受硅酸盐岩风化以及蒸发盐和岩盐溶解影响较小，表明长江河水的水化学组成主要受流域碳酸盐岩矿物的风化侵蚀控制。

H₂CO₃ 风化碳酸盐岩，[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻] 的当量比值为 1 (反应式 (2))，而长江河水样品大多数该比值都大于 1，说明仅凭 HCO₃⁻ 并不足以平衡

Ca²⁺、Mg²⁺，需要 SO₄²⁻ 等加以平衡。多数样品 [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻ + SO₄²⁻] 的当量比值都近似为 1，说明 H₂SO₄ 可能参与了流域碳酸盐岩的风化和(或)蒸发盐的溶解。少数样品的 Ca²⁺、Mg²⁺ 并不足以平衡 HCO₃⁻、SO₄²⁻，需要 Na⁺、K⁺ 等加以平衡，显示了硅酸盐岩风化对长江河水化学组成的影响。H₂SO₄ 风化碳酸盐岩 [SO₄²⁻]/[HCO₃⁻] 的当量比值为 1，[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻] 的当量比值为 2 (反应式 (3))。从图 3 可以看出，除鄱阳湖 (Cj43) 样品以外，其余样品都分布于 H₂CO₃ 和 H₂SO₄ 风化碳酸盐岩两个端元组成之间，远离石膏溶解线，显示了 H₂SO₄ 风化碳酸盐岩对长江河水化学组成的显著影响^[16]。Cj43 具有最高的 [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻] 和 [SO₄²⁻]/[HCO₃⁻] 当量

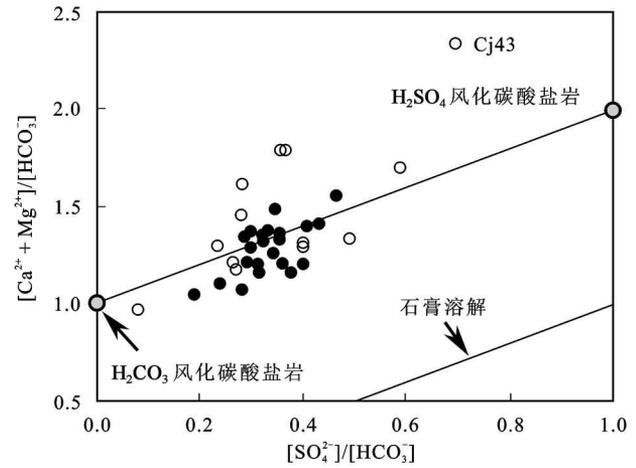


图 3 长江河水 [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻] 与 [SO₄²⁻]/[HCO₃⁻] 当量比值的关系 (图例同图 2)

Fig. 3 Equivalent ratios of [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃⁻] vs. [SO₄²⁻]/[HCO₃⁻] in waters draining the Changjiang River

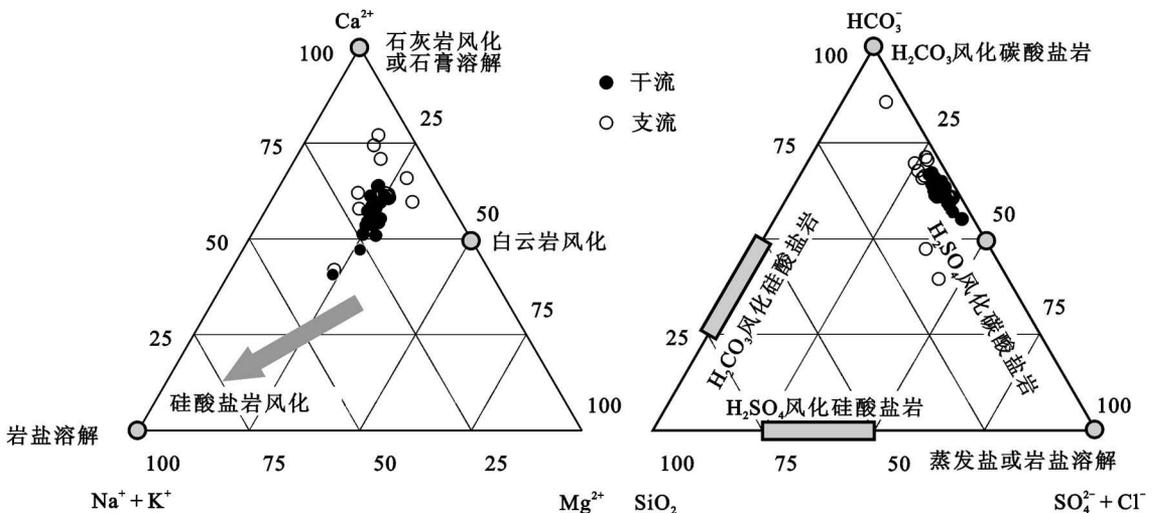


图 2 长江河水主要离子组成三角图

Fig. 2 Triangular diagrams for major ion compositions in waters draining the Changjiang River

比值,这可能与硅酸盐岩地区 DIC 含量较低,以及非石膏类蒸发盐的溶解和较高的人为硫排放有关^[17]。

3.2 河水 DIC 组成特征及来源判别

长江河水 DIC 含量的变化范围为 0.3~2.5 mmol/L,平均为 1.9 mmol/L,从上游到河口含量逐渐降低。流经碳酸盐岩地区河水的 DIC 含量较高,而流经硅酸盐岩地区的偏低,鄱阳湖(Cj43)具有最低的含量。长江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的变化范围为 -12.0‰~-3.4‰,平均为 -7.7‰。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DIC 具有相似的变化趋势,它们之间具有明显的正相关关系(图4)。同样, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值也是碳酸盐岩地区高于硅酸盐岩地区,而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的最低值为赣江(Cj34)。河水方解石饱和指数(SIc)的计算表明,除少数流经硅酸盐岩的支流(Cj02、Cj33、Cj59、Cj34和Cj43)以外,其余相对于方解石均为过饱和的,是流域碳酸盐岩侵蚀的具体反映。

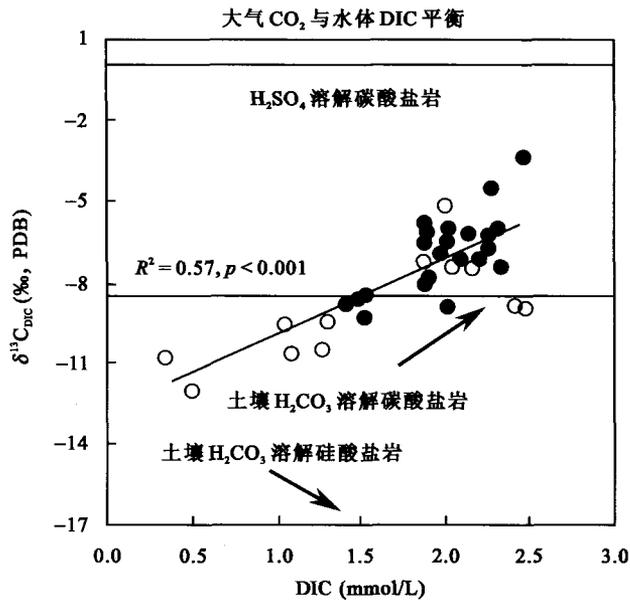


图4 长江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与 DIC 含量的关系(图例同图2)

Fig. 4 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values vs. DIC concentrations in waters draining the Changjiang River

长江河水 CO_2 分压 ($p\text{CO}_2$) 的变化范围为 16~639 Pa,平均为 128 Pa。除流经硅酸盐岩地区的少数支流样品(Cj31、Cj32和Cj43)以外,其余均高于大气 $p\text{CO}_2$ (32 Pa),说明河水更可能是与 $p\text{CO}_2$ 较高的土壤平衡的,而不是与大气平衡的^[18,19]。

淡水浮游植物与其光合作用所需碳源的同位素分馏约为 -23‰^[20-23],根据长江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化

范围推测,浮游植物 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围应为 -35‰~-26‰。长江流域土壤有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 组成的变化范围为 -31.2‰~-23.8‰^[24]。有机质氧化为 CO_2 几乎不发生同位素分馏^[22,25], CO_2 溶解形成 DIC 约发生 7‰~9‰的同位素分馏^[21]。如果长江河水的 DIC 主要来自流域土壤和自身有机质氧化,那么 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围应为 -28‰~-17‰或 -24‰~-16‰,这显然远远低于我们的实测结果。因此,有机质的降解应该不是长江河水 DIC 的主要来源。

另外,浮游植物光合作用对 DIC 的吸收可导致水体 DIC 含量的降低,而浮游植物吸收碳源时的同位素分馏可导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成具有偏正的趋势。假设长江河水浮游植物的光合作用对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的组成具有明显的影响,那么 DIC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 应呈负相关关系。从实测的明显正相关关系推断(图4),浮游植物的光合作用并不是影响长江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的主要因素。

虽然有机质氧化为 CO_2 几乎不发生同位素分馏^[22,25],然而 CO_2 扩散至土壤溶液会发生约 1‰~4‰的分馏^[2,26]。根据长江流域土壤有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 组成的分布推断^[24],土壤 CO_2 溶液 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围应为 -30.2‰~-19.8‰,平均为 -25‰。土壤 CO_2 溶液形成 DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围应为 -21.8‰~-10.8‰,平均为 -17‰^[3]。海相沉积碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 0‰^[2-3]。 H_2CO_3 溶解碳酸盐岩可产生两份 HCO_3^- ,其中一份来自碳酸盐岩,一份来自土壤,形成 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 -8.5‰;而 H_2CO_3 溶解硅酸盐岩产生的 HCO_3^- 则全部来自土壤,形成 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 -17‰;同时, H_2SO_4 溶解碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 也全部来自碳酸盐岩,形成 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 0‰。

假设大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -7.8‰^[27],在开放体系下,大气 CO_2 与水体 DIC 完全平衡时,水体 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 +1‰^[21]。从图4可以看出,长江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 受大气 CO_2 溶解影响较小,介于 H_2SO_4 溶解碳酸盐岩和土壤 H_2CO_3 溶解硅酸盐岩之间,主要分布于土壤 H_2CO_3 溶解碳酸盐岩两侧,说明 H_2CO_3 溶解碳酸盐岩可能是长江流域岩石风化的主要机制,而 H_2SO_4 溶解碳酸盐岩和 H_2CO_3 溶解硅酸盐岩对河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的组成也有一定的影响^[28]。

3.3 H_2SO_4 侵蚀碳酸盐岩对河水 DIC 循环的影响

长江河水除上游少数样品(Cj01、Cj02、Cj03)可能受蒸发盐影响以外,其余样品的 SO_4^{2-} 含量与 DIC 含量 ($R^2=0.61$, $p<0.001$) 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值 ($R^2=$

0.58, $p < 0.001$) 都呈明显的正相关关系 (图 5)。蒸发盐溶解虽然可以增加 SO_4^{2-} 含量, 但是并不能增加 DIC 含量, 也不能使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高 (反应式 (8))。由反应式 (3) 可知, H_2SO_4 参与下的碳酸盐岩风化, DIC 都来自碳酸盐岩, 不但加剧了碳酸盐岩的化学侵蚀, 而且导致了河水 DIC 含量的增加和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的升高。因此, 这种关系只可能是 H_2SO_4 参与流域碳酸盐岩风化的反映^[7]。

虽然长江河水大部分样品都有产生方解石沉淀的趋势, 但是在采样中并没发现钙华沉积。同时, 水中的溶解有机质等也可阻止方解石沉淀的产生^[29]。并且, 即使存在方解石沉淀, 也不会影响水体 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 的当量比值^[9], 而只可能对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 产生较小的同位素分馏 (约 1‰)^[21]。因此, 可忽略方解石沉淀对 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成的影响^[18], 利用质量平衡原理建立如下方程:

$$\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]}\right)_{\text{riv}} = \alpha_{\text{sulf}} \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]}\right)_{\text{sulf}} + \alpha_{\text{carb}} \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]}\right)_{\text{carb}} + \alpha_{\text{sil}} \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]}\right)_{\text{sil}} \quad (10)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \alpha_{\text{sulf}} \delta^{13}\text{C}_{\text{sulf}} + \alpha_{\text{carb}} \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} + \alpha_{\text{sil}} \delta^{13}\text{C}_{\text{sil}} \quad (11)$$

$$\alpha_{\text{sulf}} + \alpha_{\text{carb}} + \alpha_{\text{sil}} = 1 \quad (12)$$

式中: α_{sulf} 为 H_2SO_4 风化碳酸盐岩对河水 DIC 的贡献; α_{carb} 为 H_2CO_3 风化碳酸盐岩对河水 DIC 的贡献; α_{sil} 为 H_2CO_3 风化硅酸盐岩对河水 DIC 的贡献。

长江河水的 DIC 主要来自流域碳酸盐岩的 H_2CO_3 和 H_2SO_4 溶解, 以及硅酸盐岩的 H_2CO_3 溶解,

具体反应式见反应式 (2)、(3) 和 (4)。根据化学计量关系, $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的组成端元可以确定如下: (1) H_2CO_3 溶解硅酸盐岩的水化学特征为 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = 1$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -17\text{‰}$ ^[3]; (2) H_2CO_3 溶解碳酸盐岩为 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = 1$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -8.5\text{‰}$ ^[28]; (3) H_2SO_4 溶解碳酸盐岩为 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = 0.5$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 0\text{‰}$ ^[2]。根据上述端元变化, 利用反应式 (10)、(11) 和 (12) 模拟 H_2SO_4 溶解碳酸盐岩对水体 DIC 循环的影响, 结果见图 6。从图 6 中可以看出, 除少数样品以外, 长江河水样品大都分布在上述三端

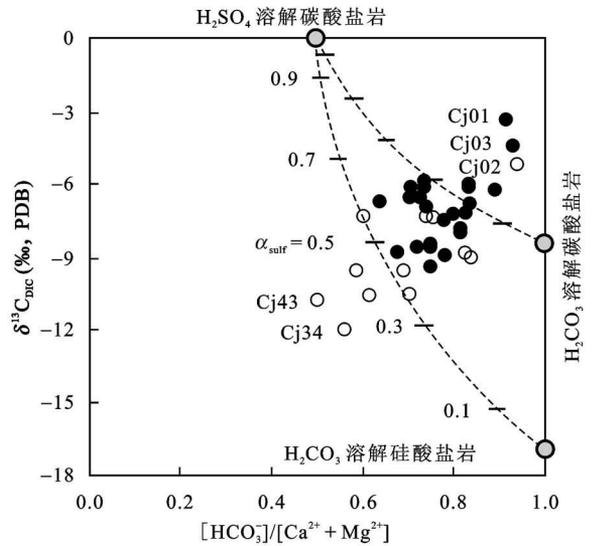


图 6 长江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 当量比值的关系 (图例同图 2)

Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values vs. $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ equivalent ratios in waters draining the Changjiang River

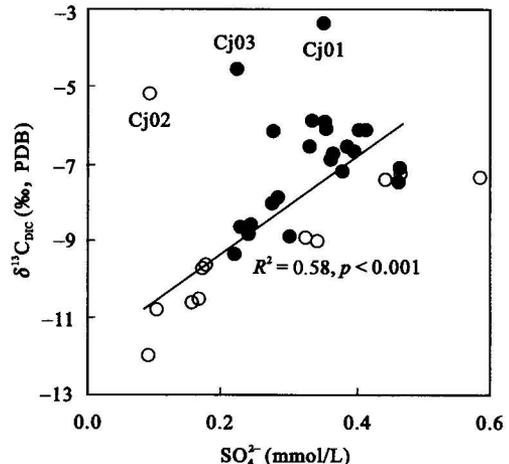
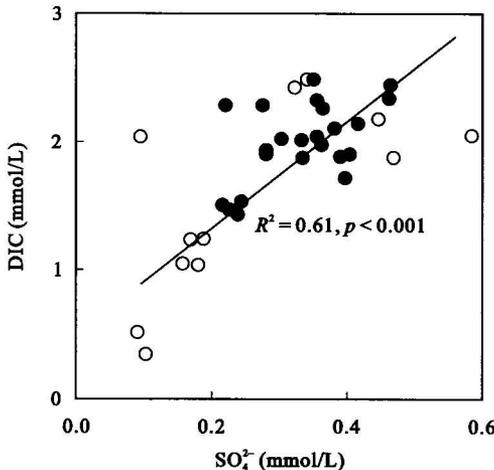


图 5 长江河水 SO_4^{2-} 含量与 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的关系 (图例同图 2)

Fig. 5 SO_4^{2-} concentrations vs. DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in waters draining the Changjiang River

元混合线之间或附近,说明 H_2SO_4 溶解碳酸盐岩对河水 DIC 循环具有重要的影响。上游金沙江、雅砻江是变质岩和岩浆活动的主要分布区, Cj01、Cj02 和 Cj03 较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值可能是变质 CO_2 (即深源 CO_2) 的反映^[30]。下游赣江、鄱阳湖是硅酸盐岩的主要分布区, Cj34、Cj43 较低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值可能是土壤 CO_2 的反映^[31]。另外,模拟结果显示,对硅酸盐岩而言, α_{sulf} 每增加 10% 可导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高 1.7‰; 而对碳酸盐岩而言, α_{sulf} 每增加 10% 则可导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高 0.85‰。

4 结 论

长江河水具有较高的 TDS 含量,离子组成以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,水化学组成主要受流域碳酸盐岩的侵蚀控制。河水 DIC 含量为 0.3 ~ 2.5 mmol/L, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值为 -12.0‰ ~ -3.4‰, DIC 含量与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间呈明显的正相关关系。流经碳酸盐岩地区的河流具有较高的 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值,而流经硅酸盐岩地区的则与此相反。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 主要为流域土壤、岩石侵蚀输入控制,受大气 CO_2 交换、有机质降解、浮游植物呼吸等影响较小。 H_2CO_3 溶解碳酸盐岩是长江流域岩石风化侵蚀的主要机制,而 H_2SO_4 溶解碳酸盐岩和 H_2CO_3 溶解硅酸盐岩对河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的组成也有一定的影响。质量平衡模拟显示, H_2SO_4 溶解碳酸盐岩加剧了流域碳酸盐岩的风化侵蚀, α_{sulf} 每增加 10% 可导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高 0.85‰ ~ 1.7‰。人为活动加剧的硫化物氧化和大气酸沉降,极大地增强了流域碳酸盐岩的化学侵蚀,从而可对全球碳循环产生深远影响。因此,未来必须加强 H_2SO_4 等强酸风化在流域碳循环方面的研究。

参考文献 (References):

- [1] Ludwig W, Probst J L, Kempe S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion [J]. *Global Biogeochem Cycle*, 1996, 10(1): 23 - 41.
- [2] Amiotte-Suchet P, Aubert D, Probst J L, Gauthier-Lafaye F, Probst A, Andreux F, Viville D. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: The strengbach case study (Vosges mountains, France) [J]. *Chem Geol*, 1999, 159(1-4): 129 - 145.
- [3] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotopes perspectives [J]. *Chem Geol*, 1999, 159(1-4): 61 - 86.
- [4] 高全洲, 沈承德, 孙彦敏, 易惟熙, 邢长平, 陶真. 珠江流域的化学侵蚀[J]. *地球化学*, 2001, 30(3): 223 - 230.
- [5] Gao Quan-zhou, Shen Cheng-de, Sun Yan-min, Yi Wei-xi, Xing Chang-ping, Tao Zhen. Chemical weathering in Zhujiang River Drainage [J]. *Geochimica*, 2001, 30(3): 223 - 230 (in Chinese with English abstract).
- [6] Amiotte-Suchet P, Probst J L. Modelling of atmospheric CO_2 consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins [J]. *Chem Geol*, 1993, 107(3/4): 205 - 210.
- [7] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre C J. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chem Geol*, 1999, 159(1-4): 3 - 30.
- [8] Yoshimura K, Nakao S, Noto M, Inokura Y, Urata K, Chen M, Lin P-W. Geochemical and stable isotope studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan—Chemical weathering of carbonate rocks by deep source CO_2 and sulfuric acid [J]. *Chem Geol*, 2001, 177(3/4): 415 - 430.
- [9] Lerman A, Wu Lingling, Mackerzie F T. CO_2 and H_2SO_4 consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance [J]. *Mar Chem*, 2007, 106(1/2): 326 - 350.
- [10] 刘从强, 蒋颖魁, 陶发祥, 郎赞超, 李思亮. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环 [J]. *地球化学*, 2008, 37(4): 404 - 414.
- [11] Liu Cong-qiang, Jiang Ying-kui, Tao Fa-xiang, Lang Yun-chao, Li Si-liang. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China [J]. *Geochimica*, 2008, 37(4): 404 - 414 (in Chinese with English abstract).
- [12] Berner E K, Berner R A. *The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment* [M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1987: 397p.
- [13] Chen Jingsheng, Wang Feiyue, Xia Xinghui, Zhang Litian. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chem Geol*, 2002, 187(3/4): 231 - 255.
- [14] Wang Zhong-liang, Zhang Jing, Liu Cong-qiang. Strontium isotopic compositions of dissolved and suspended loads from the main channel of the Yangtze River [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1081 - 1088.
- [15] Atekwana E A, Krishnamurthy R V. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: Application of a modified gas evolution technique [J]. *J Hydrol*, 1998, 205(3/4): 265 - 278.
- [16] Chetelat B, Liu C-Q, Zhao Z Q, Wang Q L, Li S L, Li J, Wang B L. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(17): 4254 - 4277.
- [17] 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.
- [18] 蒋颖魁, 刘从强, 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.
- [19] 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).
- [17] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 王丽新. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源[J]. *地理学报*, 2007, 62(7): 764–775.
Li Tian-tian, Ji Hong-bing, Jiang Yong-bin, Wang Li-xin. Hydro-geochemistry and the sources of DIC in the upriver tributaries of Gangjiang River [J]. *Acta Geogr Sinica*, 2007, 62(7): 764–775 (in Chinese with English abstract).
- [18] Li Si-liang, Calmels D, Han Guilin, Gaillardet J, Liu Cong-qiang. 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.
- [19] 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).
- [20] Hedges J I, Clark W A, Quay P D, Richey J E, Devol A H, Santos U M. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River [J]. *Limnol Oceanogr*, 1986, 31(4): 717–738.
- [21] Zhang J, Quay P D, Wilbur D O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(1): 107–114.
- [22] Palmer S M, Hope D, Billett M F, Dawson J J C, Bryant C L. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidences from carbon isotopic studies [J]. *Biogeochemistry*, 2001, 52(3): 321–338.
- [23] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特侵蚀与生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 1–608.
- Liu Cong-qiang. *Biogeochemical Processes and Cycling of Nutrients in the Earth's Surface: Chemical Erosion and Nutrient Cycling in Karstic Catchments, Southwest China* [M]. Beijing: Science Press, 2007: 1–608 (in Chinese).
- [24] Wu Y, Zhang J, Liu S M, Zhang Z F, Yao Q Z, Hong G H, Cooper L. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system [J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2007, 71(1/2): 13–25.
- [25] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特土壤-植被系统生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 1–618.
- Liu Cong-qiang. *Biogeochemical Processes and Cycling of Nutrients in the Earth's Surface: Cycling of Nutrients in Soil-Plant Systems of Karstic Environments, Southwest China* [M]. Beijing: Science Press, 2009: 1–618 (in Chinese).
- [26] 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.
- [27] Levin I, Kromer B, Wagenbach D, Münnich K O. Carbon isotope measurements of atmospheric CO_2 at a coastal station in Antarctica [J]. *Tellus*, 1987, 39B(1/2): 89–95.
- [28] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(23): 5441–5458.
- [29] Lebron I, Suarez D L. Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25 °C and pH > 7.5 [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(15): 2765–2776.
- [30] 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.
- [31] Hercold 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.