

西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域 化学风化过程*

陶正华^{1,2} 赵志琦^{1,*} 张东^{1,3} 李晓东¹ 王宝利¹ 吴起鑫^{1,4} 张伟^{1,5} 刘丛强¹

(¹中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; ²中国科学院大学, 北京 100049; ³河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454000; ⁴贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵阳 550025; ⁵贵州师范学院地理与旅游学院, 贵阳 550018)

摘要 选择中国西南三江流域作为研究对象, 结合水化学及溶解性无机碳同位素, 借助正演模型, 分析河水溶解性组分来源及混入比例, 说明硫酸参与区域碳酸盐矿物风化过程及 CO₂ 净释放量。结果表明: (1) 西南三江流域河水受复杂岩性控制, 金沙江河水以 Na-Ca-Cl-HCO₃ 为主, 与流域上游蒸发盐矿物溶解有关, 澜沧江和怒江则以 Ca-HCO₃ 为主, 显示碳酸盐和硅酸盐矿物溶解的影响; (2) 蒸发盐矿物溶解是金沙江干流河水阳离子主要来源, 其贡献均值为 52%, 对澜沧江和怒江河水贡献较小, 平均值分别为 11% 和 2%。碳酸盐矿物溶解是澜沧江和怒江干流河水阳离子主要来源, 其贡献均值分别为 70% 和 78%, 对金沙江干流河水的贡献较小, 平均为 38%, 但对金沙江支流河水的贡献较大, 平均为 74%。硅酸盐风化产物对金沙江、澜沧江和怒江干流的平均贡献分别为 8%、16% 和 15%, 对金沙江支流河水的贡献为 15%; (3) 金沙江、澜沧江和怒江流域硅酸盐矿物风化速率分别为 1.39、3.27 和 4.27 t · km⁻² · a⁻¹, CO₂ 消耗速率分别为 0.34 × 10⁵、1.18 × 10⁵ 和 1.40 × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹, 碳酸盐矿物风化速率分别为 16.93、33.13 和 33.54 t · km⁻² · a⁻¹, CO₂ 消耗速率分别为 1.40 × 10⁵、2.47 × 10⁵ 和 2.22 × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹; (4) 西南三江流域河水硫酸盐主要来源于硫化物矿物氧化, 硫酸参与碳酸盐矿物风化净释放 CO₂ 量分别为 0.73 × 10⁵、3.01 × 10⁵ 和 4.27 × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹, 高于中国贵州地区, 应当在研究区域碳循环以及全球气候变化过程中引起重视。

关键词 金沙江; 澜沧江; 怒江; 水化学; 硫酸; 化学风化

中图分类号 P592 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2015)8-2297-12

Chemical weathering in the Three Rivers (Jingshajiang, Lancangjiang, and Nujiang) Watershed, Southwest China. TAO Zheng-hua^{1,2}, ZHAO Zhi-qi^{1,*}, ZHANG Dong^{1,3}, LI Xiaodong¹, WANG Bao-li¹, WU Qi-xin^{1,4}, ZHANG Wei^{1,5}, LIU Cong-qiang¹ (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³School of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; ⁴Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ⁵School of Geography and Tourism, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(8): 2297–2308.

Abstract: The Three Rivers (Jinshajiang River, Lancangjiang River, and Nujiang River) region (TRR) in Southwest China was selected to study the characteristics of chemical weathering during river erosion. With the forward model, hydrochemical characters and dissolved inorganic carbon isotopes of river waters were used to interpret the sources and their corresponding contributions to dissolved components, and to confirm the participation of sulfuric acid in carbonate

* 国家重大科学研究计划项目(2013CB956401)、国家自然科学基金重大国际合作项目(41210004)、国家自然科学基金重点项目(41130536)、国家自然科学基金面上项目(41173030、41372376)和国家自然科学基金地区基金项目(41463004)资助。

** 通讯作者 E-mail: zhaozhiqi@vip.skleg.cn

收稿日期: 2015-01-12 接受日期: 2015-04-10

weathering and the net release of CO_2 . The results showed that: (1) Hydrochemical compositions of river water were controlled by complex lithology. The ions of Na-Ca-Cl-HCO_3 were dominated in Jinshajiang River due to outcrop of evaporates in its upstream region, while Ca-HCO_3 was dominated in Lancangjiang River and Nujiang River due to the existence of abundant carbonate and silicate minerals; (2) Sources and ratios of dissolved components in river waters in TRR were variable. The dissolution of evaporates might control the sources of ions in the main stream of Jinshajiang River with an average percentage of 52%, but was minor in Lancangjiang River and Nujiang River with an average percentage of 11% and 2%, respectively. On the contrary, the dissolution of carbonates controlled the sources of ions in the main stream of Lancangjiang River and Nujiang River with an average of 70% and 78%, respectively, and was minor in the main stream but considerable in major tributary drainage of Jinshajiang River with a corresponding average of 38% and 74%. In addition, the contribution ratios of silicates weathering to the main streams of Jinshajiang River, Lancangjiang River and Nujiang River were 8%, 16%, and 15% respectively; (3) The weathering rates of silicates in the catchments of Jinshajiang River, Lancangjiang River and Nujiang River were 1.14, 3.32 and 4.32 $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, respectively, and the corresponding CO_2 consumption rates were 0.35, 1.19 and $1.41 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. By contrast, the weathering rates of carbonates in the three studied rivers were 17.41, 34.04 and 34.84 $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ with the CO_2 consumption rates of 1.46, 2.69 and $2.53 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ respectively; (4) Sulfate in the TRR was mainly derived from sulfide oxidation which led to net release rates of CO_2 as 0.87, 3.01 and $4.36 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ in Jinshajiang River, Lancangjiang River and Nujiang River, respectively. These values were higher than those in Guizhou, China, so attention should be paid to the important role of sulfuric acid in rock weathering during the study of regional carbon cycle and global climate change.

Key words: Jinshajiang River; Lancangjiang River; Nujiang River; hydrochemistry; sulfuric acid; chemical weathering.

DOI:10.13292/j.1000-4890.2015.0197

岩石风化以及有机碳埋藏是全球碳循环中 2 个主要碳汇 (Gaillardet *et al.*, 1999; 金章东等, 2005; Li *et al.*, 2014)。根据构造隆升-化学风化-气候变化假说, 硅酸盐矿物的化学风化是影响百万年时间尺度上大气 CO_2 分压以及全球气候变化的关键性因素 (金章东等, 2005; Das *et al.*, 2005; Rai *et al.*, 2010)。青藏高原隆起加速了硅酸盐矿物化学风化, 进而加速了对大气 CO_2 的消耗, 这对于全球碳循环影响深远, 也一直是全球研究的热点 (Gaillardet *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2014)。Noh 等 (2009) 对中国西南三江流域的研究结果表明, 区域硅酸盐矿物化学风化净消耗 CO_2 的量分别为 $1.05 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ($27.2 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$, 金沙江)、 $1.03 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ($12.1 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$, 澜沧江) 和 $1.23 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ($11.1 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$, 怒江), 约占全球大气 CO_2 消耗量的 0.6%。Wu 等 (2008b) 对长江源头通天河、金沙江的研究表明, 蒸发盐矿物溶解是河水溶解性阳离子的主要来源 (44.7% ~ 82.8%), 硅酸盐矿物风化消耗 CO_2 的量为 $0.76 \sim 1.83 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。碳酸盐矿物和硅酸盐矿物化学风化过程均可以消耗大气 CO_2 ,

但二者风化机制不同, 且在百万年时间尺度上, 碳酸盐矿物化学风化并不是 CO_2 净碳汇 (刘丛强等, 2008; 李军等, 2010; Li *et al.*, 2014)。同时外源酸 (包括硫酸、硝酸以及人为活动产生的有机酸等) 参与碳酸盐矿物化学风化净输出 CO_2 , 已成为影响区域甚至全球碳循环的新科学问题。Noh 等 (2009) 认为, 如果西南三江区域河水硫酸盐全部来源于硫化物氧化, 则由于硫酸参与风化而释放的 CO_2 导致其净消耗量降低 30% 左右。Li 等 (2014) 和刘丛强等 (2008) 采用硫酸盐硫同位素以及溶解性无机碳同位素证明硫酸参与碳酸盐矿物化学风化, 并计算出全球硫酸参与导致 CO_2 释放通量为 $28 \times 10^{12} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$, 占全球 CO_2 净消耗量的 26% 左右。

中国西南三江流域位于印度洋板块与欧亚大陆板块接触地带, 板块运动活跃, 青藏高原隆起加速岩石化学风化过程, 是研究全球气候变化与化学风化关系的理想场所。Noh 等 (2009) 研究表明, 三江流域河水水化学特征各异, 与流域出露岩石类型有很大关系, 其中金沙江流域 45% 的阳离子来自于蒸发盐矿物溶解, 而澜沧江和怒江流域 50% 左右的阳离子来自于碳酸盐矿物溶解。但是该文作者在计算过

程中将水中的硫酸根离子全部归于蒸发盐矿物(石膏)溶解,没有考虑硫化物矿物以及酸雨的影响,因此计算得出的 CO_2 净消耗量可能偏高。本研究结合流域风化正演模型以及溶解性无机碳同位素,识别中国西南三江流域外源酸对碳酸盐矿物溶解的作用过程,并计算由此导致的 CO_2 净释放量。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

西南三江指的是流经中国西南横断山脉地区的金沙江、澜沧江和怒江水系的总称,南北长1260 km,东西宽260~440 km,面积约 $3.99 \times 10^5 \text{ km}^2$ (尹福光等,2006)。该区域处于青藏高原东南部,受印度板块向北挤压,华北和扬子刚性陆块的阻抗和陆内俯冲等构造影响,形成了统一的深部幔拗和地表隆升的独特的构造、地貌景观(潘桂棠等,2002)。区内次级构造单元包括拉萨板块、昌都-思茅板块、松潘-甘孜板块等(图1)板块结合带的蛇绿岩主要由基性和超基性岩石以及石灰岩构成,变质岩主要出露在金沙江-哀牢山断裂带(Noh *et al.*, 2009)。

金沙江发源于唐古拉山脉的格拉丹冬雪山北麓,全长2308 km,总流域面积 $4.73 \times 10^5 \text{ km}^2$,总落差5154 m,河道平均坡降为1.4‰,多年平均径流量为 $1520 \times 10^8 \text{ m}^3$ (徐长江等,2010)。源头区域岩石主要为第四系沉积物、碎屑岩、火山岩及蒸发岩等;金沙江缝合带有大量火山岩、花岗岩类及蛇绿岩等出露(Wu *et al.*, 2008b)。

澜沧江发源于唐古拉山脉北麓,全长2153 km,流域面积 $1.67 \times 10^5 \text{ km}^2$,总落差4583 m,年平均径流量 $4750 \times 10^8 \text{ m}^3$ (耿雷华等,2007)。是全球生态环境地理地带性最典型的区域之一,覆盖寒带、寒温带、温带、暖温带、亚热带、热带等多种气候带;地貌类型多样,包括冰川、高原、高山峡谷、中低山宽谷、冲积平原等(李斌等,2011)。流域出露岩层主要为碳酸盐岩、碎屑岩、火山岩及第四系沉积物等(Noh *et al.*, 2009)。

怒江发源于唐古拉山脉南麓的那曲,在中国境内全长2013 km,流域面积 $1.24 \times 10^5 \text{ km}^2$,自然落差4840 m,多年平均流量 $709.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ (刘冬英等,2008)。怒江深切流经的高黎贡山、碧罗雪山和怒

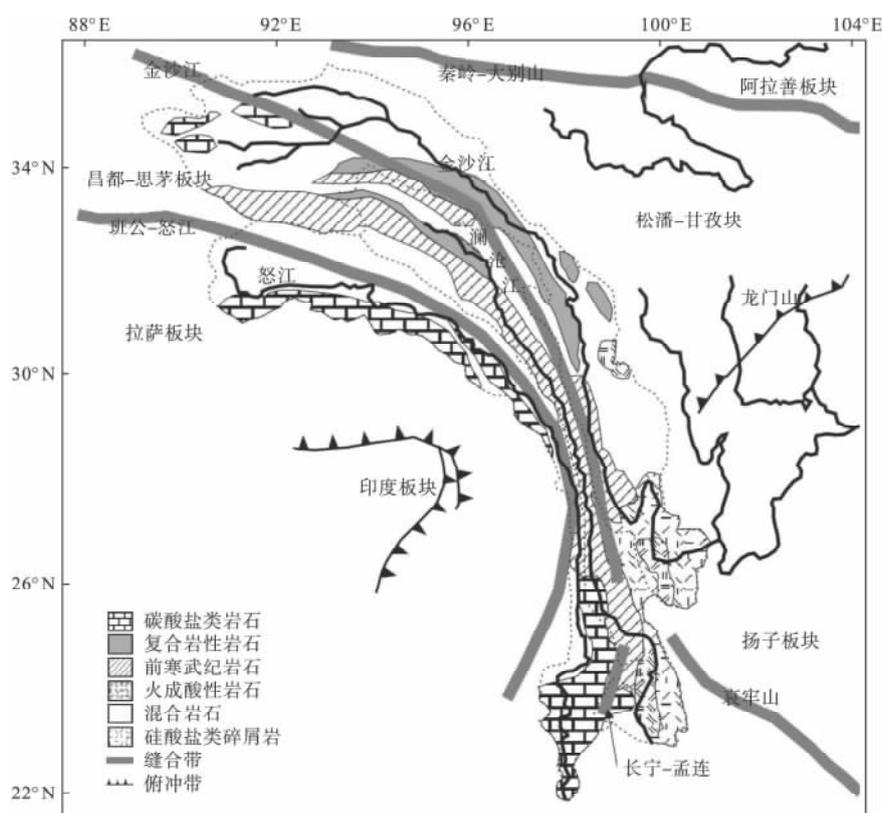


图1 研究区地质示意图

Fig.1 Geological map of studied area

根据 Noh 等(2009) 修改。

山形成世界著名的巨大峡谷区。整个怒江流域人口密度为 $84 \text{ 人} \cdot \text{km}^{-2}$, 人类活动的影响极微, 林地面积比例为 62.7%, 耕地面积比例为 12.5% (刘新平等, 2002), 出露层主要为碳酸盐岩、第四系沉积物、变质岩及花岗岩等 (Noh *et al.*, 2009)。

1.2 采样与分析

2013年8月采集三江干流及其主要支流河水样品32个, 其中金沙江河水样品16个, 澜沧江河水样品7个, 怒江河水样品9个(图2), 河水样品经 $0.22 \mu\text{m}$ 醋纤滤膜 (Millipore) 过滤后置于预先清洗过的聚乙烯瓶, 阴阳离子单独分装。现场用便携式水质参数仪 (德国 WTW, pH3210) 测定水体 pH、电导和水温, 24 h 内用盐酸滴定获取水样碱度数据。水样阳离子和溶解 SiO_2 含量采用电感耦合等离子体-发射光谱仪 (Vista MPX 美国 Varian 公司) 测定, 测试精度优于 5%。阴离子含量采用离子色谱仪 (ICS-90 美国 Dionex 公司) 测定, 精度优于 5%。溶解性无机碳样品置于预先清洗的聚乙烯瓶内, 加入 2 滴饱和氯化汞溶液, 密封保存。取 15 mL 水溶液加入预先抽真空的玻璃瓶内, 与 1 mL 磷酸 (85%) 反应生成 CO_2 气体, 纯化后导入 MAT252 质谱仪测

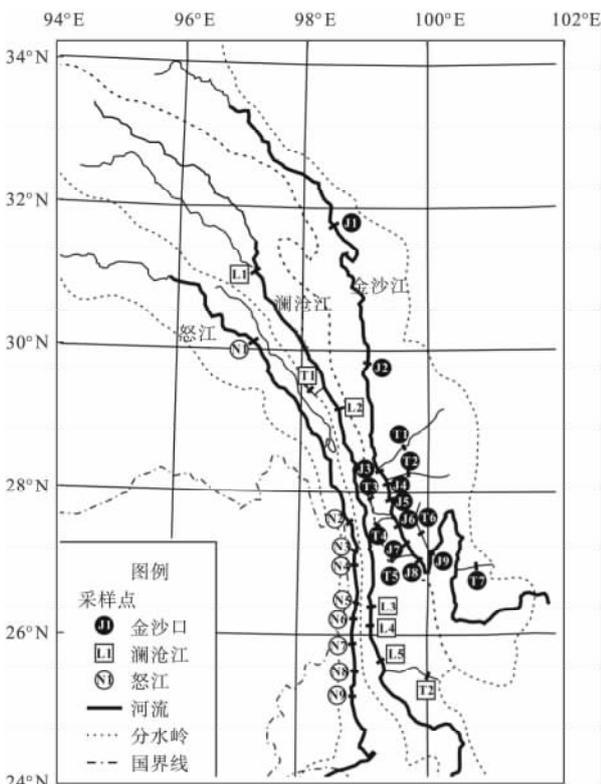


图2 三江水系采样布点示意图

Fig.2 Sample locations in the Three Rivers region

定碳同位素 (Li *et al.*, 2014)。测试过程中用空白、标准和重复样品进行数据质量监控。

2 结果与分析

2.1 水化学组成特征

三江流域河水的主要离子组成见表1。三江水样 pH 均呈弱碱性, 金沙江河水 pH 为 7.88 ~ 8.70; 澜沧江河水 pH 为 8.29 ~ 8.49; 怒江河水 pH 为 8.15 ~ 8.42。三江干流水样总溶解性固体 (TDS) 含量范围为 $191 \sim 479 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 Noh 等 (2009) 报道的结果 ($30 \sim 435 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 相近。金沙江 TDS 范围为 $349 \sim 479 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最下游 (J9) 点河水 TDS 为 $345 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 Noh 等 (2009) 的结果 ($306 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 Wu 等 (2008a) 的结果 ($379 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 基本一致; 澜沧江 TDS 变化范围为 $255 \sim 317 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最下游 (L5) 点河水 TDS 为 $253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 Noh 等 (2009) 的结果 ($239 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 相近; 怒江 TDS 变化范围为 $194 \sim 209 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最下游 (N9) 点 TDS 为 $191 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 Noh 等 (2009) 研究结果 ($163 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 相近。金沙江总溶解性阳离子 (TZ^+) 波动范围最大 ($0.86 \sim 6.96 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$), 怒江水体总溶解性阳离子范围变化最小 ($2.46 \sim 2.64 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$), 金沙江、澜沧江和怒江河水总溶解性阳离子平均值分别为 3.70 、 3.14 和 $2.54 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$, 均高于世界主要河流的平均值 ($1.25 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$, Meybeck, 1981), 河水阴阳离子电荷平衡指数 ($\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+$) 多数低于 10% (表1), 说明有机阴离子含量较低 (Noh *et al.*, 2009)。

金沙江干流河水中 ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) 占阳离子的比例为 35% ~ 44% (Eq%, 下同), Ca^{2+} 所占比例为 34% ~ 41%, 其中 J1、J2 和 J4 点等上游河水阳离子以 Na^+ 和 K^+ 为主 (图3), 这与 Wu 等 (2008a, 2008b) 的研究结果一致; 下游干流河水阳离子组成演变为以 Ca^{2+} 为主。 HCO_3^- 和 Cl^- 是金沙江干流河水主要阴离子 (图3), HCO_3^- 占阴离子比例为 35% ~ 49%, Cl^- 为 29% ~ 41%, SO_4^{2-} 为 21% ~ 25%; 在上游 J1 点 Cl^- 是主要阴离子 (41%), 与 Wu 等 (2008a, 2008b) 研究结果一致, 往干流下游逐渐演变为 HCO_3^- 占主导地位。金沙江支流河水水化学类型均为 Ca-HCO_3 型 (图3), Ca^{2+} 所占比例为 60% ~ 80%, HCO_3^- 的比例为 55% ~ 94%。

澜沧江干流河水和支流河水水化学类型均为 Ca-HCO_3 型, 阳离子中 Ca^{2+} 所占比例为 58% ~

65% ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) 的比例为 6% ~ 16%; 阴离子中 HCO_3^- 的比例为 58% ~ 82% SO_4^{2-} 的比例为 12% ~ 35% Cl^- 的比例为 1% ~ 7%。
怒江干流水水化学类型为 Ca-HCO_3 型, 阳离

表 1 三江流域河水的主要元素组成

Table 1 Chemical compositions of river waters in the main channel and major tributaries of the Three Rivers

编号	位置	经度 E	纬度 N	pH	TZ^+ ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)	TZ^- ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)	TDS ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NICB (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
J1	江达	31°37'	98°36'	8.42	6.96	7.17	479	-2.5	-3.9
J2	巴塘	29°53'	99°03'	8.47	5.66	5.88	400	-3.3	-4.4
J3	德钦	28°21'	99°12'	8.33	5.15	5.43	378	-4.8	-4.2
J4	奔子栏	28°11'	99°21'	8.56	5.78	6.09	411	-3.4	-4.2
J5	香格里拉	27°57'	99°24'	8.61	5.20	5.44	375	-4.2	-
J6	香格里拉	27°43'	99°26'	8.70	5.16	5.33	363	-1.2	-5.0
J7	维西	27°34'	99°32'	8.73	5.08	5.51	378	-8.1	-
J8	金江	27°07'	99°50'	8.53	5.08	5.34	368	-4.6	-
J9	虎跳峡	27°10'	100°04'	8.43	4.78	5.01	345	-4.4	-4.4
TJ1	定曲河	28°22'	99°14'	8.39	1.75	2.00	152	-13.2	-4.2
TJ2	岗曲河	28°09'	99°24'	8.44	1.96	2.03	158	-2.8	-4.5
TJ3	支巴洛河	27°46'	99°25'	8.21	1.09	0.99	81	10.1	-
TJ4	腊普河	27°34'	99°31'	7.90	0.86	0.92	75	-4.2	-
TJ5	镇兰河	27°09'	99°46'	8.06	0.95	1.11	87	-14.2	-
TJ6	冷都曲	27°12'	100°02'	8.34	1.83	1.79	144	2.9	-6.8
TJ7	五郎河	26°48'	100°31'	7.88	1.96	2.11	153	-5.8	-7.0
L1	卡诺	31°05'	97°12'	8.44	4.28	4.28	315	0.7	-5.2
L2	盐井	29°37'	98°21'	8.49	4.20	4.15	306	1.9	-5.2
L3	大华	26°20'	99°08'	8.48	3.48	3.64	266	-3.7	-
L4	早阳	26°00'	99°08'	8.38	3.57	3.77	275	-4.7	-
L5	彬阳	25°25'	99°20'	8.38	3.29	3.44	253	-3.8	-5.3
TL1	东达山	29°33'	98°11'	8.32	1.01	1.03	77	-1.0	-3.5
TL2	顺澜	25°29'	99°58'	8.29	2.17	2.32	176	-4.8	-
N1	邦达	30°05'	97°14'	8.42	2.64	2.83	205	-6.2	-4.2
N2	贡山	27°33'	98°50'	8.28	2.64	2.85	207	-7.2	-
N3	福贡	27°14'	98°54'	8.26	2.57	2.73	199	-5.3	-3.9
N4	福贡	26°56'	98°52'	8.27	2.56	2.73	199	-6.1	-
N5	福贡	26°32'	98°54'	8.28	2.52	2.68	195	-5.3	-3.6
N6	泸水	26°15'	98°52'	8.26	2.50	2.66	194	-5.7	-3.7
N7	泸水	25°54'	98°51'	8.23	2.46	2.66	194	-7.4	-
N8	保山	25°33'	98°52'	8.25	2.52	2.67	195	-5.1	-
N9	保山	25°14'	98°51'	8.15	2.46	2.61	191	-5.1	-3.8

- 未测得数据。

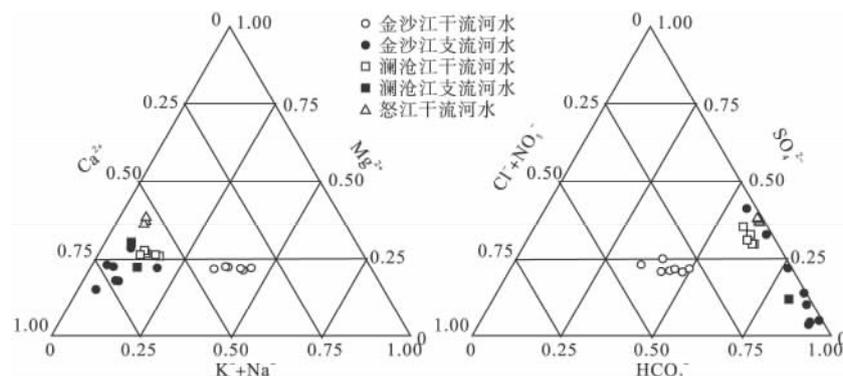


图 3 三江流域河水阴阳离子三角图

Fig. 3 Ternary diagrams showing compositions of cations and anions in the water samples

子中 Ca^{2+} 所占比例变化不大,为 55% ~ 56% ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) 的比例为 6% ~ 7%; 阴离子中 HCO_3^- 的比例为 60% ~ 62%, SO_4^{2-} 的比例为 36% ~ 38%, Cl^- 的比例为 1%。

2.2 河水溶解性无机碳同位素组成特征

金沙江河水溶解性无机碳(DIC)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-7.0\text{‰} \sim -3.9\text{‰}$ (平均值为 -4.9‰ ,下同); 澜沧江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 范围为 $-5.3\text{‰} \sim -3.5\text{‰}$ (-4.8‰); 怒江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 范围为 $-4.2\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$ (-3.4‰)。Li 等(2014)对长江支流雅砻江流域的研究表明,丰水期河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值范围为 $-8\text{‰} \sim -5\text{‰}$, 枯水期河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值范围为 $-7\text{‰} \sim -3\text{‰}$, 与本次研究结果基本一致。

3 讨论

3.1 河水溶解性组分来源及相对贡献

河水溶解性组分来源主要包括大气沉降、矿物溶解以及人为输入等(Gaillardet *et al.*, 1999; Chetelat *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014), 矿物包括碳酸盐类、硅酸盐类、蒸发盐类以及硫化物等,其中蒸发盐矿物最先溶解,碳酸盐矿物次之,硅酸盐矿物最难溶解。河水中溶解组分 X 的来源可以用公式(1)表示

$$[\text{X}]_{\text{河水}} = [\text{X}]_{\text{大气沉降}} + [\text{X}]_{\text{蒸发盐}} + [\text{X}]_{\text{碳酸盐}} + [\text{X}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{X}]_{\text{硫化物}} + [\text{X}]_{\text{人为输入}} \quad (1)$$

该模型的计算采用正演模型,计算过程是对该方程的迭代解译过程(Noh *et al.*, 2009; 刘宝剑等, 2013)。结合流域岩性分布以及人为活动情况,做出以下假设:(1)河水 NO_3^- 来源仅包括大气输入和人为输入,不考虑蒸发盐矿物溶解对其影响;(2)碳酸盐矿物风化对河水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 贡献大,对河水 K^+ 和 Na^+ 贡献很小,可以忽略;(3)蒸发盐矿物溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平衡,产生的 Cl^- 和 Na^+ 平衡,蒸发盐矿物溶解对 K^+ 贡献很小,可以忽略;(4)硅酸盐矿物风化对河水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 均有贡献;(5)人为输入对河水 NO_3^- 、 Cl^- 和 Na^+ 贡献较大,对河水 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的贡献很小,可以忽略。根据以上假设,可以将方程(1)做如下简化:

$$[\text{Cl}]_{\text{大气输入}} = 8.57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2)$$

$$[\text{Cl}]_{\text{河水}} = [\text{Cl}]_{\text{大气输入}} + [\text{Cl}]_{\text{人为输入}} + [\text{Cl}]_{\text{蒸发盐}} \quad (3)$$

$$[\text{NO}_3]_{\text{河水}} = [\text{NO}_3]_{\text{大气输入}} + [\text{NO}_3]_{\text{人为输入}} \quad (4)$$

$$[\text{SO}_4]_{\text{河水}} = [\text{SO}_4]_{\text{大气输入}} + [\text{SO}_4]_{\text{蒸发盐}} + [\text{SO}_4]_{\text{硫化物}} \quad (5)$$

$$[\text{HCO}_3]_{\text{河水}} = [\text{HCO}_3]_{\text{碳酸盐}} + [\text{HCO}_3]_{\text{硅酸盐}} + [\text{HCO}_3]_{\text{硫酸}} \quad (6)$$

$$[\text{K}]_{\text{河水}} = [\text{K}]_{\text{大气输入}} + [\text{K}]_{\text{硅酸盐}} \quad (7)$$

$$[\text{Na}]_{\text{河水}} = [\text{Na}]_{\text{大气输入}} + [\text{Na}]_{\text{人为输入}} + [\text{Na}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Na}]_{\text{蒸发盐}} \quad (8)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{河水}} = [\text{Ca}]_{\text{大气输入}} + [\text{Ca}]_{\text{碳酸盐}} + [\text{Ca}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Ca}]_{\text{蒸发盐}} \quad (9)$$

$$[\text{Mg}]_{\text{河水}} = [\text{Mg}]_{\text{大气输入}} + [\text{Mg}]_{\text{碳酸盐}} + [\text{Mg}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Mg}]_{\text{蒸发盐}} \quad (10)$$

3.1.1 大气沉降贡献的校正 大气沉降中离子来源包括海盐气溶胶以及陆源颗粒物溶解(Galy *et al.*, 1999; Wu *et al.*, 2008b), 在流域内没有明显蒸发盐矿物以及人类活动的前提下, Cl^- 主要来源于海洋气溶胶(Karim *et al.*, 2000; 蒲焘等, 2011)。根据海水中离子浓度比值(Gaillardet *et al.*, 1999; 蒲焘等, 2011; 解晨骥等, 2013), 估算来自海盐气溶胶的其他离子浓度, 从而计算得出海盐气溶胶对河水溶解组分的贡献(朱国锋等, 2011)。计算大气输入对河水溶解组分的贡献一般采用 2 种方法: 1) 根据当地大气降水化学组成, 结合当地大气降水量与蒸发量, 推算大气输入对河水组分的贡献(蒲焘等, 2011); 2) 根据源头河水中 Cl^- 含量(主要来自大气降水), 结合当地或附近降雨观测站降水离子浓度比值, 推算大气降水输入离子浓度(Chetelat *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2008b; Noh *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2014)。本研究采用第 2 种方法, 研究区源头河水 Cl^- 最低含量为 $8.57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 Li 等(2014)采用的 Cl^- 含量($6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 Wu 等(2008b)采用的 Cl^- 含量($7.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 接近。而 Noh 等(2009)采用 1998—2000 年西藏大气降水 Cl^- 含量(雨量均值为 $2.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 数据, 考虑 2.0 的蒸散系数, 则大气降水输入河水 Cl^- 的含量约 $5.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Xu 等(2010)在西江流域研究时河水最低 Cl^- 含量为 $17.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 约为贵阳大气降水 Cl^- 含量($8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 2 倍, 与当地蒸散系数接近。朱国锋等(2011)对本研究区附近的玉龙雪山不同海拔降水无机离子研究表明, 4600 m 以下大气降水中无机离子摩尔比值分别为: $\text{Na}/\text{Cl} = 1.62$, $\text{K}/\text{Cl} = 1.15$, $\text{Mg}/\text{Cl} = 2.87$, $\text{Ca}/\text{Cl} = 12.37$, $\text{NO}_3/\text{Cl} = 0.69$, $\text{SO}_4/\text{Cl} = 2.10$ 。本研究采用上述比值计算大气输入对河水溶解组分的贡献, 结

果表明,研究区大气输入阳离子对河水阳离子($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)的贡献比例范围为:金沙江干流 4.1%~6.0%;金沙江支流,14.5%~33.0%;澜沧江干流,6.7%~8.7%;澜沧江支流,13.2%和28.3%;怒江干流,10.8%~11.6%。Li 等(2014)对雅砻江流域的研究结果表明,雨水阳离子对干流河水阳离子的贡献比例3%左右,与本研究金沙江干流结果接近。Wu 等(2008b)对金沙江的研究结果也表明,雨水阳离子对干流河水阳离子的贡献比例较低(0.2%~3.5%)。Noh 等(2009)对三江流域研究表明,雨水阳离子对干流河水阳离子贡献比例在2%~4%。大气降水对支流河水阳离子贡献变化较大,Wu 等(2008b)研究结果表明,大气降水对支流的贡献比例在0.9%~10.4%;Noh 等(2009)研究结果中大气降水对支流阳离子贡献最高可达24%。金沙江支流河水中来自大气降水的贡献比例范围为14.5%~33.0%。澜沧江2条支流河水中来自大气降水的贡献比例分别为13.2%和28.3%。本次研究结果较Wu 等(2008b)和Noh 等(2009)研究结果偏高,主要原因包括:(1)本次研究选择大气降水来源 Cl^- 含量($8.57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)高于Wu 等(2008b)和Noh 等(2009)选择的大气降水来源 Cl^- 含量(分别为7.1和 $5.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),导致大气降水贡献的阳离子浓度高于其他学者的结果,对河水阳离子贡献比例也相应提高;(2)支流河水流域面积小,河水流量也小,且TDS含量较低(表1),因此导致大气降水阳离子对其阳离子贡献比例增加。

3.1.2 矿物风化的贡献 矿物风化主要包括蒸发盐矿物(石膏和岩盐)的溶解及碳酸盐矿物和硅酸盐矿物的化学风化。金沙江上游青藏高原盐湖含有岩盐、芒硝、钾盐、硼酸盐以及碳酸钠等矿物,是造成金沙江干流河水 Na^+ 和 Cl^- 含量高的主要原因(Wu *et al.*, 2008b)。本研究表明,河水 Cl^- 来源主要包括大气输入和岩盐矿物溶解(Wu *et al.*, 2008b),河水 K^+ 来源为硅酸盐矿物溶解(Wu *et al.*, 2008a)。蒸发盐矿物、碳酸盐矿物以及硅酸盐矿物溶解产生的离子摩尔浓度比值如表2所示。

3.1.3 人为输入 三江流域人为活动影响小,平均人口密度为 $29 \text{人} \cdot \text{km}^{-2}$ (Noh *et al.*, 2009)。河水硝酸盐一般认为与人类活动密切相关,研究区河水 NO_3^- 浓度范围为 $12 \sim 115 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $29.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1.8 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),较低的 NO_3^- 浓度显示人为活动对其影响不大。

表2 不同来源典型离子摩尔浓度比值表

Table 2 Molar ratios of ions from different end-members

摩尔比值	大气输入 ^a	蒸发盐溶解 ^b	碳酸盐溶解 ^b	硅酸盐溶解 ^b	人为输入 ^b
Ca/Na	7.61	0.17	50	0.35	0.00
Mg/Na	1.77	0.02	20	0.2	0.00
K/Na	0.71	0.00	0.00	0.17	0.2
Cl/Na	0.62	1.00	0.00	0.00	2
NO_3^-/Na	0.43	0.00	0.00	0.00	4
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}$	1.29	/	/	/	/

a 引自朱国峰等(2011) b 引自Li 等(2014)。

3.1.4 不同来源对河水溶解组分的贡献率 采用正演模型(Noh *et al.*, 2009),计算得出不同来源对河水溶解组分的贡献率如图4所示。

金沙江干流河水蒸发盐矿物溶解对河水溶解阳离子贡献比例范围为48%~65%,平均值为52%,其中源头J1点贡献比例最大(65%),与Wu 等(2008b)的研究结果(44%~85%)以及Noh 等(2009)的研究结果(44%~49%)一致;其次为碳酸盐矿物溶解,其贡献为30%~42%;硅酸盐矿物溶解的贡献为3%~16%;大气输入和人为输入贡献比例最小(图4a)。金沙江支流河水溶质来源与干流相差较大,碳酸盐矿物风化对支流河水阳离子贡献最大,达到53%~85%;其次为硅酸盐风化,贡献为7%~39%;大气输入的贡献为6%~14%;蒸发盐矿物溶解以及人为输入的贡献比例最小(图4b)。金沙江支流河水流域面积小,受岩性控制作用强,碳酸盐矿物溶解是河水溶解组分的主要来源,由于支流河水流量较小,且TDS含量较低(表1),因此混入干流后,对干流河水溶解组分的影响较小(图4)。

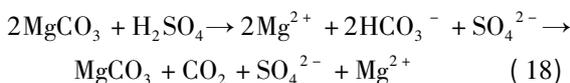
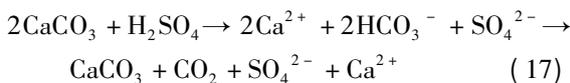
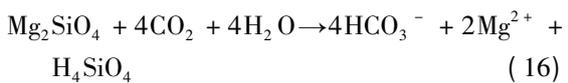
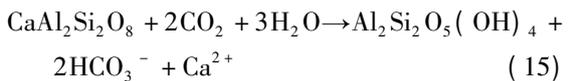
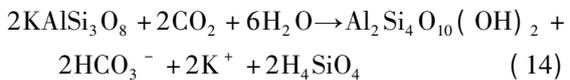
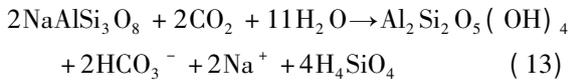
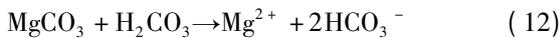
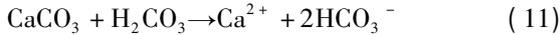
碳酸盐矿物风化是澜沧江干流河水阳离子的最主要来源,贡献达到64%~74%;其次为硅酸盐矿物风化,其贡献为11%~23%;蒸发盐矿物溶解也有一定贡献,约为10%~11%;大气输入和人为输入贡献比例最小(图4c)。澜沧江2条支流河水有所差异,除碳酸盐矿物风化占主导地位外,大气输入和硅酸盐矿物风化对支流T1贡献较大,贡献比例分别为13%和12%,蒸发盐矿物溶解以及人为输入对支流T1贡献较小;硅酸盐矿物风化和蒸发盐矿物溶解对支流T2贡献较大,贡献分别达到15%和8%,大气输入和人为输入对T2影响较小(图4c)。

怒江干流河水从上游到下游各来源对河水阳离子贡献比例差异不明显,碳酸盐矿物和硅酸盐矿物风化是控制河水阳离子组成的最主要因素,大气输入、蒸发盐矿物溶解以及人为输入对其贡献均较小。

(图4d)。

3.2 硫酸参与碳酸盐矿物风化过程

弱酸参与碳酸盐矿物和硅酸盐矿物溶解反应方程式如下:



河水硫酸盐来源主要包括大气输入、石膏溶解以及硫化物矿物氧化等(Li *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014; 李小倩等, 2014), 人为输入对河水硫酸盐贡

献较小。Li 等(2014)采用硫酸盐硫和氧同位素识别青藏高原东部雅砻江流域河水硫酸盐来源, 结果发现, 干流河水中 65% ~ 98% 的硫酸盐来自硫化物的氧化。可见研究区硫化物对河水硫酸盐贡献比例较大, 其对碳酸盐矿物风化过程的影响值得关注。

本研究将河水硫酸盐来源分为大气输入、石膏溶解以及硫化物矿物氧化(公式5), 其中大气输入硫酸盐浓度为 $18.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 来自蒸发盐矿物溶解的 SO_4^{2-} 与来自蒸发盐矿物的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 摩尔浓度相同, 剩余河水中硫酸盐则来自于硫化物矿物氧化形成的 SO_4^{2-} 。结果发现, 源自硫化物氧化作用的硫酸盐占金沙江干流水硫酸盐的比例为 38% ~ 54%, 平均值为 49%, 在支流河水中所占的比例为 50% ~ 97%, 平均值为 79%; 在澜沧江干流河水中所占的比例在 92% 左右, T1 和 T2 支流河水比例分别为 95% 和 81%; 在怒江干流河水中所占的比例为 98% 左右。上述研究结果与 Li 等(2014)在雅砻江流域研究结果一致, 说明西南三江流域硫化物矿物氧化形成的硫酸是河水硫酸盐的重要来源。

硫酸参与碳酸盐矿物化学风化的结果会导致向大气净释放 CO_2 , 是大气 CO_2 的净碳源, 因此碳酸盐矿物的硫酸风化机制及其与区域碳循环的关系一直

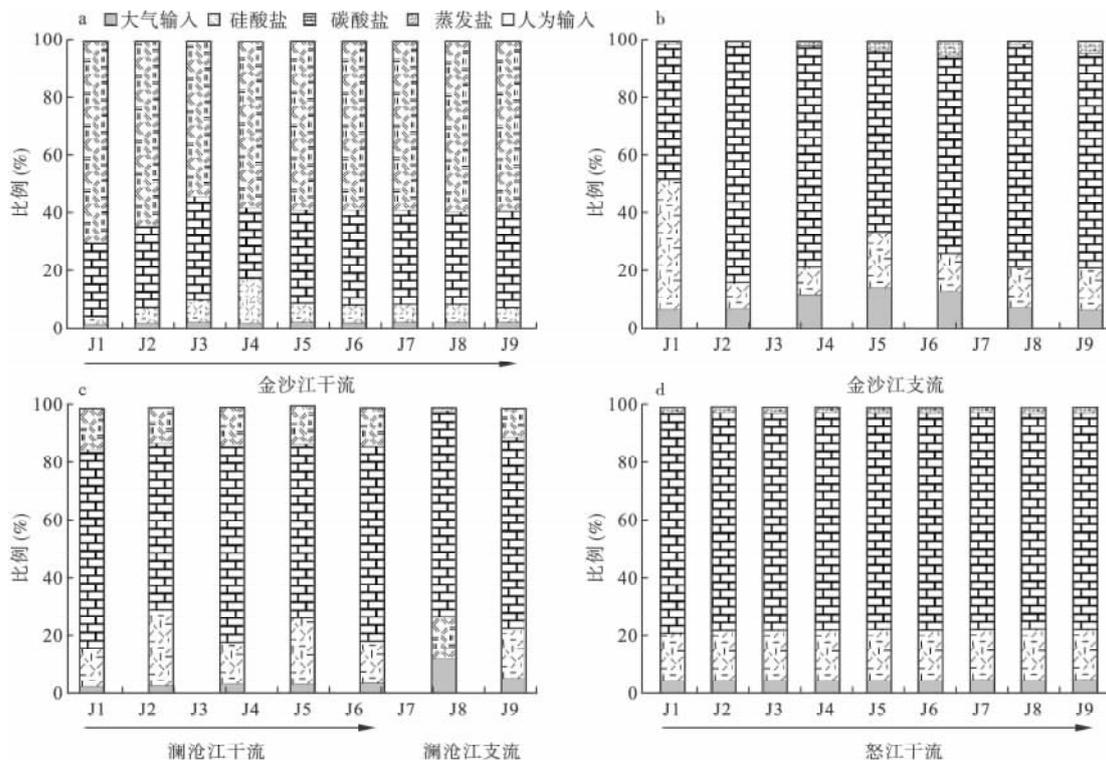


图4 不同来源对研究区河水阳离子贡献比例

Fig. 4 Contributions of different end-member for cations in river water

是科学家们关注的科学问题(Galy *et al.* ,1999; Karim *et al.* ,2000; 刘丛强等,2008; 李军等,2010; Li *et al.* ,2010,2014)。河水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 常用来揭示河水 DIC 来源(Galy *et al.* ,1999; 刘丛强等,2008; Lee *et al.* ,2013; Li *et al.* ,2014)。河水 DIC 来源包括大气 CO_2 、土壤 CO_2 和碳酸盐矿物溶解(Karim *et al.* ,2000) ,大气降水中 DIC 含量很低,对河水 DIC 贡献较小,土壤 CO_2 的碳同位素组成与上覆植被类型有很大关系。Li 等(2014) 研究表明,雅砻江流域土壤 CO_2 碳同位素在 -20% 左右,碳酸盐矿物碳同位素在 -2% 左右,考虑到土壤 CO_2 溶于水形成碳酸时发生 $7\% \sim 8\%$ 的分馏,因此土壤 CO_2 形成的碳酸碳同位素值 $-13\% \sim -12\%$,其与碳酸盐矿物化学风化形成的 DIC 碳同位素在 $-8\% \sim -7\%$ 左右。Galy 等(1999) 采用 X_{SO_4} 与 $\delta^{13}C_{DIC}$ 关系说明硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程,其中 X_{SO_4} 为硫酸所占比例(Eq%) ,计算公式如下:

$$X_{SO_4} = \frac{[SO_4^{2-}]_{\text{硫化物}} + [SO_4^{2-}]_{\text{蒸发盐}}}{([SO_4^{2-}]_{\text{河水}} + [HCO_3^-]_{\text{河水}})} \quad (19)$$

研究区河水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 靠近碳酸盐矿物一端 (-2%) ,显示碳酸盐矿物溶解是河水 DIC 重要来源(图5)。另外研究区土壤贫瘠,土层较薄,土壤 CO_2 参与碳酸盐矿物风化较弱(Li *et al.* ,2014) ,因此只有硫酸参与碳酸盐矿物溶解产生的 DIC 碳同位素与母岩碳同位素接近。Li 等(2014) 研究指出,

地下水(含热泉) 是雅砻江河水的补给来源,在一定程度上影响了河水 DIC 的碳同位素组成。本研究采集的海螺沟温泉水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 为 -2.3% ,因此富集重碳同位素的温泉水混入河水可能是导致河水 DIC 碳同位素值升高的重要原因(图5) ,但还需要进一步研究。

3.3 三江流域矿物化学风化速率以及 CO_2 消耗通量

3.3.1 三江流域矿物化学风化速率 据 Roy 等(1999) 研究,硅酸盐和碳酸盐矿物化学风化速率计算公式如下:

$$SWR = \frac{(Ca_{sil} + Mg_{sil} + K_{sil} + Na_{sil} + SiO_2) \times \text{流量}}{\text{流域面积} / \text{硅酸盐矿物密度}} \quad (20)$$

$$CWR = \frac{(Ca_{carb} + Mg_{carb} + 0.5 \times (HCO_3^-)_{carb}) \times \text{流量}}{\text{流域面积} / \text{碳酸盐矿物密度}} \quad (21)$$

自然条件下硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的平均密度分别为 2.7 和 $2.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Gaillardet *et al.* ,1999) ,研究区不同河流硅酸盐与碳酸盐矿物化学风化速率计算结果如表3,其中金沙江流域选择最后一个采样点 J9 点作为控制点,该点与石鼓距离较近,计算得出硅酸盐矿物风化速率为 $1.39 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,碳酸盐矿物风化速率为 $16.93 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$;澜沧江流域选择最后一个采样点 L5 作为控制点,与 Wu 等(2008a) 和 Noh 等(2009) 选择的控制点距离较近,计算得出硅酸盐矿物风化速率为 $3.27 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,碳酸盐矿物风化速率为 $33.13 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$;怒

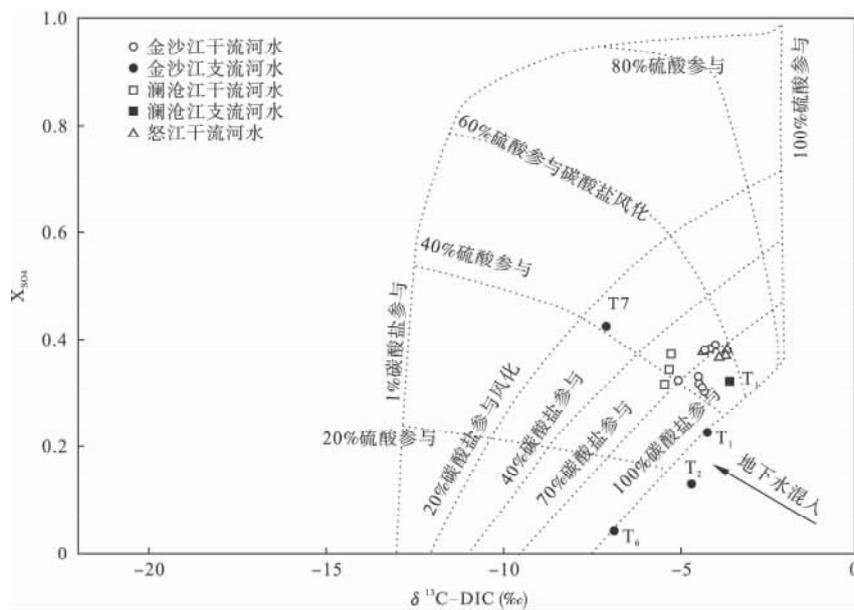


图5 河水 X_{SO_4} 与 $\delta^{13}C_{DIC}$ 关系
Fig.5 Relationship of X_{SO_4} and $\delta^{13}C_{DIC}$

江流域选择最后一个采样点 N9 作为控制点,与 Wu 等(2008a)和 Noh 等(2009)所选择的控制点距离较近,计算得出硅酸盐矿物风化速率为 $4.27 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,碳酸盐矿物风化速率为 $33.54 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。3 条河流相比,怒江流域硅酸盐矿物和碳酸盐矿物风化速率均较高,可能与怒江流域年均径流量大,气候温暖湿润有关(Gaillardet *et al.*, 1999)。与 Wu 等(2008a, 2008b)研究结果比较(表3)发现,金沙江流域(石鼓)硅酸盐矿物风化速率在 $1.39 \sim 9.10 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 范围,碳酸盐矿物风化速率在 $8.52 \sim 16.93 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 范围,Noh 等(2009)虽也研究了该点风化速率,但是其结果单位为 $\text{mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,无法比较。本次研究得出的澜沧江流域硅酸盐矿物风化速率与 Wu 等(2008a)的研究结果相差不大(表3),碳酸盐矿物风化速率差异明显。怒江流域硅酸盐矿物风化速率与 Wu(2008a)的研究结果相差不大(表3),碳酸盐矿物风化速率差异明显,

研究结果差异性可能与流量以及实际测量离子浓度不同有关。与国内外其他河流比较,金沙江硅酸盐矿物化学风化速率较低,与雅砻江甘孜以上流域、黄河上游以及东北地区嫩江流域相当,可能与流域海拔较高,气温较低有关。金沙江碳酸盐矿物风化速率低于中国贵州碳酸盐为主地区的河流,高于黄河流域和松花江流域,碳酸盐矿物风化速率的差异可能与碳酸盐矿物分布以及流域气候条件等有关。

3.3.2 三江流域 CO₂ 消耗通量 据 Roy 等(1999)和 Li 等(2014)的研究,碳酸参与硅酸盐矿物和碳酸盐矿物化学风化过程消耗的 CO₂ 以及硫化物参与碳酸盐矿物 CO₂ 净释放量计算公式如下:

$$\Phi_{\text{CO}_2 \text{ 硅酸盐}} = (2\text{Ca}_{\text{sil}} + 2\text{Mg}_{\text{sil}} + \text{K}_{\text{sil}} + \text{Na}_{\text{sil}} + \text{SiO}_2) \times \text{流量/流域面积} \quad (22)$$

$$\Phi_{\text{CO}_2 \text{ 碳酸盐}} = 0.5 \times (2\text{Ca}_{\text{carb}} + 2\text{Mg}_{\text{carb}} - 0.5 \times (\text{HCO}_3)_{\text{sil}}) \times \text{流量/流域面积} \quad (23)$$

$$\Phi_{\text{CO}_2 \text{ 硫酸}} = (\text{HCO}_3)_{\text{sul}} \times \text{流量/流域面积} \quad (24)$$

表3 流域矿物化学风化速率和 CO₂ 消耗通量

Table 3 Chemical weathering and CO₂ consumption rate in the Three Rivers region

流域	采样点	年均流量 (km ³ · a ⁻¹)	流域面积 (×10 ⁶ km ²)	SWR		CWR		Φ _{CO₂ 硅酸盐} (10 ⁵ mol · km ⁻² · a ⁻¹)	Φ _{CO₂ 碳酸盐} (10 ⁵ mol · km ⁻² · a ⁻¹)	Φ _{CO₂ 硫酸} (10 ⁵ mol · km ⁻² · a ⁻¹)
				(t · km ⁻² · a ⁻¹)	(mm · k · a ⁻¹)	(t · km ⁻² · a ⁻¹)	(mm · k · a ⁻¹)			
金沙江	J9	39.4	0.229	1.39	0.51	16.93	7.05	0.34	1.40	-0.73
澜沧江	L5	29.0	0.086	3.27	1.21	33.13	13.80	1.18	2.47	-3.01
怒江	N9	53.1	0.113	4.27	1.58	33.54	13.98	1.40	2.22	-4.27
金沙江 ^a	石鼓	39.4	0.233	9.10	3.40	11.50	4.80	3.70	1.30	
澜沧江 ^a	瓦窑	29.0	0.089	4.10	1.50	50.10	20.90	0.70	5.20	
怒江 ^a	道街	53.1	0.110	5.90	2.20	57.10	23.87	1.10	5.90	
金沙江 ^b	石鼓	2375 m · s ⁻¹	0.233	2.84	1.05	8.52	3.55	1.33	5.19	
雅砻江 ^b	攀枝花	1658 m · s ⁻¹	0.129	5.67	2.10	12.6	5.26	2.89	7.50	
金沙江 ^c	格里坪	76.4	0.456					1.05		-0.74
澜沧江 ^c	打海	49.3	0.117					1.03		-0.72
怒江 ^c	道街	49.2	0.092					1.21		-0.85
雅砻江 ^d	甘孜	8.7	0.032	1.8		47.3		0.16	2.30	
雅砻江 ^d	攀枝花	60.4	0.128	6.5		42.0		0.92	2.81	
恒河 ^e		493.0	1.05	14.00		23.24		4.48	2.25	
印度河 ^e		90.0	0.916	3.82		7.21		1.50	3.43	
乌江 ^f		37.6	0.067	6.0		65.0		0.98	6.82	-1.01
舞阳河 ^f		3.57	0.007	4.70		84.0		1.07	8.79	-2.02
清水河 ^f		11.1	0.017	7.10		61.0		1.35	6.33	-1.21
南盘江 ^g		0.078		4.30		64.4		0.72	6.14	-1.76
北盘江 ^g		0.21		6.70		78.8		1.30	7.43	-0.87
黄河 ^h	上游	38.0	0.223	2.33		27.4		0.14	3.04	
黄河 ^h	中游	38.8	0.051	1.48		2.66		0.21	0.65	
黄河 ^h	下游	28.3	0.002	11.36		0.00		5.62	0.00	
黄河 ^h	全流域	28.3	0.752	2.02		9.92		0.35	1.34	
嫩江 ⁱ		22.5	0.297	1.39		3.31		0.41	0.34	-0.03
第二松花江 ⁱ		16.9	0.073	4.74		13.5		1.28	1.40	-0.24
松花江 ⁱ		73.3	0.557	2.23		5.15		0.67	0.53	-0.05

a 引自 Wu 等(2008a); b 引自 Wu 等(2008b); c 引自 Noh 等(2009); d 引自 Li 等(2014); e 引自 Gaillardet 等(1999); f 引自 Han 等(2004); g 引自刘丛强等(2008); h 引自 Fan 等(2014); i 引自刘宝剑等(2013)。

研究区金沙江流域硅酸盐矿物风化消耗 CO_2 量为 $0.34 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 碳酸盐矿物风化消耗 CO_2 量为 $1.41 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; 澜沧江流域硅酸盐矿物风化消耗 CO_2 量为 $1.18 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 碳酸盐矿物风化消耗 CO_2 量为 $2.48 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; 怒江流域硅酸盐矿物风化消耗 CO_2 量为 $1.40 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 碳酸盐矿物风化消耗 CO_2 量为 $2.22 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。西南三江相比(表3)怒江流域硅酸盐矿物消耗 CO_2 量较大,与流域硅酸盐矿物风化速率较大有关。金沙江硅酸盐矿物风化消耗 CO_2 量低于 Wu 等(2008a, 2008b)的研究结果,与硅酸盐风化速率差异有关,且 Wu 等(2008a)和 Wu 等(2008b)的研究结果差异明显。Noh 等(2009)的研究金沙江硅酸盐风化速率时是以靠近攀枝花的格里坪为控制点,流域面积和流量均大于本次研究数据,得出的结果也高于本次研究结果。澜沧江硅酸盐矿物风化速率稍高于 Wu 等(2008a)的研究结果,与 Noh 等(2009)的研究结果接近。怒江硅酸盐矿物风化速率与 Wu 等(2008a)和 Noh 等(2009)的研究结果接近。与国内外其他流域相比,西南三江硅酸盐风化消耗 CO_2 量与附近的雅砻江以及贵州地区河流相当,高于黄河上游、中游地区及嫩江(表3)显示中国南北方气候差异带来的影响。

本次研究区分碳酸和硫酸参与碳酸盐风化时消耗和净释放的 CO_2 量,其中 $\Phi_{\text{CO}_2 \text{ 碳酸盐}}$ 仅代表碳酸参与碳酸盐矿物化学风化时消耗的 CO_2 的量, $\Phi_{\text{CO}_2 \text{ 硫酸}}$ 代表硫酸参与碳酸盐矿物化学风化释放的 CO_2 的量。由此计算得出的金沙江碳酸参与的 CO_2 消耗量与 Wu 等(2008a)结果接近,但小于 Wu 等(2008b)研究结果。澜沧江和怒江流域碳酸参与碳酸盐矿物风化时消耗的 CO_2 量均小于 Wu 等(2008a, 2008b)的研究结果(表3),与 Li 等(2014)的研究结果接近。金沙江流域碳酸参与碳酸盐矿物风化消耗 CO_2 量较小,与碳酸盐矿物分布范围小,风化速率低有关。西南三江流域碳酸参与碳酸盐矿物风化消耗 CO_2 量较低的另外一个重要原因是前人在研究时未区分碳酸参与还是硫酸参与碳酸盐矿物风化,同时未扣除硫酸参与碳酸盐矿物风化时产生的 Ca 和 Mg 离子含量,仅根据来自碳酸盐矿物的 Ca 和 Mg 离子含量来计算 CO_2 消耗量,导致计算结果偏高(公式24)。本研究将水中 HCO_3^- 归因于碳酸参与碳酸盐矿物风化产生的 HCO_3^- (公式11和12)、碳酸参与硅酸盐矿物风化产生的 HCO_3^- (公式13-16)以及

硫酸参与碳酸盐矿物风化产生的 HCO_3^- (公式17和18),由于研究区内硅酸盐矿物风化所占比例较低,未考虑硫酸参与硅酸盐矿物风化时产生的 HCO_3^- 。计算结果显示:西南三江流域中怒江流域硫酸参与碳酸盐矿物风化程度最高,释放 CO_2 量最大,高于 Noh 等(2009)假设怒江河水硫酸盐全部来自硫化物氧化得出的 CO_2 净释放量,并且高于怒江流域碳酸参与硅酸盐矿物和碳酸盐矿物消耗 CO_2 的总和,也高于贵州碳酸盐地区硫酸参与碳酸盐矿物释放 CO_2 的量(表3)。因此,除了贵州碳酸盐地区硫酸参与碳酸盐矿物风化释放 CO_2 需要关注外,青藏高原隆升带的西南三江流域也应引起重视,如此高的 CO_2 释放量影响区域碳循环乃至全球碳循环过程。

4 结论

西南三江河水不同离子组成主要受流域地质构造控制,金沙江干流水阳离子组成中($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)所占比例为 35% ~ 44% (Eq%,下同), Cl^- 占阴离子的比例为 29% ~ 41%, SO_4^{2-} 的比例为 21% ~ 25%,显示蒸发盐矿物溶解是河水溶解组分的重要来源;澜沧江干流水为 Ca- HCO_3 型,阳离子中 Ca^{2+} 所占比例为 58% ~ 65%, HCO_3^- 占阴离子的比例为 58% ~ 82%, SO_4^{2-} 的比例为 12% ~ 35%,显示碳酸盐矿物和硅酸盐矿物溶解对河水组分的影响;怒江干流水为 Ca- HCO_3 型,阳离子中 Ca^{2+} 所占比例为 55% 左右, HCO_3^- 占阴离子的比例为 62% 左右, SO_4^{2-} 的比例为 36% 左右,说明碳酸盐矿物和硅酸盐矿物溶解对河水组分的控制作用,同时硫化物氧化生成硫酸是河水硫酸盐的重要来源。

西南三江流域硅酸盐矿物和碳酸盐矿物风化速率受气候条件影响,金沙江、澜沧江、怒江流域硅酸盐矿物风化速率为 1.39、3.27、4.27 $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 碳酸盐矿物风化速率为 16.93、33.13、33.54 $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; 硅酸盐矿物风化消耗 CO_2 通量分别为 0.34×10^5 、 1.18×10^5 、 $1.40 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 碳酸盐矿物风化消耗 CO_2 通量分别为 1.40×10^5 、 2.47×10^5 、 $2.22 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

河水硫酸盐来自大气降水、石膏溶解以及硫化物氧化,其中硫化物氧化生成硫酸盐在金沙江干流、澜沧江干流和怒江干流所占的比例分为 49%、92% 和 98%,由此引起的 CO_2 净释放量分别为 $0.73 \times$

10^5 、 3.01×10^5 和 $4.27 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所崔丽峰、杨周、张立华及浙江农林大学张晓东和河南理工大学秦勇在采样过程中给予的帮助;感谢中国科学院地球化学研究所灌瑾、樊宇红、凌宏文和安宁在离子分析中给予的指导和帮助。

参考文献

- 耿雷华,杜霞,姜蓓蓓,等. 2007. 澜沧江流域水资源开发利用影响分析. 水资源与水工程学报, **18**(4): 17-22.
- 金章东,李英,王苏民. 2005. 不同构造带硅酸盐化学风化率的制约: 气候还是构造. 地质论评, **51**(6): 672-680.
- 李斌,李丽娟,李海滨,等. 2011. 澜沧江流域干旱变化的时空特征. 农业工程学报, **27**(5): 87-92.
- 李军,刘丛强,李龙波,等. 2010. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响. 地球化学, **39**(4): 305-313.
- 李小倩,刘运德,周爱国,等. 2014. 长江干流丰水期河水硫酸盐同位素组成特征及其来源解析. 地球科学: 中国地质大学学报, **39**(11): 1547-1554.
- 刘宝剑,赵志琦,李思亮,等. 2013. 寒温带流域硅酸盐岩的风化特征——以嫩江为例. 生态学杂志, **32**(4): 1006-1016.
- 刘丛强,蒋颖魁,陶发祥,等. 2008. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, **37**(4): 404-414.
- 刘冬英,沈燕舟,王政祥. 2008. 怒江流域水资源特性分析. 人民长江, **39**(17): 64-66.
- 刘新平,郭辉军,高昌海. 2002. 云南怒江流域可持续发展对策研究. 农村生态环境, **18**(4): 48-51.
- 潘桂棠,李兴振,王立全,等. 2002. 青藏高原及邻区大地构造单元初步划分. 地质通报, **21**(11): 701-707.
- 蒲焱,何元庆,朱国锋,等. 2011. 玉龙雪山周边典型河流雨季水化学特征分析. 地理科学, **31**(6): 734-740.
- 解晨骥,高全洲,陶贞,等. 2013. 东江流域化学风化对大气 CO₂ 的吸收. 环境科学学报, **33**(8): 2123-2133.
- 徐长江,范可旭,肖天国. 2010. 金沙江流域径流特征及变化趋势分析. 人民长江, **41**(7): 10-14. 51.
- 尹福光,潘桂棠,万方,等. 2006. 西南“三江”造山带大地构造相. 沉积与特提斯地质, **26**(4): 33-39.
- 朱国锋,何元庆,蒲焱,等. 2011. 夏季玉龙雪山地区不同水体常规阴离子特征及其来源分析. 环境科学, **32**(3): 626-631.
- Chetelat B, Liu CQ, Zhao ZQ, et al. 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**: 4254-4277.
- Das A, Krishnaswami S, Bhattacharya SK. 2005. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**: 419-429.
- Fan BL, Zhao ZQ, Tao FX, et al. 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, **96**: 17-26.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, **159**: 3-30.
- Galy A, France-Lanord C. 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, **159**: 31-60.
- Han GL, Liu CQ. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, **204**: 1-21.
- Karim A, Veizer J. 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: Implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chemical Geology*, **170**: 153-177.
- Lee K, Syakir MI, Clark ID, et al. 2013. Isotope constraints on the aquatic carbon budget: Langat watershed, Malaysia. *Aquatic Geochemistry*, **19**: 443-475.
- Li SL, Chetelat B, Yue FJ, et al. 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **88**: 74-84.
- Li SL, Liu CQ, Li J, et al. 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chemical Geology*, **277**: 301-309.
- Li XD, Liu CQ, Liu XL, et al. 2011. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **42**: 370-380.
- Meybeck M. 1981. Pathways of major elements from land to ocean through rivers // Martin JM, Burton JD, Eisma D, eds. *River Inputs to the Ocean Systems*. New York: United Nations Press: 18-30.
- Noh H, Huh Y, Qin J, et al. 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 1857-1877.
- Rai SK, Singh SK, Krishnaswami S. 2010. Chemical weathering in the plain and peninsular sub-basins of the Ganga: Impact on major ion chemistry and elemental fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 2340-2355.
- Roy S, Gaillardet J, Allègre CJ. 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine River, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**: 1277-1292.
- Wu W, Xu S, Yang J, et al. 2008a. Silicate weathering and CO₂ consumption deduced from the seven Chinese rivers originating in the Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, **249**: 307-320.
- Wu W, Yang J, Xu S, et al. 2008b. Geochemistry of the headwaters of the Yangtze River, Tongtian He and Jinsha Jiang: Silicate weathering and CO₂ consumption. *Applied Geochemistry*, **23**: 3712-3727.
- Xu ZF, Liu CQ. 2010. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption. *Applied Geochemistry*, **25**: 1603-1614.

作者简介 陶正华 男,1989年生,硕士研究生,研究方向为同位素地球化学。E-mail: taozhenghua@mail.gyig.ac.cn
责任编辑 魏中青