



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115600787 B

(45) 授权公告日 2023.07.07

(21) 申请号 202210507842.0

(22) 申请日 2022.05.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115600787 A

(43) 申请公布日 2023.01.13

(73) 专利权人 铜仁学院

地址 554300 贵州省铜仁市碧江区川硐办事处教育园区启航路238号

专利权人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 吴路华 白晓永 陈飞 李朝君

张思蕊 罗光杰 王金凤 刁慧鹏

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

专利代理师 商小川

(51) Int.Cl.

G06Q 10/06 (2023.01)

G06Q 50/26 (2012.01)

G16C 10/00 (2019.01)

G16C 20/10 (2019.01)

(56) 对比文件

CN 113887903 A, 2022.01.04

余冲;徐志方;刘文景;史超;张轩;赵童;蒋浩;周利;周晓得.韩江流域河水地球化学特征与硅酸盐岩风化——风化过程硫酸作用.地球与环境.2017,(04),全文.

审查员 王瑞超

权利要求书9页 说明书19页

(54) 发明名称

外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法

(57) 摘要

本发明公开了一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,它包括:扣除大气输入的影响;人类活动对主要离子输入的影响;诊断输入岩石种类;建立各离子化学收支平衡方程模型;量化硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额;利用不同流域实测 HCO_3^- 数据对模型进行校准和验证;根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化速率估算模型,并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化速率;建立硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量估算模型;硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量估算;根据硫酸移除前后硅酸盐岩风化速率及 CO_2 消耗评估硫酸产生的影响。解决了硅酸盐岩化学风化碳汇评估及外源酸对其风化过程中 CO_2 消耗影响的技术缺陷。

1. 一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,它包括:

步骤1、大气校正:利用降雨、径流及降雨中离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 与 Cl^- 的比值关系对流域离子进行海盐校正,扣除大气输入的影响;

步骤1所述大气校正的方法为:利用降雨和径流及 Cl^- 与标准海水中离子浓度的摩尔比值对流域离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 进行海盐校正,以扣除大气输入对各种离子的影响,其中, $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.859$, $\text{K}^+/\text{Cl}^- = 0.0187$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0189$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0967$, $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^- = 0.0038$;大气校正计算公式如下:

$$X_{\text{atm}} = (X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}} \times \text{Cl}^-_{\text{ave}} \times P/R \quad (1)$$

式中, X_{atm} 为雨水修正浓度, X , $X = \text{Na}^+$ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- ; $(X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}}$ 为雨水中待校正离子 X 与 Cl^- 的摩尔比值, Cl^-_{ave} 为河水中来源于雨水的 Cl^- 浓度,单位 $\mu\text{mol/L}$,而 P 和 R 分别代表降水和径流,单位 mm ;

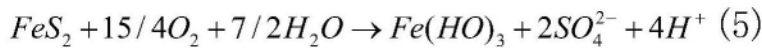
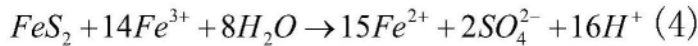
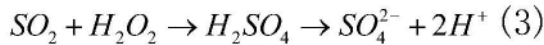
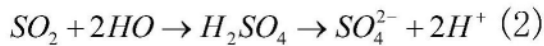
步骤2、判别人类活动对离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 输入的影响;

步骤3、根据碳酸盐岩、硅酸盐岩分别与碳酸和硫酸的化学反应方程式以及河流水化学成分诊断输入岩石种类,基于 Cl^- 与 Na^+ 平衡方程与硅酸盐岩、蒸发盐岩和碳酸盐岩化学风化离子组分分别剥离三种岩性风化产生 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ;

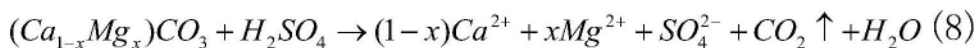
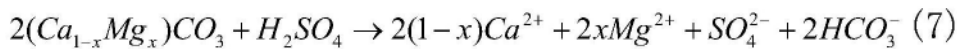
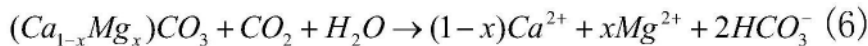
岩性输入确定与剥离的方法包括:

由于各个流域中缺测 NO_3^- ,在忽略硝酸而考虑硫化物氧化形成的硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的情景下,有以下化学风化和溶蚀过程:

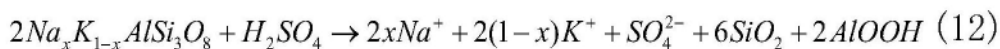
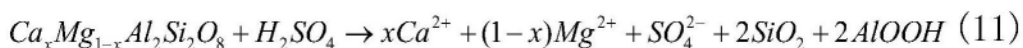
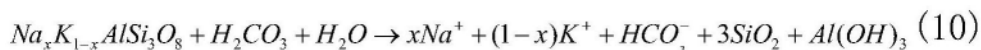
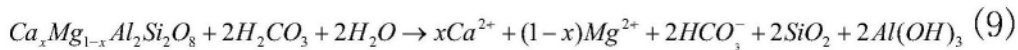
(1) 黄铁矿及 SO_2 沉降硫化物的氧化:



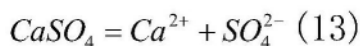
(2) 碳酸盐岩化学风化过程, $0 \leq x \leq 1$:

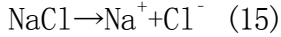
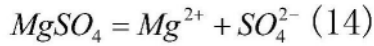


(3) 硅酸盐岩化学风化, $0 \leq x \leq 1$:



(4) 蒸发盐岩溶解:





硫化物氧化:黄铁矿的氧化涉及到15个电子的转移,这些电子被7.5个氧原子吸收,从 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,从 S^{-2} 氧化为 S^{+6} ;如果沉积物中所有黄铁矿结合的硫被氧化成 H_2SO_4 ,则 H_2SO_4 与碳酸盐岩和硅酸盐岩按其在平均沉积物中的丰度比例发生反应,并向水中释放 SO_4^{2-} 和阳离子,同时碳酸盐岩被溶蚀生成 HCO_3^- 或 CO_2 ;这个过程中,硫酸由硫化物矿物和从大气中沉降的硫化物氧化而成,而 HCO_3^- 是由碳酸盐岩自身溶解而产生,并且没有大气或土壤 CO_2 不消耗;

碳酸盐岩化学风化输入:碳酸盐岩化学风化过程会消耗大气或土壤中的 CO_2 ,同时也会和硫化物氧化产生的硫酸发生反应,输入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- ;如果是碳酸盐与 CO_2 和水发生风化反应,其 HCO_3^- 只有一半来自大气或土壤 CO_2 ,一半来自碳酸盐岩本身溶蚀;若有硫酸的参与,离子组分将增加;这个风化过程中,河水中的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 达到平衡;

硅酸盐岩化学风化输入:硅酸盐岩与 CO_2 溶解产生的碳酸和硫化物氧化产生的硫酸发生化学反应;硅酸盐岩化学风化输入 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- ;硅酸盐岩化学风化过程中所有 HCO_3^- 均来自大气或土壤中的 CO_2 ;扣除大气校正后河水中所有的 K^+ 均来自硅酸盐岩化学风化,大气校正后河水中的 Na^+ 全部由硅酸盐岩化学风化和蒸发盐岩溶解产生;硅酸盐类矿物端元值, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.2 \pm 0.5$, $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+ = 0.5 \pm 0.25$ 分离硅酸盐岩风化产生的阳离子含量;

蒸发盐岩风化输入:蒸发盐岩矿物包括石盐和硫酸盐类石膏或硬石膏,溶解过程中产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} ;河水中 SO_4^{2-} 来自蒸发盐岩溶解,石膏/硬石膏和 MgSO_4 ,黄铁矿氧化;在反应过程中 SO_4^{2-} 并不损失;蒸发盐岩矿物溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相互平衡,而 Cl^- 与 Na^+ 平衡;蒸发盐岩溶解组分中的离子浓度比分别为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.17$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.02$, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1$;硫酸盐溶解产生 SO_4^{2-} 对碳酸盐岩和硅酸盐岩没有溶解作用;

步骤4、根据流域河水中水化学组分及来源建立各离子化学收支平衡方程模型;

离子化学收支平衡方程模型构建方法包括:

河水中任何溶解元素X的平衡公式写成如下等式:

$$[\text{X}]_{\text{riv}} = [\text{X}]_{\text{atm}} + [\text{X}]_{\text{carb}} + [\text{X}]_{\text{sil}} + [\text{X}]_{\text{eva}} + [\text{X}]_{\text{ant}} \quad (16)$$

其中“riv”表示河水;“atm”表示大气输入;“ant”表示人为输入;“carb”、“sil”和“eva”分别表示碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化及蒸发盐岩溶解的输入;

设:(1)忽略 NO_3^- 的影响;

(2)碳酸盐溶解不生成 Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ ,蒸发盐岩溶解不产生 K^+ ;

(3) SO_4^{2-} 主要来源于大气输入、蒸发盐岩风化和硫化物氧化,硫化物氧化形成的硫酸参与了岩石风化反应;

(4)蒸发盐岩溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平衡, Cl^- 与 Na^+ 平衡;

(5)忽略人为输入对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 离子的贡献,且不考虑人为输入的 Cl^- 与 Na^+ ;

根据各离子来源及以上假设,构建出各离子化学收支平衡方程模型:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eva}} = [\text{Na}^+]_{\text{eva}} \quad (17)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{riv}} = [\text{Cl}^-]_{\text{atm}} + [\text{Cl}^-]_{\text{eva}} \quad (18)$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{riv}} = [\text{Na}^+]_{\text{atm}} + [\text{Na}^+]_{\text{sil}} + [\text{Na}^+]_{\text{eva}} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} [SO_4^{2-}]_{riv} &= [SO_4^{2-}]_{atm} + [SO_4^{2-}]_{eva} + [SO_4^{2-}]_{ant} + [SO_4^{2-}]_{sul} \quad (20) \\ &= [SO_4^{2-}]_{atm} + [SO_4^{2-}]_{eva} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{H_2SO_4} + [SO_4^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4} \end{aligned}$$

$$[HCO_3^-]_{riv} = [HCO_3^-]_{atm} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} + [HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3} \quad (21)$$

$$[K^+]_{riv} = [K^+]_{atm} + [K^+]_{sil} \quad (22)$$

$$[Ca^{2+}]_{riv} = [Ca^{2+}]_{atm} + [Ca^{2+}]_{carb} + [Ca^{2+}]_{sil} + [Ca^{2+}]_{eva} \quad (23)$$

$$[Mg^{2+}]_{riv} = [Mg^{2+}]_{atm} + [Mg^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{eva} \quad (24)$$

$$[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} \quad (25)$$

$$[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{eva} \quad (26)$$

式中： $[Cl^-]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 Cl^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Cl^-]_{atm}$ 为大气输入的 Cl^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Cl^-]_{riv}$ 为河水中的 Cl^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Na^+]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 Na^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Na^+]_{atm}$ 为大气输入的 Na^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Na^+]_{riv}$ 为河水中的 Na^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{atm}$ 为大气输入的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{riv}$ 为河水中的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{ant}$ 为人类活动输入的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{sul}$ 为硫化物氧化输入的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{sil}^{H_2SO_4}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ； $[HCO_3^-]_{riv}$ 为河水中的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[HCO_3^-]_{atm}$ 为大气输入的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[K^+]_{riv}$ 为河水中的 K^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[K^+]_{atm}$ 为大气输入的 K^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{riv}$ 为河水中的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{atm}$ 为大气输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为来自碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{eva}$ 为来自蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{riv}$ 为河水中的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{atm}$ 为大气输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{eva}$ 为来自蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^*$ 为河水中扣除大气输入后的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva}$ 为蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ；

步骤5、量化硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额：通过流域水化学阳离子当量比例分布范围诊断硫酸是否参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化反应，并基于不同岩性及岩

石种类的离子组成比例量化硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额及引起的离子释放量；

所述的量化硫酸参与不同岩石化学风化份额计算公式为：

硫酸参与不同岩石化学风化份额的计算公式如下：

$$TZ_{carb}^+ = 2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (27)$$

$$TZ_{sil}^+ = [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (28)$$

$$\gamma_{sil} = TZ_{sil}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (29)$$

$$\gamma_{carb} = TZ_{carb}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (30)$$

$$[SO_4^{2-}]_{oxi} = [SO_4^{2-}]_{riv}^* - [SO_4^{2-}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (31)$$

$$[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = \gamma_{carb} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (32)$$

$$[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} = \gamma_{sil} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (33)$$

$$\lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} = ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (34)$$

$$\lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} = ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (35)$$

$$\lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{K^+} = [K^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (36)$$

$$\lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (37)$$

$$\lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (38)$$

$$\lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (39)$$

$$\lambda_{sil}^{K^+} = [K^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{K^+} \times \lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} \quad (40)$$

$$\lambda_{sil}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{Na^+} \times \lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} \quad (41)$$

$$\lambda_{sil}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (42)$$

$$\lambda_{sil}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (43)$$

$$\lambda_{carb}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (44)$$

$$\lambda_{carb}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (45)$$

$$[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (46)$$

$$[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (47)$$

$$[Ca^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (48)$$

$$[Mg^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (49)$$

$$[K^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (50)$$

$$[Na^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (51)$$

式中： TZ_{carb}^+ 和 TZ_{sil}^+ 分别为碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化产生的阳离子电荷当量，单位 $\mu eq/L$ ； γ_{carb} 和 γ_{sil} 分别为硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的比例系数， λ 为硫酸参与不同类别硅酸盐和碳酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩和白云岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{K^+Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{Ca^{2+}+Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Na-K类硅酸盐和Ca-Mg类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil-(K^+Na^+)}$ 和 $\lambda_{sil-(K^+Na^+)}$ 分别为硫酸参与Na类硅酸盐和K类硅酸盐岩化学风化占Na-K类硅酸盐岩的比例系数； $\lambda_{sil-(Ca^{2+}+Mg^{2+})}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil-(Ca^{2+}+Mg^{2+})}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Ca类硅酸盐和Mg类硅酸盐岩化学风化占Ca-Mg类硅酸盐岩的比例系数； $\lambda_{sil}^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{K^+}$ 分别为硫酸参与Na类硅酸盐和K类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Ca类硅酸盐和Mg类硅酸盐岩化学风化的比例系数，比例系数均为摩尔浓度比值； $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 和 $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 分别为参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu mol/L$ ； $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu mol/L$ ； $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ，单位 $\mu mol/L$ ； $[SO_4^{2-}]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu mol/L$ ； $[SO_4^{2-}]_{riv}^*$ 为河水中扣除了大气输入的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu mol/L$ ； $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ，单位 $\mu mol/L$ ； $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ； $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ； $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ； $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ；

由于不可能所有硫化物氧化生成的 H_2SO_4 都会参与岩石风化反应，根据离子电荷平衡对 $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 进行校正，公式如下：

$$[SO_4^{2-}]_{oxi} \leq \frac{1}{2} \times (2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) + [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} - [HCO_3^-]_{riv}^*) \quad (52)$$

式中： $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu mol/L$ ； $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ，单位 $\mu mol/L$ ； $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ； $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ； $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ； $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ； $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ，单位 $\mu mol/L$ ； $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ，单位 $\mu mol/L$ ；

步骤6、利用不同流域实测 HCO_3^- 数据对模型进行校准和验证；

步骤6所述对模型进行校准和验证的方法包括：

将未被雨水、蒸发物或硅酸盐影响的剩余阳离子均归因于碳酸盐岩化学风化作用，为假设化学计量系统处于平衡状态，通过经典的硅酸盐和碳酸盐岩的风化反应机理，计算碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的理论 HCO_3^- ：

$$[HCO_3^-]_{\text{Theoretical}} = [HCO_3^-]_{\text{carb}} + [HCO_3^-]_{\text{sil}} \quad (53)$$

式中： $[HCO_3^-]_{\text{Theoretical}}$ 碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化理论上释放的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[HCO_3^-]_{\text{carb}}$ 和 $[HCO_3^-]_{\text{sil}}$ 分别为碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ；根据阳离子含量推导出碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化反应过程中生成的理论 HCO_3^- 量；硅酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 是碳酸与硅酸盐岩反应产生，计算过程如下：

$$[HCO_3^-]_{\text{sil}} = 2 \times [Ca^{2+}]_{\text{sil}} + 2 \times [Mg^{2+}]_{\text{sil}} + [Na^+]_{\text{sil}} + [K^+]_{\text{sil}} - 2 \times [SO_4^{2-}]_{\text{sil}}^{\text{oxi}} \quad (54)$$

式中： $[HCO_3^-]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[K^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Na^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{\text{sil}}^{\text{oxi}}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ；

碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 来源于碳酸与碳酸盐岩化学风化以及硫酸与碳酸盐岩化学风化两种情景，且硫酸与碳酸盐岩化学风化可能产生 HCO_3^- 也可以产生 CO_2 ，但是无论是产生 HCO_3^- 还是产生 CO_2 ，碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 计算公式均为：

$$[HCO_3^-]_{\text{carb}} = 2 \times [Ca^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [Mg^{2+}]_{\text{carb}} - 2 \times [SO_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} \quad (55)$$

式中： $[HCO_3^-]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ；

流域岩石风化过程产生的 HCO_3^- 总量为：

$$[HCO_3^-] = 2 \times [Ca^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [Mg^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [Ca^{2+}]_{\text{sil}} + 2 \times [Mg^{2+}]_{\text{sil}} + [Na^+]_{\text{sil}} + [K^+]_{\text{sil}} - 2 \times [SO_4^{2-}]_{\text{oxi}} \quad (56)$$

式中： $[HCO_3^-]$ 为河水中的 HCO_3^- ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Mg^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[K^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[Na^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ， $[SO_4^{2-}]_{\text{oxi}}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu\text{mol/L}$ ；

步骤7、根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化速率估算模型，并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化速率；

步骤7所述根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化速率估算模型，并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化速率的方法包括：

利用河水中硅酸盐、碳酸盐与蒸发盐岩溶解离子化学通量估算流域硅酸盐岩的化学风化速率，利用阳离子释放含量计算风化速率；

硫酸与碳酸共同作用下硅酸盐岩化学风化阳离子含量：

$$TDS_{\text{sil}} = [K^+]_{\text{sil}} \times 39 + [Na^+]_{\text{sil}} \times 23 + [Ca^{2+}]_{\text{sil}} \times 40 + [Mg^{2+}]_{\text{sil}} \times 24 \quad (57)$$

式中： TDS_{sil} 硅酸盐岩化学风化阳离子含量， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度；

通过消除 H_2SO_4 对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 的影响，计算仅由 H_2CO_3 风化硅酸盐岩产生的阳离子含量：

$$TDS_{sil}^{H_2CO_3} = ([K^+]_{sil} - 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 39 + ([Na^+]_{sil} - 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 23 + ([Ca^{2+}]_{sil} - \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 40 + ([Mg^{2+}]_{sil} - \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 24 \quad (58)$$

式中： $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量，单位 g/m^3 ， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度，单位 $\mu mol/L$ ， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ，单位 $\mu mol/L$ ， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ，单位 $\mu mol/L$ ， $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu mol/L$ ， $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ，单位 $\mu mol/L$ ， $\lambda_{sil}^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{K^+}$ 分别为硫酸参与 Na 类硅酸盐和 K 类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与 Ca 类硅酸盐和 Mg 类硅酸盐岩化学风化的比例系数，比例系数均为摩尔浓度比值；

硅酸盐仅被 H_2SO_4 溶蚀产生的 TDS 计算如下：

$$TDS_{sil}^{H_2SO_4} = TDS_{sil} - TDS_{sil}^{H_2CO_3} \quad (59)$$

式中： $TDS_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量，单位 g/m^3 ， TDS_{sil} 为硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量，单位 g/m^3 ， $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量， g/m^3 ；

硅酸盐岩的风化速率计算如下：

$$WR_{sil} = 10^{-3} \times TDS_{sil} \times Q/S \quad (60)$$

$$WR_{sil}^{H_2CO_3} = 10^{-3} \times TDS_{sil}^{H_2CO_3} \times Q/S \quad (61)$$

$$WR_{sil}^{H_2SO_4} = 10^{-3} \times TDS_{sil}^{H_2SO_4} \times Q/S \quad (62)$$

$$R = 10^6 \times Q/S \quad (63)$$

式中： $TDS_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量，单位 g/m^3 ， TDS_{sil} 为硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量，单位 g/m^3 ， $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量，单位 g/m^3 ； $WR_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩的速率，单位 $t \ km^{-2} \ yr^{-1}$ ， WR_{sil} 为硅酸盐岩化学风化速率，单位 $t \ km^{-2} \ yr^{-1}$ ， $WR_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩的速率，单位 $t \ km^{-2} \ yr^{-1}$ ，R 代表流域径流深，单位 mm ，Q 为流域年径流量，单位 $km^3 \ yr^{-1}$ ，S 为流域面积，单位 km^2 ；

步骤 8、根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量估算模型，并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量；

步骤9、硅酸盐岩化学风化CO₂消耗通量估算:根据各离子化学收支平衡方程建立岩石风化CO₂消耗通量估算模型,并计算硫酸去除前后各流域硅酸盐岩化学风化CO₂消耗通量;

硅酸盐岩化学风化过程中CO₂消耗通量估算方法为:

首先计算硅酸盐岩化学风化的CO₂潜在消耗通量,硅酸盐岩化学风化的潜在CO₂消耗量计算如下:

$$\begin{aligned} pF_{CO_2, sil} &= [HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3} \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \\ &= ([Na^+]_{sil} + [K^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil})) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (64)$$

式中: $pF_{CO_2, sil}$ 为硅酸盐岩化学风化的潜在CO₂消耗量,单位t km⁻²yr⁻¹, M_{CO_2} 为CO₂摩尔质量,单位g/mol, $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Ca²⁺浓度,单位μmol/L, $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Mg²⁺浓度,单位μmol/L, $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的K⁺,单位μmol/L, $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的Na⁺,单位μmol/L, R代表流域径流深,单位mm;

为了准确估算硅酸盐在H₂CO₃风化作用下所产生的HCO₃⁻,应扣除H₂SO₄溶解硅酸盐所产生阳离子含量;

根据硅酸盐岩与硫酸的化学反应方程式中Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺与SO₄²⁻的摩尔浓度比,得出硅酸盐岩化学风化的净CO₂消耗量计算如下:

$$\begin{aligned} nF_{CO_2, sil} &= [HCO_3^-]_{sil} \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \\ &= ([Na^+]_{sil} + [K^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) - 2 \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (65)$$

式中: $nF_{CO_2, sil}$ 为硅酸盐岩化学风化CO₂净消耗量,单位t km⁻²yr⁻¹, M_{CO_2} 为CO₂摩尔质量,单位g/mol, $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Ca²⁺浓度,单位μmol/L, $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Mg²⁺浓度,单位μmol/L, $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的K⁺,单位μmol/L, $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的Na⁺,单位μmol/L, $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的SO₄²⁻,单位μmol/L, R代表流域径流深,单位mm;

H₂SO₄溶蚀硅酸盐岩化学风化导致的CO₂消耗高估量为:

$$F_{CO_2, H_2SO_4} = pF_{CO_2, sil} - nF_{CO_2, sil} \quad (66)$$

式中: $pF_{CO_2, sil}$ 表示硅酸盐岩化学风化潜在CO₂消耗通量,单位t km⁻²yr⁻¹; $nF_{CO_2, sil}$ 硅酸盐岩化学风化CO₂净消耗通量,单位t km⁻²yr⁻¹; F_{CO_2, H_2SO_4} 表示硅酸盐岩化学风化过程中由于H₂SO₄作用而高估的CO₂消耗通量,单位t km⁻²yr⁻¹, M_{CO_2} 是CO₂摩尔质量,单位g/mol;

硅酸盐岩化学风化CO₂消耗总量计算如下:

$$WT_{CO_2} = f(pF_{CO_2, sil}, nF_{CO_2, sil}, F_{CO_2, H_2SO_4}) \times S \quad (67)$$

式中: WT_{CO_2} 是硅酸盐岩化学风化的CO₂消耗总量,单位Pg yr⁻¹; $pF_{CO_2, sil}$ 表示硅酸盐岩化学风化潜在CO₂消耗通量,单位t km⁻²yr⁻¹; $nF_{CO_2, sil}$ 硅酸盐岩化学风化CO₂净消耗通量,单位t km⁻²yr⁻¹; F_{CO_2, H_2SO_4} 表示硅酸盐岩化学风化过程中由于H₂SO₄作用而高估的CO₂消耗通量,单位t

$\text{km}^{-2}\text{yr}^{-1}$, S表示流域面积,单位 km^2 ;

步骤10、根据硫酸移除前后硅酸盐岩风化速率及 CO_2 消耗评估硫酸产生的影响。

2.根据权利要求1所述的一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在于:硫酸对硅酸盐岩化学风化速率及 CO_2 消耗的影响计算公式如下:

$$C_{WR_{sil}^{H_2SO_4}} = \frac{WR_{sil} - WR_{sil}^{H_2CO_3}}{WR_{sil}} \times 100\% \quad (68)$$

$$C_{CO_2_{sil}^{H_2SO_4}} = \frac{pF_{CO_2_{sil}} - nF_{CO_2_{sil}}}{pF_{CO_2_{sil}}} \times 100\% \quad (69)$$

式中: $C_{WR_{sil}^{H_2SO_4}}$ 为 H_2SO_4 对硅酸盐岩化学风化速率的贡献比例,单位%; $C_{CO_2_{sil}^{H_2SO_4}}$ 为 H_2SO_4 对硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量高估的比例,单位%, $pF_{CO_2_{sil}}$ 表示硅酸盐岩化学风化潜在 CO_2 消耗通量,单位 $\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$; $nF_{CO_2_{sil}}$ 硅酸盐岩化学风化 CO_2 净消耗通量,单位 $\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$; WR_{sil} 为硅酸盐岩化学风化速率,单位 $\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$, $WR_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩的速率,单位 $\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 。

外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法

技术领域

[0001] 本发明属于地球化学与岩溶碳汇监测领域,尤其涉及一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法。

背景技术

[0002] 硅酸盐岩化学风化碳汇是重要的陆地岩石化学风化碳汇,硅酸盐岩以化学风化的形式积极参与了全球碳循环,加快了碳循环周转速率和进程。在全球陆地表面共分布了面积达5790万 km^2 的硅酸盐岩,占全球陆地面积的38.5%。硅酸盐岩可通过缓慢的化学风化消耗大气/土壤 CO_2 ,从而形成稳定的地质碳汇。目前用来估算硅酸盐岩化学风化碳汇的方法相对较少,主要有一维动态垂直反应模型、West模型和正演模型。一维动态垂直反应模型是运用反应运输的概念模型而建立的用于分析硅酸盐岩化学风化物总量,该模型重点考虑了进入风化层的物质量,硅酸盐岩在风化层的停滞时间及其化学风化的速率大小。West模型是基于稳态剥蚀和反应动力学原理,建立了耦合水文动力学常量、物理侵蚀通量、气候(温度)及水文条件(径流)的硅酸盐岩阳离子化学风化碳汇评估模型,该模型可以预测大尺度区域像元尺度上硅酸盐岩化学风化阳离子通量的变化,但是计算过程较为复杂,参数极多,由于各个参数的取值范围较大,难以考虑实际情况进行合适取值,因而具有一定的经验性。此外,有研究从区分碳酸盐岩和硅酸盐岩的大气 CO_2 消耗量的角度提出并采用了“过钙(镁)法”和“平衡碱度”的方法计算硅酸盐岩化学风化大气 CO_2 消耗量,即根据硅酸盐岩化学风化的过钙量来区分硅酸盐岩和非硅酸盐岩的大气 CO_2 的消耗量。而该方法主要适用于硅酸盐岩作为风化源的地区。然而,即使是在硅酸盐岩主控的流域,少量的碳酸盐岩化学风化可能也会主控流域中的水化学组分。而传统的正演模型虽是根据化学方程式逐步推导计算,然而,该模型中硅酸盐岩化学风化速率及碳汇量结果均是基于硅酸盐岩化学风化产生的阳离子含量与其产生的 HCO_3^- 当量比间接计算而得。其主要局限在于该模型在剥离硅酸盐岩化学风化产生的阳离子含量时并没有排除蒸发盐岩溶蚀阳离子释放的影响,也没有考虑外源酸对硅酸盐岩化学风化过程中增加的阳离子含量的影响。此外,模型中参与计算的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也没有排除碳酸盐岩化学风化释放的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 影响,其结果可能具有一定的不确定性。

[0003] 因此,亟需建立一种定量评估外源酸对硅酸盐岩化学风化速率与地质碳汇影响的新方法,为地球化学过程中外源酸影响下硅酸盐岩化学风化碳汇精确评估提供了新的技术支撑和理论参考。

发明内容:

[0004] 本发明要解决的技术问题是:提供一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,以解决现有技术和模型难以实现硅酸盐岩化学风化碳汇评估及外源酸对其风化过程中 CO_2 消耗影响的技术缺陷。

[0005] 本发明技术方案:

[0006] 一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,它包括:

[0007] 步骤1、大气校正：利用降雨、径流及降雨中离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^-)与 Cl^- 的比值关系对流域离子进行海盐校正，扣除大气输入的影响；

[0008] 步骤2、判别人类活动对离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 输入的影响；

[0009] 步骤3、根据碳酸盐岩、硅酸盐岩分别与碳酸和硫酸的化学反应方程式以及河流水化学成分诊断输入岩石种类，基于 Cl^- 与 Na^+ 平衡方程与硅酸盐岩、蒸发盐岩和碳酸盐岩化学风化离子组分分别剥离三种岩性风化产生 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ；

[0010] 步骤4、根据流域河水中水化学组分及来源建立各离子化学收支平衡方程模型；

[0011] 步骤5、量化硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额：通过流域水化学阳离子当量比例分布范围诊断硫酸是否参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化反应，并基于不同岩性及岩石种类的离子组成比例量化硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额及引起的离子释放量；

[0012] 步骤6、利用不同流域实测 HCO_3^- 数据对模型进行校准和验证；

[0013] 步骤7、根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化速率估算模型，并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化速率；

[0014] 步骤8、根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量估算模型，并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量；

[0015] 步骤9、硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量估算：根据各离子化学收支平衡方程建立岩石风化 CO_2 消耗通量估算模型，并计算硫酸去除前后各流域硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量；

[0016] 步骤10、根据硫酸移除前后硅酸盐岩风化速率及 CO_2 消耗评估硫酸产生的影响。

[0017] 步骤1所述大气校正的方法为：利用降雨和径流及 Cl^- 与标准海水中离子浓度的摩尔比值对流域离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 进行海盐校正，以扣除大气输入对各种离子的影响，其中， $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.859$ ， $\text{K}^+/\text{Cl}^- = 0.0187$ ， $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0189$ ， $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0967$ ， $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^- = 0.0038$ ；大气校正计算公式如下：

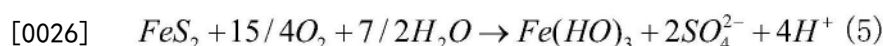
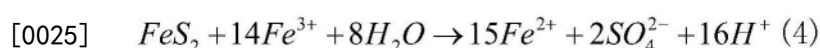
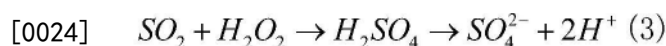
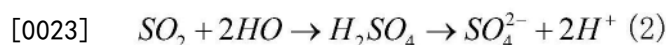
$$[0018] \quad X_{\text{atm}} = (X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}} \times \text{Cl}^-_{\text{ave}} \times P/R \quad (1)$$

[0019] 式中， X_{atm} 为雨水修正浓度， X ($X = \text{Na}^+$ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^-)； $(X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}}$ 为雨水中待校正离子 X 与 Cl^- 的摩尔比值， Cl^-_{ave} 为河水中来源于雨水的 Cl^- 浓度($\mu\text{mol/L}$)，而 P 和 R 分别代表降水(mm)和径流(mm)。

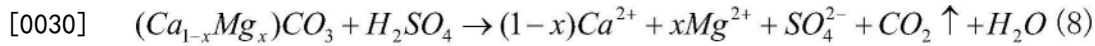
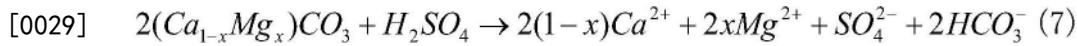
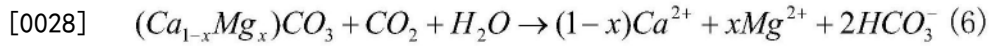
[0020] 岩性输入确定与剥离的方法包括：

[0021] 由于各个流域中缺测 NO_3^- ，在忽略硝酸而考虑硫化物氧化形成的硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的情景下，有以下化学风化和溶蚀过程：

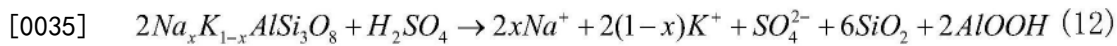
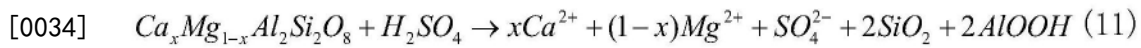
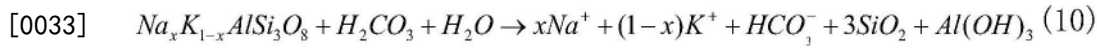
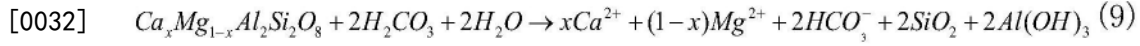
[0022] (1) 黄铁矿及 SO_2 沉降硫化物的氧化：



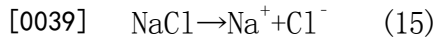
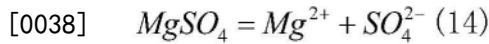
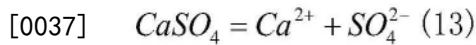
[0027] (2) 碳酸盐岩化学风化过程($0 \leq x \leq 1$)：



[0031] (3) 硅酸盐岩化学风化 ($0 \leq x \leq 1$):



[0036] (4) 蒸发盐岩溶解:



[0040] 硫化物氧化:黄铁矿的氧化涉及到15个电子的转移,这些电子被7.5个氧原子吸收,从 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,从 S^{-1} 氧化为 S^{+6} ;如果沉积物中所有黄铁矿结合的硫被氧化成 H_2SO_4 ,则 H_2SO_4 与碳酸盐岩和硅酸盐岩按其在平均沉积物中的丰度比例发生反应,并向水中释放 SO_4^{2-} 和阳离子,同时碳酸盐岩被溶蚀生成 HCO_3^- 或 CO_2 ;这个过程中,硫酸由硫化物矿物和从大气中沉降的硫化物氧化而成,而 HCO_3^- 是由碳酸盐岩自身溶解而产生,并且没有大气或土壤 CO_2 不消耗;

[0041] 碳酸盐岩化学风化输入:碳酸盐岩化学风化过程会消耗大气或土壤中的 CO_2 ,同时也会和硫化物氧化产生的硫酸发生反应,输入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- ;如果是碳酸盐与 CO_2 和水发生风化反应,其 HCO_3^- 只有一半来自大气或土壤 CO_2 ,一半来自碳酸盐岩本身溶蚀;若有硫酸的参与,离子组分将增加;这个风化过程中,河水中的 $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]$ 与 $[HCO_3^-+SO_4^{2-}]$ 达到平衡;

[0042] 硅酸盐岩化学风化输入:硅酸盐岩与 CO_2 溶解产生的碳酸和硫化物氧化产生的硫酸发生化学反应;硅酸盐岩化学风化输入 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- ;硅酸盐岩化学风化过程中所有 HCO_3^- 均来自大气或土壤中的 CO_2 ;扣除大气校正后河水中所有的 K^+ 均来自硅酸盐岩化学风化,大气校正后河水中的 Na^+ 全部由硅酸盐岩化学风化和蒸发盐岩溶解产生;硅酸盐类矿物端元值($Ca^{2+}/Na^+=0.2 \pm 0.5$, $Mg^{2+}/K^+=0.5 \pm 0.25$)分离硅酸盐岩风化产生的阳离子含量;

[0043] 蒸发盐岩风化输入:蒸发盐岩矿物包括石盐和硫酸盐类(石膏、硬石膏),溶解过程中产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} ;河水中 SO_4^{2-} 来自蒸发盐岩溶解(石膏/硬石膏和 $MgSO_4$)和黄铁矿氧化,在反应过程中 SO_4^{2-} 并不损失;蒸发盐岩矿物溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相互平衡,而 Cl^- 与 Na^+ 平衡;蒸发盐岩溶解组分中的离子浓度比分别为 $Ca^{2+}/Na^+=0.17$, $Mg^{2+}/Na^+=0.02$, $[SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]=1$;硫酸盐溶解产生 SO_4^{2-} 对碳酸盐岩和硅酸盐岩没有溶解作用。

[0044] 10. 根据权利要求1所述的一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在于:离子化学收支平衡方程模型构建方法包括:

[0045] 河水中任何溶解元素X的平衡公式写成如下等式：

$$[0046] \quad [X]_{riv} = [X]_{atm} + [X]_{carb} + [X]_{sil} + [X]_{eva} + [X]_{ant} \quad (16)$$

[0047] 其中“riv”表示河水；“atm”表示大气输入；“ant”表示人为输入；“carb”、“sil”和“eva”分别表示碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化及蒸发盐岩溶解的输入；

[0048] 设：(1) 忽略 NO_3^- 的影响；

[0049] (2) 碳酸盐溶解不生成 Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ ，蒸发盐岩溶解不产生 K^+ ；

[0050] (3) SO_4^{2-} 主要来源于大气输入、蒸发盐岩风化和硫化物氧化，硫化物氧化形成的硫酸参与了岩石风化反应；

[0051] (4) 蒸发盐岩溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平衡， Cl^- 与 Na^+ 平衡；

[0052] (5) 忽略人为输入对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 离子的贡献，且不考虑人为输入的 Cl^- 与 Na^+ ；

[0053] 根据各离子来源及以上假设，构建出各离子化学收支平衡方程模型：

$$[0054] \quad [Cl^-]_{eva} = [Na^+]_{eva} \quad (17)$$

$$[0055] \quad [Cl^-]_{riv} = [Cl^-]_{atm} + [Cl^-]_{eva} \quad (18)$$

$$[0056] \quad [Na^+]_{riv} = [Na^+]_{atm} + [Na^+]_{sil} + [Na^+]_{eva} \quad (19)$$

$$[0057] \quad [SO_4^{2-}]_{riv} = [SO_4^{2-}]_{atm} + [SO_4^{2-}]_{eva} + [SO_4^{2-}]_{ant} + [SO_4^{2-}]_{sul} \quad (20)$$

$$= [SO_4^{2-}]_{atm} + [SO_4^{2-}]_{eva} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{H_2SO_4} + [SO_4^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4}$$

$$[0058] \quad [HCO_3^-]_{riv} = [HCO_3^-]_{atm} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} + [HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3} \quad (21)$$

$$[0059] \quad [K^+]_{riv} = [K^+]_{atm} + [K^+]_{sil} \quad (22)$$

$$[0060] \quad [Ca^{2+}]_{riv} = [Ca^{2+}]_{atm} + [Ca^{2+}]_{carb} + [Ca^{2+}]_{sil} + [Ca^{2+}]_{eva} \quad (23)$$

$$[0061] \quad [Mg^{2+}]_{riv} = [Mg^{2+}]_{atm} + [Mg^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{eva} \quad (24)$$

$$[0062] \quad [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} \quad (25)$$

$$[0063] \quad [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{eva} \quad (26)$$

[0064] 式中： $[Cl^-]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 Cl^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Cl^-]_{atm}$ 为大气输入的 Cl^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Cl^-]_{riv}$ 为河水中的 Cl^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{atm}$ 为大气输入的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{riv}$ 为河水中的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{atm}$ 为大气输入的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{riv}$ 为河水中的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{ant}$ 为人类活动输入的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{sul}$ 为硫化物氧化输入的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{sil}^{H_2SO_4}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)； $[HCO_3^-]_{riv}$ 为河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{atm}$ 为大气输入的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{riv}$ 为河水中的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{atm}$ 为大气输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{riv}$ 为河水中的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{atm}$ 为大气输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

L), $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为来自碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+}]_{eva}$ 为来自蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{riv}$ 为河水中的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{atm}$ 为大气输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{eva}$ 为来自蒸发盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]_{riv}^*$ 为河水中扣除大气输入后的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]_{eva}$ 为蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

[0065] 所述的量化硫酸参与不同岩石化学风化份额计算公式为:

[0066] 硫酸参与不同岩石化学风化份额的计算公式如下:

$$[0067] \quad TZ_{carb}^+ = 2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (27)$$

$$[0068] \quad TZ_{sil}^+ = [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (28)$$

$$[0069] \quad \gamma_{sil} = TZ_{sil}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (29)$$

$$[0070] \quad \gamma_{carb} = TZ_{carb}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (30)$$

$$[0071] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} = [SO_4^{2-}]_{riv}^* - [SO_4^{2-}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (31)$$

$$[0072] \quad [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = \gamma_{carb} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (32)$$

$$[0073] \quad [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} = \gamma_{sil} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (33)$$

$$[0074] \quad \lambda_{sil}^{K^+Na^+} = ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (34)$$

$$[0075] \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} = ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (35)$$

$$[0076] \quad \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{K^+} = [K^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (36)$$

$$[0077] \quad \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (37)$$

$$[0078] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (38)$$

$$[0079] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (39)$$

$$[0080] \quad \lambda_{sil}^{K^+} = [K^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{K^+} \times \lambda_{sil}^{K^+Na^+} \quad (40)$$

$$[0081] \quad \lambda_{sil}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{Na^+} \times \lambda_{sil}^{K^+Na^+} \quad (41)$$

$$[0082] \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} \quad (42)$$

$$[0083] \quad \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} \quad (43)$$

$$[0084] \quad \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (44)$$

$$[0085] \quad \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (45)$$

$$[0086] \quad [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (46)$$

$$[0087] \quad [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (47)$$

$$[0088] \quad [Ca^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (48)$$

$$[0089] \quad [Mg^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (49)$$

$$[0090] \quad [K^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (50)$$

$$[0091] \quad [Na^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (51)$$

[0092] 式中： TZ_{carb}^+ 和 TZ_{sil}^+ 分别为碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化产生的阳离子电荷当量($\mu eq/L$)； γ_{carb} 和 γ_{sil} 分别为硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的比例系数， λ 为硫酸参与不同类别硅酸盐和碳酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩和白云岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{K^+ + Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Na-K类硅酸盐和Ca-Mg类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil-(K^+ + Na^+) }^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil-(K^+ + Na^+) }^{K^+}$ 分别为硫酸参与Na类硅酸盐和K类硅酸盐岩化学风化占Na-K类硅酸盐岩的比例系数； $\lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+}) }^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+}) }^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Ca类硅酸盐和Mg类硅酸盐岩化学风化占Ca-Mg类硅酸盐岩的比例系数； $\lambda_{sil}^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{K^+}$ 分别为硫酸参与Na类硅酸盐和K类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Ca类硅酸盐和Mg类硅酸盐岩化学风化的比例系数，比例系数均为摩尔浓度比值； $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 和 $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 分别为参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$)； $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$)； $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu mol/L$)， $[SO_4^{2-}]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$)， $[SO_4^{2-}]_{riv}^*$ 为河水中扣除了大气输入的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu mol/L$)， $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)；

[0093] 由于不可能所有硫化物氧化生成的 H_2SO_4 都会参与岩石风化反应，根据离子电荷平衡对 $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 进行校正，公式如下：

$$[0094] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} \leq \frac{1}{2} \times (2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) + [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} - [HCO_3^-]_{riv}^*) \quad (52)$$

[0095] 式中： $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$)， $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu mol/L$)， $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu mol/L$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu mol/L$)。

[0096] 步骤6所述对模型进行校准和验证的方法包括：

[0097] 将未被雨水、蒸发物或硅酸盐影响的剩余阳离子均归因于碳酸盐岩化学风化作用,为假设化学计量系统处于平衡状态,通过经典的硅酸盐和碳酸盐岩的风化反应机理,计算碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的理论 HCO_3^- :

$$[0098] \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{Theoretical}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} \quad (53)$$

[0099] 式中: $[\text{HCO}_3^-]_{\text{Theoretical}}$ 碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化理论上释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 和 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 分别为碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$);

[0100] 根据阳离子含量推导出碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化反应过程中生成的理论 HCO_3^- 量;

[0101] 硅酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 是碳酸与硅酸盐岩反应产生,计算过程如下:

$$[0102] \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} = 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} + [\text{Na}^+]_{\text{sil}} + [\text{K}^+]_{\text{sil}} - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sil}}^{\text{oxi}} \quad (54)$$

[0103] 式中: $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{K}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Na}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sil}}^{\text{oxi}}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$);

[0104] 碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 来源于碳酸与碳酸盐岩化学风化以及硫酸与碳酸盐岩化学风化两种情景,且硫酸与碳酸盐岩化学风化可能产生 HCO_3^- 也可以产生 CO_2 ,但是无论是产生 HCO_3^- 还是产生 CO_2 ,碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 计算公式均为:

$$[0105] \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} = 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} \quad (55)$$

[0106] 式中: $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$);

[0107] 流域岩石风化过程产生的 HCO_3^- 总量为:

$$[0108] \quad [\text{HCO}_3^-] = 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} + [\text{Na}^+]_{\text{sil}} + [\text{K}^+]_{\text{sil}} - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{oxi}} \quad (56)$$

[0109] 式中: $[\text{HCO}_3^-]$ 为河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{K}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Na}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{oxi}}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。

[0110] 步骤7所述根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化速率估算模型,并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化速率的方法包括:

[0111] 利用河水中硅酸盐、碳酸盐与蒸发盐岩溶解离子化学通量估算流域硅酸盐岩的化学风化速率,利用阳离子释放含量计算风化速率;

[0112] 硫酸与碳酸共同作用下硅酸盐岩化学风化阳离子含量:

$$[0113] \quad \text{TDS}_{\text{sil}} = [\text{K}^+]_{\text{sil}} \times 39 + [\text{Na}^+]_{\text{sil}} \times 23 + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} \times 40 + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} \times 24 \quad (57)$$

[0114] 式中： TDS_{sil} 硅酸盐岩化学风化阳离子含量， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度；

[0115] 通过消除 H_2SO_4 对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 的影响，计算仅由 H_2CO_3 风化硅酸盐岩产生的阳离子含量：

$$[0116] \quad TDS_{sil}^{H_2CO_3} = ([K^+]_{sil} - 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 39 + ([Na^+]_{sil} - 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 23 + ([Ca^{2+}]_{sil} - \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 40 + ([Mg^{2+}]_{sil} - \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 24 \quad (58)$$

[0117] 式中： $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu mol/L$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu mol/L$)， $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$)， $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$)， $\lambda_{sil}^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{K^+}$ 分别为硫酸参与Na类硅酸盐和K类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Ca类硅酸盐和Mg类硅酸盐岩化学风化的比例系数，比例系数均为摩尔浓度比值；

[0118] 硅酸盐仅被 H_2SO_4 溶蚀产生的TDS计算如下：

$$[0119] \quad TDS_{sil}^{H_2SO_4} = TDS_{sil} - TDS_{sil}^{H_2CO_3} \quad (59)$$

[0120] 式中： $TDS_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3)， TDS_{sil} 为硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量 (g/m^3)， $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3)；

[0121] 硅酸盐岩的风化速率计算如下：

$$[0122] \quad WR_{sil} = 10^{-3} \times TDS_{sil} \times Q/S \quad (60)$$

$$[0123] \quad WR_{sil}^{H_2CO_3} = 10^{-3} \times TDS_{sil}^{H_2CO_3} \times Q/S \quad (61)$$

$$[0124] \quad WR_{sil}^{H_2SO_4} = 10^{-3} \times TDS_{sil}^{H_2SO_4} \times Q/S \quad (62)$$

$$[0125] \quad R = 10^6 \times Q/S \quad (63)$$

[0126] 式中： $TDS_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3)， TDS_{sil} 为硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量 (g/m^3)， $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3)； $WR_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩的速率 ($t \ km^{-2}yr^{-1}$)， WR_{sil} 为硅酸盐岩化学风化速率 ($t \ km^{-2}yr^{-1}$)， $WR_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩的速率 ($t \ km^{-2}yr^{-1}$)，R代表流域径流深 (mm)，Q为流域年径流量 ($km^3 \ yr^{-1}$)，S为流域面积 (km^2)；

[0127] 硅酸盐岩化学风化过程中 CO_2 消耗通量估算方法为：

[0128] 首先计算硅酸盐岩化学风化的 CO_2 潜在消耗通量，硅酸盐岩化学风化的潜在 CO_2 消耗量计算如下：

$$[0129] \quad pF_{CO_2,sil} = [HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3} \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} = ([Na^+]_{sil} + [K^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil})) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \quad (64)$$

[0130] 式中： $pF_{CO_2\ sil}$ 为硅酸盐岩化学风化的潜在 CO_2 消耗量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)， M_{CO_2} 为 CO_2 摩尔质量(g/mol)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度($\mu mol/L$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ 浓度($\mu mol/L$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ 浓度($\mu mol/L$)， R 代表流域径流深(mm)；

[0131] 为了准确估算硅酸盐在 H_2CO_3 风化作用下所产生的 HCO_3^- ，应扣除 H_2SO_4 溶解硅酸盐所产生阳离子含量；

[0132] 根据硅酸盐岩与硫酸的化学反应方程式中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 与 SO_4^{2-} 的摩尔浓度比，得出硅酸盐岩化学风化的净 CO_2 消耗量计算如下：

$$[0133] \quad nF_{CO_2\ sil} = [HCO_3^-]_{sil} \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \\ = ([Na^+]_{sil} + [K^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) - 2 \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \quad (65)$$

[0134] 式中： $nF_{CO_2\ sil}$ 为硅酸盐岩化学风化 CO_2 净消耗量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)， M_{CO_2} 为 CO_2 摩尔质量(g/mol)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度($\mu mol/L$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度($\mu mol/L$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ 浓度($\mu mol/L$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ 浓度($\mu mol/L$)， $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} 浓度($\mu mol/L$)， R 代表流域径流深(mm)；

[0135] H_2SO_4 溶蚀硅酸盐岩化学风化导致的 CO_2 消耗高估量为：

$$[0136] \quad F_{CO_2\ H_2SO_4} = pF_{CO_2\ sil} - nF_{CO_2\ sil} \quad (66)$$

[0137] 式中： $pF_{CO_2\ sil}$ 表示硅酸盐岩化学风化潜在 CO_2 消耗通量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)； $nF_{CO_2\ sil}$ 硅酸盐岩化学风化 CO_2 净消耗通量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)； $F_{CO_2\ H_2SO_4}$ 表示硅酸盐岩化学风化过程中由于 H_2SO_4 作用而高估的 CO_2 消耗通量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)， M_{CO_2} 是 CO_2 摩尔质量(g/mol)；

[0138] 硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗总量计算如下：

$$[0139] \quad WT_{CO_2} = f(pF_{CO_2\ sil}, nF_{CO_2\ sil}, F_{CO_2\ H_2SO_4}) \times S \quad (67)$$

[0140] 式中： WT_{CO_2} 是硅酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗总量($Pg\ yr^{-1}$)； $pF_{CO_2\ sil}$ 表示硅酸盐岩化学风化潜在 CO_2 消耗通量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)； $nF_{CO_2\ sil}$ 硅酸盐岩化学风化 CO_2 净消耗通量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)； $F_{CO_2\ H_2SO_4}$ 表示硅酸盐岩化学风化过程中由于 H_2SO_4 作用而高估的 CO_2 消耗通量($t\ km^{-2}\ yr^{-1}$)， S 表示流域面积(km^2)。

[0141] 硫酸对硅酸盐岩化学风化速率及 CO_2 消耗的影响计算公式如下：

$$[0142] \quad C_{WR_{sil}^{H_2SO_4}} = \frac{WR_{sil} - WR_{sil}^{H_2CO_3}}{WR_{sil}} \times 100\% \quad (68)$$

$$[0143] \quad C_{CO_2\ H_2SO_4} = \frac{pF_{CO_2\ sil} - nF_{CO_2\ sil}}{pF_{CO_2\ sil}} \times 100\% \quad (69)$$

[0144] 式中： $C_{WR_{sil}^{H_2SO_4}}$ 为 H_2SO_4 对硅酸盐岩化学风化速率的贡献比例(%)； $C_{CO_2\ H_2SO_4}$ 为 H_2SO_4 对

硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量高估的比例(%), $pF_{\text{CO}_2, \text{sil}}$ 表示硅酸盐岩化学风化潜在 CO_2 消耗通量($\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$); $nF_{\text{CO}_2, \text{sil}}$ 硅酸盐岩化学风化 CO_2 净消耗通量($\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$); WR_{sil} 为硅酸盐岩化学风化速率($\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$), $WR_{\text{sil}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩的速率($\text{t km}^{-2}\text{yr}^{-1}$)。

[0145] 本发明的有益效果:

[0146] 本发明为有效评估全球主要河流流域碳酸盐岩化学风化碳汇,本发明通过逐步剥离硫化物氧化形成的硫酸及外源岩参与的影响,并基于流域阳离子浓度反演 HCO_3^- 修正了描述碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化反应的正演方法。该方法基于一系列由河流浓度与化学风化产物和大气输入有关的质量收支方程组,组合成的一套正演混合溶蚀模型以估算硅酸盐岩化学风化 CO_2 实际消耗通量,并量化硫化物氧化形成的硫酸对硅酸盐岩化学风化及其 CO_2 消耗的影响。与传统方法相同的是本发明仍然需要通过观测流域出口处河水中溶质(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^-)浓度,并结合对应流域面积和径流量进行计算,从而获取流域内硅酸盐岩在不同酸作用的风化速率及其吸收的 CO_2 量。

[0147] 本发明在考虑硅酸盐岩化学风化过程时不但考虑并剥离了碳酸盐岩化学风化产生的阳离子干扰,分离了硫酸参与硅酸盐岩化学风化的贡献,而且还剥离了蒸发盐岩溶蚀的影响。

[0148] 本发明利用水化学监测数据建立了一种定量评估外源酸对硅酸盐岩化学风化速率与地质碳汇影响的新方法,为地球化学过程中外源酸影响下硅酸盐岩化学风化碳汇精确评估提供了新的技术支撑和理论参考。

[0149] 解决了现有技术和模型难以实现硅酸盐岩化学风化碳汇评估及外源酸对其风化过程中 CO_2 消耗影响的技术缺陷。

具体实施方式:

[0150] 一种外源酸对硅酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,它包括:

[0151] 步骤1、大气校正:利用降雨、径流及降雨中离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^-)与 Cl^- 的比值关系对流域主要离子进行海盐校正,扣除大气输入的影响。

[0152] 步骤1中,所涉及的大气校正原理为利用降雨和径流及 Cl^- 与标准海水中离子浓度的摩尔比值对流域主要离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^-)进行海盐校正,以扣除大气输入对各种离子的影响。其中, $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.859$, $\text{K}^+/\text{Cl}^- = 0.0187$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0189$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0967$, $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^- = 0.0038$ 。本发明认为大气降雨中的 SO_4^{2-} 是由 SO_2 溶于雨水进而形成的,而大气中的酸沉降最终也会在陆地水系统中形成硫酸参与岩石风化过程。因此,对于 SO_4^{2-} ,本发明并没有进行大气校正而扣除,并且认为通过雨水或酸沉降输入的 SO_4^{2-} 参与了岩石风化过程。取大气输入河水中 Cl^- 浓度平均值为 $27\mu\text{mol/L}$,低于 $27\mu\text{mol/L}$ 的均为大气输入,高于的部分为蒸发盐岩溶蚀输入。大气校正计算公式如下:

$$[0153] \quad X_{\text{atm}} = (X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}} \times \text{Cl}^-_{\text{ave}} \times P/R \quad (1)$$

[0154] 式中, X_{atm} 为雨水修正浓度, X ($X = \text{Na}^+$ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^-); $(X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}}$ 为雨水中待校正离子 X 与 Cl^- 的摩尔比值, Cl^-_{ave} 为河水中来源于雨水的 Cl^- 浓度($\mu\text{mol/L}$),而 P 和 R 分别代表降水(mm)和径流(mm)。

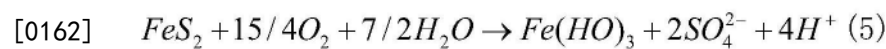
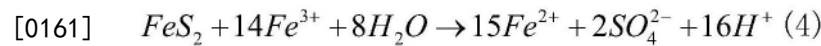
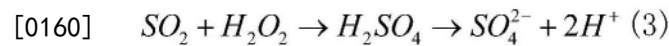
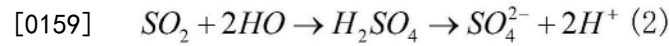
[0155] 步骤2、人类输入校正:判别人类活动对主要离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、

NO_3^- 、 Cl^-)输入的影响。

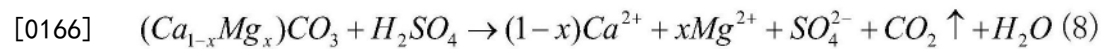
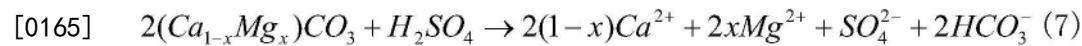
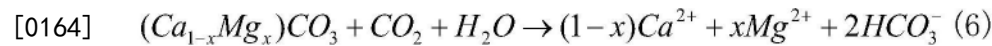
[0156] 步骤3、岩性输入确定与剥离:根据碳酸盐岩、硅酸盐岩分别与碳酸和硫酸的化学方程式以及河流水化学成分诊断输入岩石种类,基于 Cl^- 与 Na^+ 平衡方程与硅酸盐岩、蒸发盐岩和碳酸盐岩化学风化离子组分分别剥离三种岩性风化产生 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。

[0157] 步骤3中,所述的岩性输入诊断与剥离计算原理为:由于各个流域中缺测 NO_3^- ,在忽略硝酸而主要考虑硫化物氧化形成的硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的情景下,主要有以下化学风化和溶蚀过程。

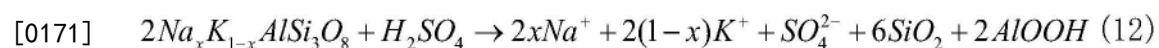
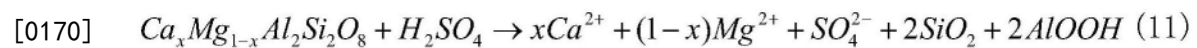
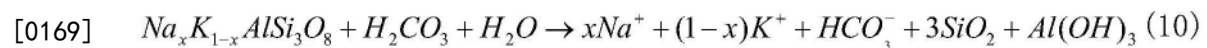
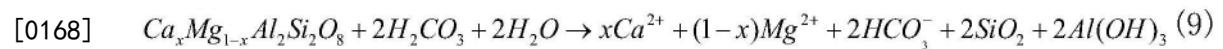
[0158] (1)黄铁矿及 SO_2 等沉降硫化物的氧化:



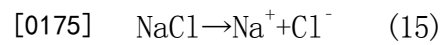
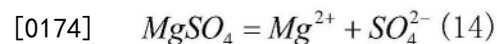
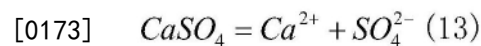
[0163] (2)碳酸盐岩化学风化过程($0 \leq x \leq 1$):



[0167] (3)硅酸盐岩化学风化($0 \leq x \leq 1$):



[0172] (4)蒸发盐岩溶解:



[0176] 硫化物氧化:黄铁矿的氧化涉及到15个电子的转移,这些电子被7.5个氧原子吸收,从 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,从 S^{-2} 氧化为 S^0 。如果沉积物中所有黄铁矿结合的硫被氧化成 H_2SO_4 ,则 H_2SO_4 与碳酸盐岩和硅酸盐岩按其在平均沉积物中的丰度比例发生反应,并向水中释放 SO_4^{2-} 和阳离子,同时碳酸盐岩被溶蚀生成 HCO_3^- 或 CO_2 。这个过程中,硫酸主要由硫化物矿物和从大气中沉降的硫化物氧化而成,而 HCO_3^- 是由碳酸盐岩自身溶解而产生,并且没有大气或土壤 CO_2 不消耗。

[0177] 碳酸盐岩化学风化输入:碳酸盐岩化学风化过程会消耗大气或土壤中的 CO_2 ,同时也会和硫化物氧化产生的硫酸发生反应,主要输入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 。如果是碳酸盐与 CO_2 和水发生风化反应,其 HCO_3^- 只有一半来自大气或土壤 CO_2 ,一半来自碳酸盐岩本身溶蚀。若有硫酸的参与,离子组分将大幅度增加。这个风化过程中,河水中的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^- +$

SO_4^{2-}]可以达到很好的平衡。

[0178] 硅酸盐岩化学风化输入:与碳酸盐岩化学风化相比,无论是风化量还是风化速率,硅酸盐岩的风化均要小很多。硅酸盐岩常与 CO_2 等溶解产生的碳酸和硫化物氧化产生的硫酸发生化学反应。硅酸盐岩化学风化主要输入 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 。硅酸盐岩化学风化过程中所有 HCO_3^- 均来自大气或土壤中的 CO_2 。本发明认为扣除大气校正后河水中所有的 K^+ 均来自硅酸盐岩化学风化,大气校正后河水中的 Na^+ 全部由硅酸盐岩化学风化和蒸发盐岩溶解产生。本发明参照Galy and France-Lanord (1999)提出的硅酸盐类矿物端元值($Ca^{2+}/Na^+=0.2\pm 0.5$, $Mg^{2+}/K^+=0.5\pm 0.25$)分离硅酸盐岩风化产生的阳离子含量。

[0179] 蒸发盐岩风化输入:蒸发盐岩矿物主要包括石盐和硫酸盐类(石膏、硬石膏),溶解过程中主要产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 。河水中 SO_4^{2-} 的主要来自蒸发盐岩溶解(石膏/硬石膏和 $MgSO_4$)和黄铁矿氧化,在反应过程中 SO_4^{2-} 并不损失。蒸发盐岩矿物溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相互平衡,而 Cl^- 与 Na^+ 平衡。根据Li et al. (2014)的研究,蒸发盐岩溶解组分中的离子浓度比分别为 $Ca^{2+}/Na^+=0.17$, $Mg^{2+}/Na^+=0.02$, $[SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]=1$ 。这些比例是本发明剥离蒸发盐岩中溶解性离子的重要依据。由于硫酸盐产生的 SO_4^{2-} 对碳酸盐/硅酸盐岩的二次溶解作用极小。因此,本发明认为硫酸盐溶解产生 SO_4^{2-} 对碳酸盐岩和硅酸盐岩没有溶解作用。

[0180] 步骤4、建立离子化学收支平衡方程模型:根据流域河水中水化学组分及其来源建立各离子化学收支平衡方程模型。

[0181] 步骤4中,所述的离子化学收支平衡方程模型包括:

[0182] 河水里溶解性组分被考虑为来源于大气输入、化学风化(碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化)、蒸发盐岩矿物溶解和人为输入等。因此,河水中任何溶解元素X的平衡公式可以写成如下等式:

$$[X]_{riv} = [X]_{atm} + [X]_{carb} + [X]_{sil} + [X]_{eva} + [X]_{ant} \quad (16)$$

[0184] 其中“riv”表示河水;“atm”表示大气输入;“ant”表示人为输入;“carb”、“sil”和“eva”分别表示碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化及蒸发盐岩溶解的输入。

[0185] 设定基本假设:(1)忽略 NO_3^- 的影响(主要是由于流域监测数据中硝酸根离子缺测);(2)碳酸盐溶解不生成 Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ ,蒸发盐岩溶解不产生 K^+ ;(3) SO_4^{2-} 主要来源于大气输入、蒸发盐岩风化和硫化物氧化,硫化物氧化形成的硫酸参与了岩石风化反应;(4)蒸发盐岩溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平衡, Cl^- 与 Na^+ 平衡;(5)忽略人为输入对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 离子的贡献,且不考虑人为输入的 Cl^- 与 Na^+ 。根据各离子来源及以上假设,构建出各离子化学收支平衡方程模型。

$$[Cl^-]_{eva} = [Na^+]_{eva} \quad (17)$$

$$[Cl^-]_{riv} = [Cl^-]_{atm} + [Cl^-]_{eva} \quad (18)$$

$$[Na^+]_{riv} = [Na^+]_{atm} + [Na^+]_{sil} + [Na^+]_{eva} \quad (19)$$

$$[SO_4^{2-}]_{riv} = [SO_4^{2-}]_{atm} + [SO_4^{2-}]_{eva} + [SO_4^{2-}]_{ant} + [SO_4^{2-}]_{sul} \quad (20)$$

$$= [SO_4^{2-}]_{atm} + [SO_4^{2-}]_{eva} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{H_2SO_4} + [SO_4^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4}$$

$$[HCO_3^-]_{riv} = [HCO_3^-]_{atm} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} + [HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3} \quad (21)$$

$$[K^+]_{riv} = [K^+]_{atm} + [K^+]_{sil} \quad (22)$$

$$[0192] \quad [Ca^{2+}]_{riv} = [Ca^{2+}]_{atm} + [Ca^{2+}]_{carb} + [Ca^{2+}]_{sil} + [Ca^{2+}]_{eva} \quad (23)$$

$$[0193] \quad [Mg^{2+}]_{riv} = [Mg^{2+}]_{atm} + [Mg^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{eva} \quad (24)$$

$$[0194] \quad [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} \quad (25)$$

$$[0195] \quad [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{eva} \quad (26)$$

[0196] 式中： $[Cl^-]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 Cl^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Cl^-]_{atm}$ 为大气输入的 Cl^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Cl^-]_{riv}$ 为河水中的 Cl^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{atm}$ 为大气输入的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{riv}$ 为河水中的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{atm}$ 为大气输入的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{riv}$ 为河水中的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{unt}$ 为人类活动输入的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{sul}$ 为硫化物氧化输入的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{sil}^{H_2SO_4}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{riv}$ 为河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{atm}$ 为大气输入的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{riv}$ 为河水中的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{atm}$ 为大气输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{riv}$ 为河水中的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{atm}$ 为大气输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为来自碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{eva}$ 为来自蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{riv}$ 为河水中的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{atm}$ 为大气输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{eva}$ 为来自蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}$ 为河水中扣除大气输入后的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva}$ 为蒸发盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

[0197] 步骤5、量化硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额：通过流域水化学阳离子当量比例分布范围诊断硫酸是否参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化反应，并基于不同岩性及岩石种类的离子组成比例量化硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额及引起的离子释放量。

[0198] 步骤5中，所述的量化硫酸参与不同岩石化学风化份额计算公式为：

[0199] 参考Moon et al. (2007)提出的根据不同类别岩石风化阳离子当量占比来量化硫酸参与该类岩石化学风化份额的方法，定量化识别硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩及其各子类岩石化学风化的份额。碳酸盐岩分为石灰岩和白云岩，硅酸盐岩根据释放的阳离子区分为Na-K硅酸盐岩和Ca-Mg硅酸盐岩。硫酸参与不同岩石化学风化份额的计算公式如下：

$$[0200] \quad TZ_{carb}^+ = 2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (27)$$

$$[0201] \quad TZ_{sil}^+ = [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (28)$$

$$[0202] \quad \gamma_{sil} = TZ_{sil}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (29)$$

$$[0203] \quad \gamma_{carb} = TZ_{carb}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (30)$$

$$[0204] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} = [SO_4^{2-}]_{riv}^* - [SO_4^{2-}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (31)$$

$$[0205] \quad [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = \gamma_{carb} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (32)$$

$$[0206] \quad [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} = \gamma_{sil} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (33)$$

$$[0207] \quad \lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} = ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (34)$$

$$[0208] \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} = ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (35)$$

$$[0209] \quad \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{K^+} = [K^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (36)$$

$$[0210] \quad \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (37)$$

$$[0211] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (38)$$

$$[0212] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (39)$$

$$[0213] \quad \lambda_{sil}^{K^+} = [K^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{K^+} \times \lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} \quad (40)$$

$$[0214] \quad \lambda_{sil}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{Na^+} \times \lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} \quad (41)$$

$$[0215] \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (42)$$

$$[0216] \quad \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (43)$$

$$[0217] \quad \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (44)$$

$$[0218] \quad \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (45)$$

$$[0219] \quad [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (46)$$

$$[0220] \quad [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (47)$$

$$[0221] \quad [Ca^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (48)$$

$$[0222] \quad [Mg^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (49)$$

$$[0223] \quad [K^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (50)$$

$$[0224] \quad [Na^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (51)$$

[0225] 式中： TZ_{carb}^+ 和 TZ_{sil}^+ 分别为碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化产生的阳离子电荷当量($\mu\text{eq/L}$)； γ_{carb} 和 γ_{sil} 分别为硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的比例系数， λ 为硫酸参与不同类别硅酸盐和碳酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩和白云岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{K^+ + Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Na-K类硅

酸盐和Ca-Mg类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil-(K^++Na^+)}^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil-(K^++Na^+)}^{K^+}$ 分别为硫酸参与Na类硅酸盐和K类硅酸盐岩化学风化占Na-K类硅酸盐岩的比例系数； $\lambda_{sil-(Ca^{2+}+Mg^{2+})}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil-(Ca^{2+}+Mg^{2+})}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Ca类硅酸盐和Mg类硅酸盐岩化学风化占Ca-Mg类硅酸盐岩的比例系数； $\lambda_{sil}^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{K^+}$ 分别为硫酸参与Na类硅酸盐和K类硅酸盐岩化学风化的比例系数； $\lambda_{sil}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与Ca类硅酸盐和Mg类硅酸盐岩化学风化的比例系数，比例系数均为摩尔浓度比值。 $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 和 $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 分别为参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)； $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。 $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{riv}^*$ 为河水中扣除了大气输入的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

[0226] 由于不可能所有硫化物氧化生成的 H_2SO_4 都会参与岩石风化反应，根据离子电荷平衡对 $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 进行校正。硫酸对碳酸盐岩或Ca-Mg类硅酸盐岩的化学风化作用导致 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 相对于 HCO_3^- 过量，对Na-K硅酸盐岩的风化导致Na-K含量过量，这些过量的离子理论上是需 SO_4^{2-} 来进行电荷平衡。由此可以从理论上计算出参加化学风化反应的最大 $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 浓度，公式如下：

$$[0227] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} \leq \frac{1}{2} \times (2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) + [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} - [HCO_3^-]_{riv}^*) \quad (52)$$

[0228] 式中： $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)。

[0229] 步骤6、模型验证：利用不同流域实测 HCO_3^- 数据对模型进行校准和验证。首先利用实测的阳离子溶蚀反应过程进行推导模拟，建立计算碳酸盐岩和硅酸盐岩风化 CO_2 消耗的理论公式，估算理论上 HCO_3^- 总浓度，并用流域实测 HCO_3^- 进行验证。

[0230] 步骤6中，所述的模型方法验证原理为：将未被雨水、蒸发物或硅酸盐影响的剩余阳离子均归因于碳酸盐岩化学风化作用。为了验证上述步骤的正确性，假设化学计量系统处于平衡状态，通过经典的硅酸盐和碳酸盐岩的风化反应机理，本发明计算了碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化的理论 HCO_3^- ：

$$[0231] \quad [HCO_3^-]_{Theoretical} = [HCO_3^-]_{carb} + [HCO_3^-]_{sil} \quad (53)$$

[0232] 式中： $[HCQ]_{Theori}$ 碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化理论上释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)，

$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 和 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 分别为碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0233] 本发明根据阳离子含量推导出碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化反应过程中生成的理论 HCO_3^- 量。

[0234] 硅酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 是碳酸与硅酸盐岩反应产生,计算过程如下:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} = 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} + [\text{Na}^+]_{\text{sil}} + [\text{K}^+]_{\text{sil}} - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sil}}^{\text{oxi}} \quad (54)$$

[0236] 式中: $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{K}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Na}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sil}}^{\text{oxi}}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。

[0237] 碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 来源于碳酸与碳酸盐岩化学风化以及硫酸与碳酸盐岩化学风化两种情景,且硫酸与碳酸盐岩化学风化可能产生 HCO_3^- 也可以产生 CO_2 ,但是无论是产生 HCO_3^- 还是产生 CO_2 ,碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 计算公式均为:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} = 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} \quad (55)$$

[0239] 式中: $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。

[0240] 流域岩石风化过程产生的 HCO_3^- 总量为:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} + 2 \times [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} + 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} + [\text{Na}^+]_{\text{sil}} + [\text{K}^+]_{\text{sil}} - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{oxi}} \quad (56)$$

[0242] 式中: $[\text{HCO}_3^-]$ 为河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{K}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Na}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{oxi}}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。

[0243] 步骤7、硅酸盐岩化学风化速率估算:根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化速率估算模型,并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化速率。

[0244] 步骤7中,所述的硅酸盐岩化学风化速率估算模型为:本发明利用河水中硅酸盐、碳酸盐与蒸发盐岩溶解离子化学通量估算流域硅酸盐岩的化学风化速率。由于流域数据库中缺乏足量的 SiO_2 监测数据,故而对于硅酸盐岩化学风化速率的计算,参考Gaillardet et al. (1999)研究提出的方法,利用阳离子释放含量计算其风化速率。

[0245] ①硫酸与碳酸共同作用下硅酸盐岩化学风化阳离子含量:

$$\text{TDS}_{\text{sil}} = [\text{K}^+]_{\text{sil}} \times 39 + [\text{Na}^+]_{\text{sil}} \times 23 + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} \times 40 + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} \times 24 \quad (57)$$

[0247] 式中: TDS_{sil} 硅酸盐岩化学风化阳离子含量, $[\text{K}^+]_{\text{sil}}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ,

$[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ , $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度, $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度。

[0248] ②通过消除 H_2SO_4 对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 的影响, 计算了仅由 H_2CO_3 风化硅酸盐岩产生的阳离子含量:

$$[0249] \quad TDS_{sil}^{H_2CO_3} = ([K^+]_{sil} - 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 39 + ([Na^+]_{sil} - 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 23 + ([Ca^{2+}]_{sil} - \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 40 + ([Mg^{2+}]_{sil} - \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times 24 \quad (58)$$

[0250] 式中: $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3), $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$), $[Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$), $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu mol/L$), $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的 K^+ ($\mu mol/L$), $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu mol/L$), $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$), $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu mol/L$), $\lambda_{sil}^{Na^+}$ 和 $\lambda_{sil}^{K^+}$ 分别为硫酸参与 Na 类硅酸盐和 K 类硅酸盐岩化学风化的比例系数; $\lambda_{sil}^{Ca^{2+}}$ 和 $\lambda_{sil}^{Mg^{2+}}$ 分别为硫酸参与 Ca 类硅酸盐和 Mg 类硅酸盐岩化学风化的比例系数, 比例系数均为摩尔浓度比值。

[0251] ③硅酸盐仅被 H_2SO_4 溶蚀产生的 TDS 计算如下:

$$[0252] \quad TDS_{sil}^{H_2SO_4} = TDS_{sil} - TDS_{sil}^{H_2CO_3} \quad (59)$$

[0253] 式中: $TDS_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3), TDS_{sil} 为硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量 (g/m^3), $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3)。

[0254] ④硅酸盐岩的风化速率计算如下:

$$[0255] \quad WR_{sil} = 10^{-3} \times TDS_{sil} \times Q/S \quad (60)$$

$$[0256] \quad WR_{sil}^{H_2CO_3} = 10^{-3} \times TDS_{sil}^{H_2CO_3} \times Q/S \quad (61)$$

$$[0257] \quad WR_{sil}^{H_2SO_4} = 10^{-3} \times TDS_{sil}^{H_2SO_4} \times Q/S \quad (62)$$

$$[0258] \quad R = 10^6 \times Q/S \quad (63)$$

[0259] 式中: $TDS_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3), TDS_{sil} 为硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量 (g/m^3), $TDS_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩释放的阳离子含量 (g/m^3)。 $WR_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化硅酸盐岩的速率 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), WR_{sil} 为硅酸盐岩化学风化速率 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), $WR_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩的速率 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), R 代表流域径流深 (mm), Q 为流域年径流量 ($km^3 \text{ yr}^{-1}$), S 为流域面积 (km^2)。

[0260] 步骤8、硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量估算: 根据各离子化学收支平衡方程模型建立硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量估算模型, 并计算硫酸去除前后硅酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量。

[0261] 步骤9、硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量估算: 根据各离子化学收支平衡方程建立岩石风化 CO_2 消耗通量估算模型, 并计算硫酸去除前后各流域硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量。

[0262] 步骤9中,所述的硅酸盐岩化学风化过程中CO₂消耗通量估算模型原理为:由于H₂SO₄参与了岩石风化过程,它并不消耗大气中的CO₂,而是通过溶蚀硅酸盐向河流提供Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺溶质。如果不考虑H₂SO₄的影响,硅酸盐岩化学风化消耗的大气CO₂通量将被高估。为此,本发明建立了估算模型量化以硫酸对硅酸盐岩化学风化CO₂消耗通量的影响。

[0263] (1)首先采用传统的方法计算硅酸盐岩化学风化的CO₂潜在消耗通量,即认为硅酸盐岩化学风化释放的阳离子都是由H₂CO₃风化导致的。根据式(7-10),硅酸盐岩石的潜在CO₂消耗量计算如下:

$$[0264] \quad \begin{aligned} pF_{CO_2, sil} &= [HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3} \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \\ &= ([Na^+]_{sil} + [K^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil})) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (64)$$

[0265] 式中: $pF_{CO_2, sil}$ 为硅酸盐岩化学风化的潜在CO₂消耗量(t km⁻² yr⁻¹), M_{CO_2} 为CO₂摩尔质量(g/mol), $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Ca²⁺浓度(μmol/L), $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Mg²⁺浓度(μmol/L), $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的K⁺(μmol/L), $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的Na⁺(μmol/L),R代表流域径流深(mm)。

[0266] (2)H₂SO₄引起的硅酸盐岩化学风化并不消耗CO₂,但能产生Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺和K⁺。硅酸盐只有被H₂CO₃溶解时才能消耗CO₂。而估算CO₂消耗量时并不能直接通过硅酸风化产生的HCO₃⁻进行计算,而只能通过与其对应的阳离子摩尔量。因此,当H₂CO₃和H₂SO₄共同参与硅酸盐岩化学风化时,CO₂消耗量的估算会受到硫酸溶蚀硅酸盐而释放的Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺和K⁺的干扰。因此,为了准确估算硅酸盐在H₂CO₃风化作用下所产生的HCO₃⁻,应扣除H₂SO₄溶解硅酸盐所产生阳离子含量。

[0267] 根据硅酸盐岩与硫酸的化学反应方程式中Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺与SO₄²⁻的摩尔浓度比,得出硅酸盐岩化学风化的净CO₂消耗量计算如下:

$$[0268] \quad \begin{aligned} nF_{CO_2, sil} &= [HCO_3^-]_{sil} \times M_{CO_2} \times R_i \times 10^{-3} \\ &= ([Na^+]_{sil} + [K^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) - 2 \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (65)$$

[0269] 式中: $nF_{CO_2, sil}$ 为硅酸盐岩化学风化CO₂净消耗量(t km⁻² yr⁻¹), M_{CO_2} 为CO₂摩尔质量(g/mol), $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Ca²⁺浓度(μmol/L), $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的Mg²⁺浓度(μmol/L), $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化输入的K⁺(μmol/L), $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的Na⁺(μmol/L), $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的SO₄²⁻(μmol/L),R代表流域径流深(mm)。

[0270] (3)H₂SO₄溶蚀硅酸盐岩化学风化导致的CO₂消耗高估量为:

$$[0271] \quad F_{CO_2, H_2SO_4, sil} = pF_{CO_2, sil} - nF_{CO_2, sil} \quad (66)$$

[0272] 式中: $pF_{CO_2, sil}$ 表示硅酸盐岩化学风化潜在CO₂消耗通量(t km⁻² yr⁻¹); $nF_{CO_2, sil}$ 硅酸盐岩化学风化CO₂净消耗通量(t km⁻² yr⁻¹); $F_{CO_2, H_2SO_4, sil}$ 表示硅酸盐岩化学风化过程中由于H₂SO₄作用而高估的CO₂消耗通量(t km⁻² yr⁻¹), M_{CO_2} 是CO₂摩尔质量(g/mol)。

[0273] (4)硅酸盐岩化学风化CO₂消耗总量计算如下:

$$[0274] \quad WT_{CO_2} = f(pF_{CO_2sil}, nF_{CO_2sil}, F_{CO_2sil}^{H_2SO_4}) \times S \quad (67)$$

[0275] 式中： WT_{CO_2} 是硅酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗总量 ($Pg \text{ yr}^{-1}$)； pF_{CO_2sil} 表示硅酸盐岩化学风化潜在 CO_2 消耗通量 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)； nF_{CO_2sil} 硅酸盐岩化学风化 CO_2 净消耗通量 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)； $F_{CO_2sil}^{H_2SO_4}$ 表示硅酸盐岩化学风化过程中由于 H_2SO_4 作用而高估的 CO_2 消耗通量 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)， S 表示流域面积 (km^2)。

[0276] 步骤10、量化硫酸对硅酸盐岩化学风化速率及其 CO_2 消耗的影响：根据硫酸移除前后硅酸盐岩风化速率及其 CO_2 消耗评估硫酸对其产生的影响。

[0277] 所述的量化硫酸对硅酸盐岩化学风化速率及其 CO_2 消耗的贡献原理为：

[0278] 硫酸对硅酸盐岩化学风化速率及其 CO_2 消耗的影响计算公式如下：

$$[0279] \quad C_{WR_{sil}^{H_2SO_4}} = \frac{WR_{sil} - WR_{sil}^{H_2CO_3}}{WR_{sil}} \times 100\% \quad (68)$$

$$[0280] \quad C_{CO_2sil}^{H_2SO_4} = \frac{pF_{CO_2sil} - nF_{CO_2sil}}{pF_{CO_2sil}} \times 100\% \quad (69)$$

[0281] 式中： $C_{WR_{sil}^{H_2SO_4}}$ 为 H_2SO_4 对硅酸盐岩化学风化速率的贡献比例 (%)； $C_{CO_2sil}^{H_2SO_4}$ 为 H_2SO_4 对硅酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量高估的比例 (%)， pF_{CO_2sil} 表示硅酸盐岩化学风化潜在 CO_2 消耗通量 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)； nF_{CO_2sil} 硅酸盐岩化学风化 CO_2 净消耗通量 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)； WR_{sil} 为硅酸盐岩化学风化速率 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)， $WR_{sil}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化硅酸盐岩的速率 ($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)。