



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115602253 B

(45) 授权公告日 2023.06.20

(21) 申请号 202210507841.6

(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 115602253 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.

G16C 10/00 (2019.01)

G16C 20/10 (2019.01)

(56) 对比文件

CN 111595764 A, 2020.08.28

CN 107219349 A, 2017.09.29

CN 113213519 A, 2021.08.06

审查员 王晓倩

权利要求书6页 说明书21页

(54) 发明名称

外源酸对碳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碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,它包括:扣除大气输入对各种离子的影响;人类输入影响校正;算碳酸盐岩化学风化产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ;量化 H_2SO_4 参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额;外源酸参与下硅酸盐岩化学风化输入 HCO_3^- 诊断识别;外源酸参与下碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 诊断;验证外源酸对碳酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量的影响;量化外源酸对碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 贡献;计算外源酸对碳酸盐岩化学风化速率和外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗;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持和理论参考。

1. 一种外源酸对碳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:利用降雨和径流及 Cl^- 与标准海水中离子含量的摩尔比值对流域离子进行海盐校正,以扣除大气输入对各种离子的影响;

步骤2、人类输入影响校正;

步骤3、岩性输入诊断与剥离:根据岩性输入诊断与剥离计算碳酸盐岩化学风化产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ;

步骤4、量化 H_2SO_4 参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额;

量化 H_2SO_4 参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额的方法为:

硫酸参与不同岩石化学风化份额的计算公式如下:

$$TZ_{carb}^+ = 2 \times ([\text{Ca}^{2+}]_{carb} + [\text{Mg}^{2+}]_{carb}) \quad (25)$$

$$TZ_{sil}^+ = [\text{K}^+]_{sil} + [\text{Na}^+]_{sil} + 2 \times ([\text{Ca}^{2+}]_{sil} + [\text{Mg}^{2+}]_{sil}) \quad (26)$$

$$\gamma_{sil} = TZ_{sil}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (27)、\quad \gamma_{carb} = TZ_{carb}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (28)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{oxi} = [\text{SO}_4^{2-}]_{riv}^* - [\text{SO}_4^{2-}]_{eva} = [\text{SO}_4^{2-}]_{carb}^{oxi} + [\text{SO}_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (29)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = \gamma_{carb} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{oxi} \quad (30)、\quad [\text{SO}_4^{2-}]_{sil}^{oxi} = \gamma_{sil} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{oxi} \quad (31)$$

$$\lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} = ([\text{K}^+]_{sil} + [\text{Na}^+]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (32)、\quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} = ([\text{Ca}^{2+}]_{sil} + [\text{Mg}^{2+}]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (33)$$

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

$$\lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{Na^+} = [\text{Na}^+]_{sil} / ([\text{K}^+]_{sil} + [\text{Na}^+]_{sil}) \quad (35)$$

$$\lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}]_{sil} / ([\text{Ca}^{2+}]_{sil} + [\text{Mg}^{2+}]_{sil}) \quad (36)$$

$$\lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} = [\text{Mg}^{2+}]_{sil} / ([\text{Ca}^{2+}]_{sil} + [\text{Mg}^{2+}]_{sil}) \quad (37)$$

$$\lambda_{sil}^{K^+} = [\text{K}^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{K^+} \times \lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} \quad (38)$$

$$\lambda_{sil}^{Na^+} = [\text{Na}^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+ + Na^+)}^{Na^+} \times \lambda_{sil}^{K^+ + Na^+} \quad (39)$$

$$\lambda_{sil}^{Ca^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (40)$$

$$\lambda_{sil}^{Mg^{2+}} = [\text{Mg}^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+} + Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (41)$$

$$\lambda_{carb}^{Ca^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}]_{carb} / ([\text{Ca}^{2+}]_{carb} + [\text{Mg}^{2+}]_{carb}) \quad (42)$$

$$\lambda_{carb}^{Mg^{2+}} = [\text{Mg}^{2+}]_{carb} / ([\text{Ca}^{2+}]_{carb} + [\text{Mg}^{2+}]_{carb}) \quad (43)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (44)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (45)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (46)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (47)$$

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

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

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:

$$[SO_4^{2-}]_{oxi} \leq \frac{1}{2} \times (2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) + [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} - [HCO_3^-]_{riv}^*) \quad (50);$$

TZ_{carb}^+ 为碳酸盐岩化学风化产生的阳离子电荷当量; 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; $[SO_4^{2-}]_{oxi}$ 是衍生自硫酸的 SO_4^{2-} 浓度; $[SO_4^{2-}]_{riv}^*$ 为河水中扣除了大气输入的 SO_4^{2-} 浓度; $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 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-} 浓度; $\lambda_{sil}^{K^+ + Na^+}$ 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; $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 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; $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 为扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- 浓度;

步骤5、外源酸参与下硅酸盐岩化学风化输入 HCO_3^- 诊断识别;

步骤6、外源酸参与下碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 诊断;

步骤7、验证外源酸对碳酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量的影响;

步骤8、量化外源酸对碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 贡献;

步骤9、计算外源酸对碳酸盐岩化学风化速率的贡献;

步骤10、计算外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗的影响。

2. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在于:大气校正计算公式如下:

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

式中, X_{atm} 为雨水修正浓度, $X=Na^+$ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- ; $(X/Cl_{ave}^-)_{rain}$ 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^- 浓度单位为 $\mu mol/L$,而P和R分别代表降水单位为mm和径流单位为mm。

3. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在于:步骤3所述根据岩性输入诊断与剥离计算碳酸盐岩化学风化产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的方法为:

使用以下公式计算碳酸盐岩化学风化产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} :

$$[Ca^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+}]_{riv} - [Ca^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+}]_{eva} - [Ca^{2+}]_{atm} \quad (22)$$

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

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{riv}}^* - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{eva}} \quad (24);$$

$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{riv}}^*$ 为河水中扣除大气输入后的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度。

4. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在於:外源酸参与下硅酸盐岩化学风化输入 HCO_3^- 诊断识别的方法为:假定硅酸盐在 H_2CO_3 和硫酸侵蚀过程中达到溶蚀平衡,则硅酸盐岩产生 HCO_3^- 使用以下方程:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} &= [\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2 \times (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]_{\text{sil}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4} - [\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2 \times (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]_{\text{sil}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (51) \\ &= [\text{Na}^+]_{\text{sil}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4} + [\text{K}^+]_{\text{sil}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4} + 2 \times ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}) - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sil}}^{\text{oxi}} \end{aligned}$$

5. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在於:外源酸参与下碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 诊断的方法包括:通过 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 阳离子含量与参与风化的 SO_4^{2-} 含量进行减法推导:

① 碳酸与碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 输入通量计算如下:

$$\delta[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{riv}}^* - [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} \quad (56)$$

② 硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 含量为:

$$\delta[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} + \delta[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = (\lambda_{\text{carb}}^{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{carb}}^{\text{Mg}^{2+}}) \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} \quad (57)$$

③ 硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 含量为:

$$\begin{aligned} \delta[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3} + \delta[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3} \\ = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{riv}}^* - \frac{1}{2} \times \delta[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} \end{aligned} \quad (58)$$

④ 硝酸溶蚀碳酸盐过程中涉及的 NO_3^- 含量为:

$$\begin{aligned} \delta[\text{NO}_3^-]_{\text{carb}} &= 2 \times (\delta[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3} + \delta[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}) \\ &= 2 \times [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{riv}}^* - \delta[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} \end{aligned} \quad (59);$$

$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{riv}}^*$ 为河水中扣除大气输入后的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度。

6. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在於:步骤7所述验证外源酸对碳酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量的影响的方法包括: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^- :

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{Theoretical}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} \quad (60)$$

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^- , 单位为 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 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^- , 单位为 $\mu\text{mol/L}$; 与流域实测的 HCO_3^- 进行线性回归拟合,通过拟合系数及拟合优度 R^2 表征理论数据与实测数据的匹配性,以论证外源酸对碳酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量的影响;将不同酸风化情景下碳酸盐岩化学风化产生的阴离子当量与流域中碳酸盐岩真实风化情景下推导出的阳离子当量进行线性回归拟合,以证实外源酸对碳酸盐岩化学风化的影响。

7. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在於:步骤8所述量化外源酸对碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 贡献的方法为:当

硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时,硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$\begin{aligned} Con_{\text{HCO}_3^-}^{\text{HNO}_3} &= [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3} / [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} \times 100\% \\ &= (2 \times [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}) / ([\text{HCO}_3^-]_{\text{riv}}^* - [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}) \times 100\% \\ &\quad - [\text{HCO}_3^-]_{\text{riv}}^* - 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} \end{aligned} \quad (61)$$

式中: $Con_{\text{HCO}_3^-}^{\text{HNO}_3}$ 为硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率,单位为%, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}$ 是河水中因硝酸溶蚀碳酸盐而产生的 HCO_3^- ,单位为 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{riv}}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ,单位为 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ,单位为 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度,单位为 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ,单位为 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 是硅酸盐在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- ,单位为 $\mu\text{mol/L}$;

硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$\begin{aligned} Con_{\text{HCO}_3^-}^{\text{H}_2\text{SO}_4} &= [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} / [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} \times 100\% \\ &= 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} / ([\text{HCO}_3^-]_{\text{riv}}^* - [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}) \times 100\% \end{aligned} \quad (62)$$

外源酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$Con_{\text{HCO}_3^-}^{\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4} = ([\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}) / [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} \times 100\% \quad (63)$$

而当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时,河水中 HCO_3^- 为碳酸与碳酸盐岩和硅酸盐岩反应生成。

8. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在于:步骤9所述计算外源酸对碳酸盐岩化学风化速率的贡献的方法为:

(1) 当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时,不同情景下碳酸盐岩的风化量为:

$$WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} (\delta WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}) = TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} (\delta TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (74)$$

$$WR_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3} (\delta WR_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}) = TDS_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3} (\delta TDS_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (75)$$

$$WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} (\delta WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}) = TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} (\delta TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4} (\delta WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}) \\ = TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4} (\delta TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}) \times Q/S \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (77)$$

$$R = 10^6 \times Q/S \quad (78);$$

$WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 、 $WR_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}$ 、 $WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 和 $WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的风化速率; $TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 、 $TDS_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}$ 、 $TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 和 $TDS_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 情景时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的产生的离子含量; $\delta WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 、 $\delta WR_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}$ 、 $\delta WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 和 $\delta WR_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩反应产

生 CO_2 情景时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的风化速率； $\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $\delta TDS_{carb}^{HNO_3}$ 、 $\delta TDS_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时碳酸、硝酸和硫酸及三者风化碳酸盐岩的产生的离子含量； Q 为流域年径流量； S 为流域面积； R 为流域年径流深。

9. 根据权利要求1所述的一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,其特征在于:计算外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗的影响的方法为:

(1) 当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时, CO_2 消耗量计算如下:

①若考虑 HNO_3 和 H_2SO_4 的影响时,碳酸盐岩化学风化的真实 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$\phi CO_2 = \frac{1}{2} \times [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} = [HCO_3^-]_{carb} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} \quad (85)$$

②若忽略硝酸而仅考虑硫酸的影响下,则碳酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$\lambda CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}) \quad (86)$$

③若不考虑硫酸仅考虑硝酸的影响,则碳酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$\varphi CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}) \quad (87)$$

④若硫酸和硝酸的影响都不考虑时,则碳酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$\gamma CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}) \quad (88)$$

(2) 当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时,则

① CO_2 潜在消耗摩尔浓度计算如下:

$$\rho CO_2 = \frac{1}{2} \times \rho [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} \quad (89)$$

② CO_2 净消耗摩尔浓度计算如下:

$$\delta CO_2 = \frac{1}{2} \times \delta [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} - \frac{1}{2} \times [NO_3^-]_{carb} \quad (90)$$

流域岩石风化 CO_2 消耗通量及总量分别为

$$F_{CO_2} = f(\phi CO_2, \lambda CO_2, \varphi CO_2, \gamma CO_2, \rho CO_2, \delta CO_2) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \quad (91)$$

$$WT_{CO_2} = 10^6 \times F_{CO_2} \times S \quad (92)$$

外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量的高估比例为

$$C_{\phi CO_2} = \frac{\varphi CO_2 - \phi CO_2}{\phi CO_2} \times 100\% \quad (93), \quad C_{\lambda CO_2} = \frac{\lambda CO_2 - \phi CO_2}{\lambda CO_2} \times 100\% \quad (94)$$

$$C_{\gamma CO_2} = \frac{\gamma CO_2 - \phi CO_2}{\gamma CO_2} \times 100\% \quad (95), \quad C_{\delta CO_2} = \frac{\rho CO_2 - \delta CO_2}{\rho CO_2} \times 100\% \quad (96);$$

式中: ϕCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成 HCO_3^- 情景时碳酸、硫酸及硝酸共同风化碳酸盐岩的 CO_2 消耗摩尔浓度; λCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成 HCO_3^- 情景时,不考虑硝酸的情况下碳酸和硫酸风化碳酸盐岩的 CO_2 消耗摩尔浓度; φCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成

HCO_3^- 情景时不考虑硫酸的情况下碳酸和硝酸共同风化碳酸盐岩的 CO_2 消耗摩尔浓度; γCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成 HCO_3^- 情景时, 不考虑硫酸和硝酸的情况下碳酸盐岩化学风化潜在 CO_2 消耗摩尔浓度; ρCO_2 和 δCO_2 分别为外源酸与碳酸盐岩反应生成 CO_2 情景时碳酸盐岩化学风化的 CO_2 潜在消耗量及净消耗量; $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- 浓度; $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 是河水中碳酸盐岩溶解产生的总 HCO_3^- ; $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度; $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- 浓度; $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- 浓度; $\delta[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时碳酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- 浓度; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} 浓度; $[\text{NO}_3^-]_{\text{carb}}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 NO_3^- 浓度; F_{CO_2} 为岩石风化 CO_2 消耗速率; M_{CO_2} 为 CO_2 摩尔质量; S 为流域面积 (km^2); R 为流域年径流深; WT_{CO_2} 为流域岩石风化 CO_2 消耗总量; $C_{\rho \text{CO}_2}$ 、 $C_{\delta \text{CO}_2}$ 和 $C_{\gamma \text{CO}_2}$ 分别是 HNO_3 、 H_2SO_4 及其二者对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗通量的高估比例; $C_{\delta \text{CO}_2}$ 为外源酸与碳酸盐岩反应生成 CO_2 情景时外源酸对碳酸盐岩化学风化消耗 CO_2 的影响。

外源酸对碳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碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法。

背景技术

[0002] 碳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。碳酸盐岩化学风化碳汇是极其重要的陆地岩石化学风化碳汇,由于生物与全球水循环的作用,碳酸盐岩溶蚀机制无论是在短期还是长期都会产生碳汇效应。全球碳酸盐岩分布面积达2200万 km^2 ,约占陆地面积的15%,影响着18亿人口的生产生活。目前用来评估碳酸盐岩化学风化碳汇的方法主要由扩散边界层理论模型、GEM- CO_2 模型、水化学径流法、热力学溶蚀模型、全球动力学耦合植被模型及正演模型等。扩散边界层理论模型由于参数难以获取,在小流域内需进行实地监测较多水化学物理参数才能进行计算,因为很难拓展到大尺度或全球尺度的研究中。GEM- CO_2 模型由于该模型基于经验方程,同类岩性仅用同一经验系数 α ,并没考虑同类岩性间的较大差异,更难以考虑不同地质构造下产生的差异性溶蚀,因此不确定性较大。另外,岩石表面的水流量因缺乏可靠的监测数据也难以精确估算。因此,一般使用降雨与实际蒸散发之间的差值来表征像元上的径流量,并以像元为尺度进行 CO_2 消耗估算。水化学径流法的优势在于其估算方法相对简单,在较纯的碳酸盐岩流域可以较为方便而快速地估算其岩石风化碳汇量。然而,由于受到水文水化学监测数据样本的数量和质量的限制,该研究方法尚未推广到空间像元尺度,而仅停留在流域尺度层面,且误差较大。此外,由于公式中的DIC受外源酸(硫酸和硝酸)、硅酸盐岩化学风化及蒸发盐岩溶蚀的影响较大,来源较多,其估算过程没有考虑以上因素的影响,因而其结果可能有所高估。碳酸盐岩热力学溶蚀模型能够从理论上较为准确地估算碳酸盐岩化学风化碳汇,但在通量及总量上却有较大的误差,其主要原因有二,其一是获取的空间上的 Ca^{2+} 浓度方法不同导致 Ca^{2+} 浓度的空间差异较大, Ca^{2+} 浓度的空间像元拓展需要获取大量监测站点与环境气象数据进行建模才得以获取空间上较准确的 Ca^{2+} 浓度。其二是计算区域碳汇时所依据的碳酸盐岩面积有所较大差异。此外,该模型来源于实验室化学溶蚀实验过程中的理论动态平衡条件,公式中较多的计算参数均为实验过程中理想条件下的理论参数,拓展到空间像元上或流域空间时采用了外部环境的水文气象值,可能会存在一定的误差。传统的正演模型从理论上构建了外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗的估算模型,考虑了硫酸和硝酸,其一,该模型假设硫酸、硝酸溶蚀的碳酸盐岩后仅产生 HCO_3^- ,并没有考虑外源酸作用下可能完全释放出 CO_2 或部分释放出 CO_2 的情景。其二,模型中的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 并没有剥离出蒸发盐岩溶蚀的硫酸盐成分,也无法剥离出硫酸与硅酸盐岩反应产生的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 成分。同样, $[\text{NO}_3^-]$ 的成分也包含硅酸盐岩与硝酸风化反应产生的 NO_3^- 成分。其三,模型中计算用到的 $[\text{HCO}_3^-]$ 也并非全是大气或土壤 CO_2 与碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- ,其中还包含了硅酸盐与大气 CO_2 风化反应生成的 HCO_3^- 量。尽管硅酸盐岩自然风化产生的 HCO_3^- 的影响很小,但在外源酸的作用下,参与硅酸盐岩化学风化的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 比例也不容忽视。其四,该研究尽管考虑了硝酸和硫酸

的影响,但忽略了蒸发盐溶解的影响。全球动力学耦合植被模型由于无法考虑蒸发盐溶解及硅酸盐岩化学风化的影响,因而并不能分辨硫酸盐的具体来源及比例,其结果可能会有所高估。综上,现有的估算模型均很难精确地估算碳酸盐岩化学风化碳汇,更无法量化外源酸对其化学风化过程的影响。因此,亟需建立一种定量评估外源酸对碳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碳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:

[0003] 本发明要解决的技术问题是:提供一种外源酸对碳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碳酸盐岩化学风化碳汇精确评估及外源酸对其风化过程中CO₂消耗影响的技术缺陷和模型空白问题。

[0004] 本发明技术方案:

[0005] 一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,它包括:

[0006] 步骤1、大气校正:利用降雨和径流及Cl⁻与标准海水中离子含量的摩尔比值对流域离子进行海盐校正,以扣除大气输入对各种离子的影响;

[0007] 步骤2、人类输入影响校正;

[0008] 步骤3、岩性输入诊断与剥离:根据岩性输入诊断与剥离计算碳酸盐岩化学风化产生的Ca²⁺和Mg²⁺;

[0009] 步骤4、量化H₂SO₄参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额;

[0010] 步骤5、外源酸参与下硅酸盐岩化学风化输入HCO₃⁻诊断识别;

[0011] 步骤6、外源酸参与下碳酸盐岩化学风化输入的HCO₃⁻、Ca²⁺和Mg²⁺诊断;

[0012] 步骤7、验证外源酸对碳酸盐岩化学风化HCO₃⁻通量的影响;

[0013] 步骤8、量化外源酸对碳酸盐岩化学风化输入的HCO₃⁻贡献;

[0014] 步骤9、计算外源酸对碳酸盐岩化学风化速率的贡献;

[0015] 步骤10、计算外源酸对碳酸盐岩化学风化CO₂消耗的影响。

[0016] 大气校正计算公式如下:

$$[0017] \quad X_{atm} = (X/Cl_{ave}^-)_{rain} \times Cl_{ave}^- \times P/R \quad (1)$$

[0018] 式中,X_{atm}为雨水修正浓度,X(X=Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻);(X/Cl_{ave}⁻)_{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(μmol/L),而P和R分别代表降水(mm)和径流(mm)。

[0019] 步骤3所述根据岩性输入诊断与剥离计算碳酸盐岩化学风化产生的Ca²⁺和Mg²⁺的方法为:

[0020] 使用以下公式计算碳酸盐岩化学风化产生的Ca²⁺和Mg²⁺:

$$[0021] \quad [Ca^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+}]_{riv} - [Ca^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+}]_{eva} - [Ca^{2+}]_{atm} \quad (22)$$

$$[0022] \quad [Mg^{2+}]_{carb} = [Mg^{2+}]_{riv} - [Mg^{2+}]_{sil} - [Mg^{2+}]_{eva} - [Mg^{2+}]_{atm} \quad (23)$$

$$[0023] \quad [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} \quad (24)。$$

[0024] 量化H₂SO₄参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额的方法为:

[0025] 硫酸参与不同岩石化学风化份额的计算公式如下:

$$[0026] \quad TZ_{carb}^+ = 2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (25)$$

$$[0027] \quad TZ_{sil}^+ = [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (26)$$

$$[0028] \quad \gamma_{sil} = TZ_{sil}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (27), \quad \gamma_{carb} = TZ_{carb}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (28)$$

$$[0029] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} = [SO_4^{2-}]_{riv}^* - [SO_4^{2-}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (29)$$

$$[0030] \quad [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = \gamma_{carb} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (30), \quad [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} = \gamma_{sil} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (31)$$

$$[0031] \quad \lambda_{sil}^{K^+Na^+} = ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (32), \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} = ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (33)$$

$$[0032] \quad \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{K^+} = [K^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (34)$$

$$[0033] \quad \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (35)$$

$$[0034] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (36)$$

$$[0035] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (37)$$

$$[0036] \quad \lambda_{sil}^{K^+} = [K^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{K^+} \times \lambda_{sil}^{K^+Na^+} \quad (38)$$

$$[0037] \quad \lambda_{sil}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{Na^+} \times \lambda_{sil}^{K^+Na^+} \quad (39)$$

$$[0038] \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} \quad (40)$$

$$[0039] \quad \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} \quad (41)$$

$$[0040] \quad \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (42)$$

$$[0041] \quad \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (43)$$

$$[0042] \quad [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (44)$$

$$[0043] \quad [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (45)$$

$$[0044] \quad [Ca^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (46)$$

$$[0045] \quad [Mg^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (47)$$

$$[0046] \quad [K^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (48)$$

$$[0047] \quad [Na^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (49);$$

[0048] 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:

$$[0049] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} \leq \frac{1}{2} \times (2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) + [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} - [HCO_3^-]_{riv}^*) \quad (50).$$

[0050] 外源酸参与下硅酸盐岩化学风化输入 HCO_3^- 诊断识别的方法为:假定硅酸盐在 H_2CO_3 和硫酸侵蚀过程中达到溶蚀平衡,则硅酸盐岩产生 HCO_3^- 可以使用以下方程:

$$[0051] \quad [HCO_3^-]_{sil} = [Na^+ + K^+ + 2 \times (Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} - [Na^+ + K^+ + 2 \times (Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{sil}^{H_2SO_4} \quad (51)。$$

$$= [Na^+]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} + [K^+]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} + [Mg^{2+}]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4}) - 2 \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$$

[0052] 外源酸参与下碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 诊断的方法包括：

[0053] 通过 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 阳离子含量与参与风化的 SO_4^{2-} 含量进行减法推导：

[0054] ①碳酸与碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 输入通量计算如下：

$$[0055] \quad \delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} = [HCO_3^-]_{carb} = [HCO_3^-]_{riv}^* - [HCO_3^-]_{sil} \quad (56)$$

[0056] ②硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 含量为：

$$[0057] \quad \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = (\lambda_{carb}^{Ca^{2+}} + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}}) \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (57)$$

[0058] ③硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 含量为：

$$[0059] \quad \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$$

$$= [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - \frac{1}{2} \times \delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (58)$$

[0060] ④硝酸溶蚀碳酸盐过程中涉及的 NO_3^- 含量为：

$$[0061] \quad \delta[NO_3^-]_{carb} = 2 \times (\delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3})$$

$$= 2 \times [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - \delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - 2 \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (59)。$$

[0062] 步骤7所述验证外源酸对碳酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量的影响的方法包括：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^- ：

$$[0063] \quad [HCO_3^-]_{Theoretical} = [HCO_3^-]_{carb} + [HCO_3^-]_{sil} \quad (60)$$

[0064] 式中： $[HCO_3^-]_{Theoretical}$ 碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化理论上释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{carb}$ 和 $[HCO_3^-]_{sil}$ 分别为碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)；与流域实测的 HCO_3^- 进行线性回归拟合，通过拟合系数及拟合优度 R^2 表征理论数据与实测数据的匹配性，以论证外源酸对碳酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量的影响；将不同酸风化情景下碳酸盐岩化学风化产生的阴离子当量与流域中碳酸盐岩真实风化情景下推导出的阳离子当量进行线性回归拟合，以证实外源酸对碳酸盐岩化学风化的影响。

[0065] 步骤8所述量化外源酸对碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 贡献的方法为：当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时，硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为：

$$[0066] \quad Con_{HCO_3^-}^{HNO_3} = [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} / [HCO_3^-]_{carb} \times 100\%$$

$$= \frac{(2 \times [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} + [HCO_3^-]_{sil})}{- [HCO_3^-]_{riv}^* - 2 \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}} \left(([HCO_3^-]_{riv}^* - [HCO_3^-]_{sil}) \times 100\% \right) \quad (61)$$

[0067] 式中： $Con_{HCO_3^-}^{HNO_3}$ 为硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率(%)， $[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 是河水中因硝酸溶蚀碳酸盐而产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)，

$[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{sil}$ 是硅酸盐在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$);

[0068] 硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$\begin{aligned} [0069] \quad Con_{HCO_3^-}^{H_2SO_4} &= [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} / [HCO_3^-]_{carb} \times 100\% \\ &= 2 \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} / ([HCO_3^-]_{riv}^* - [HCO_3^-]_{sil}) \times 100\% \end{aligned} \quad (62)$$

[0070] 式中: $Con_{HCO_3^-}^{H_2SO_4}$ 为硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率(%), $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 为扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{sil}$ 是硅酸盐在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$);

[0071] 外源酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$[0072] \quad Con_{HCO_3^-}^{HNO_3+H_2SO_4} = ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}) / [HCO_3^-]_{carb} \times 100\% \quad (63)$$

[0073] 式中: $Con_{HCO_3^-}^{HNO_3+H_2SO_4}$ 为硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率(%), $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 是河水中因硝酸溶蚀碳酸盐而产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$);

[0074] 而当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时, 河水中 HCO_3^- 为碳酸与碳酸盐岩和硅酸盐岩反应生成。

[0075] 步骤9所述计算外源酸对碳酸盐岩化学风化速率的贡献的方法为:

[0076] (1) 当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时, 不同情景下碳酸盐岩的风化量为:

$$[0077] \quad WR_{carb}^{H_2CO_3} (\delta WR_{carb}^{H_2CO_3}) = TDS_{carb}^{H_2CO_3} (\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (74)$$

$$[0078] \quad WR_{carb}^{HNO_3} (\delta WR_{carb}^{HNO_3}) = TDS_{carb}^{HNO_3} (\delta TDS_{carb}^{HNO_3}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (75)$$

$$[0079] \quad WR_{carb}^{H_2SO_4} (\delta WR_{carb}^{H_2SO_4}) = TDS_{carb}^{H_2SO_4} (\delta TDS_{carb}^{H_2SO_4}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} [0080] \quad WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4} (\delta WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}) \\ = TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4} (\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}) \times Q/S \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (77)$$

$$[0081] \quad R = 10^6 \times Q/S \quad (78)$$

[0082] 计算外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗的影响的方法为:

[0083] (1) 当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时, CO_2 消耗量计算如下:

[0084] ①若考虑 HNO_3 和 H_2SO_4 的影响时, 碳酸盐岩化学风化的真实 CO_2 消耗摩尔浓度为:

[0085] $\phi CO_2 = \frac{1}{2} \times [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} = [HCO_3^-]_{carb} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ (85)

[0086] ②若忽略硝酸而仅考虑硫酸的影响下,则碳酸盐岩化学风化的CO₂消耗摩尔浓度为:

[0087] $\lambda CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4})$ (86)

[0088] ③若不考虑硫酸仅考虑硝酸的影响,则碳酸盐岩化学风化的CO₂消耗摩尔浓度为:

[0089] $\varphi CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3})$ (87)

[0090] ④若硫酸和硝酸的影响都不考虑时,则碳酸盐岩化学风化的CO₂消耗摩尔浓度为:

[0091] $\gamma CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4})$ (88)

[0092] (2)当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生CO₂时,则

[0093] ①CO₂潜在消耗摩尔浓度计算如下:

[0094] $\rho CO_2 = \frac{1}{2} \times \rho [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ (89)

[0095] ②CO₂净消耗摩尔浓度计算如下:

[0096] $\delta CO_2 = \frac{1}{2} \times \delta [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} - \frac{1}{2} \times [NO_3^-]_{carb}$ (90)

[0097] 流域岩石风化CO₂消耗通量及总量分别为

[0098] $F_{CO_2} = f(\phi CO_2, \lambda CO_2, \varphi CO_2, \gamma CO_2, \rho CO_2, \delta CO_2) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3}$ (91)

[0099] $WT_{CO_2} = 10^6 \times F_{CO_2} \times S$ (92)

[0100] 外源酸对碳酸盐岩化学风化CO₂消耗通量的高估比例为

[0101] $C_{\varphi CO_2} = \frac{\varphi CO_2 - \phi CO_2}{\phi CO_2} \times 100\%$ (93)、 $C_{\lambda CO_2} = \frac{\lambda CO_2 - \phi CO_2}{\lambda CO_2} \times 100\%$ (94)

[0102] $C_{\gamma CO_2} = \frac{\gamma CO_2 - \phi CO_2}{\gamma CO_2} \times 100\%$ (95)、 $C_{\rho CO_2} = \frac{\rho CO_2 - \delta CO_2}{\rho CO_2} \times 100\%$ (96)。

[0103] 本发明的有益效果:

[0104] 本发明提出了一种定量评估外源酸对碳酸盐岩化学风化速率与地质碳汇影响的新方法,首先,扣除大气输入,然后根据流域HCO₃⁻剥离蒸发盐及硅酸盐岩化学风化输入,得到了碳酸、硫酸及硝酸对碳酸盐共同风化的离子组分结果;根据碳酸、硫酸及硝酸在任意比例混合下的风化反应方程组推导出碳酸风化碳酸盐岩的HCO₃⁻;再利用实测HCO₃⁻对理论HCO₃⁻进行验证后,结合前述硫酸参与岩石风化的诊断方法扣除硫酸对HCO₃⁻输入通量的影响,最终得到硝酸风化产生的HCO₃⁻的影响。具体包括如下步骤:(1)大气校正;(2)人为输入校正;(3)不同岩石风化和溶蚀输入的识别和去除;(4)量化H₂SO₄参与不同类型岩石化学风化的比例;(5)外源酸参与下硅酸盐岩化学风化输入HCO₃⁻诊断识别;(6)外源酸参与下碳酸盐岩化学风化输入的HCO₃⁻、Ca²⁺和Mg²⁺诊断;(7)基于实测HCO₃⁻和离子电荷的方法验证;(8)量化外源酸对碳酸盐岩化学风化输入的HCO₃⁻贡献;(9)量化外源酸对碳酸盐岩化学风化速

率的贡献；(10) 量化外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗的影响。本发明根据实测 HCO_3^- 结合阳离子反演的 HCO_3^- 建立了一套混合溶蚀模型量化了硫酸和硝酸对岩石风化速率、 HCO_3^- 及其 CO_2 消耗的影响。该模型主要步骤是通过观测流域出口处河流中溶质(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^-)浓度,并结合流域面积和径流量进行计算,从而获取流域内碳酸盐岩在不同酸作用的风化速率及其吸收的 CO_2 量。本发明建立了一种定量评估外源酸对碳酸盐岩化学风化速率与地质碳汇影响的新方法,剥离了不同岩性的影响,完善了外源酸作用下全球碳酸盐岩化学风化正演模型,量化了外源酸参与碳酸盐岩化学风化产生 HCO_3^- 及产生 CO_2 两种情景下外源酸对碳酸盐岩化学风化过程的影响,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。

具体实施方式:

[0105] 一种外源酸对碳酸盐岩化学风化与地质碳汇影响的评估方法,包括如下步骤:

[0106] 步骤1大气校正

[0107] 步骤1中,所涉及的大气校正原理为利用降雨和径流及 Cl^- 与标准海水中离子含量的摩尔比值对流域主要离子进行海盐校正,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:

[0108] $X_{\text{atm}} = (X/\text{Cl}^-)_{\text{rain}} \times \text{Cl}^-_{\text{ave}} \times P/R$ (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($\mu\text{mol/L}$),而 P 和 R 分别代表降水和径流(mm)。

[0109] 步骤2人类输入影响校正

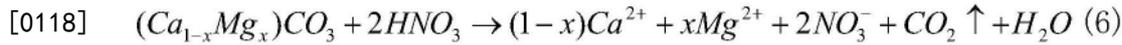
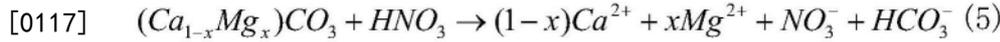
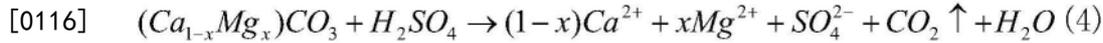
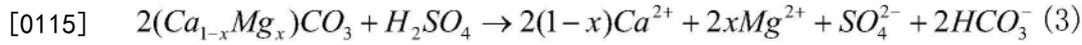
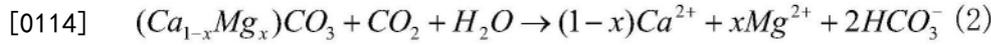
[0110] 由于人类活动对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 的输入较小,尽管少许流域人为 Na^+ 的输入不可忽视,但本发明计算过程中人为输入的 Na^+ 与人为输入 Cl^- 平衡,并不影响模型的计算,而人类活动对其他阴离子的输入在大部分流域影响都较小,且过程复杂难以量化,因此本发明认为人为输入在本发明研究中可以忽略不计。

[0111] 步骤3岩性输入诊断与剥离

[0112] 碳酸盐岩化学风化的主要过程是碳酸盐岩与大气或土壤中 CO_2 溶于水形成的 H_2CO_3 作用而进行的风化溶蚀。在这种情况下, HCO_3^- 有一半是从碳酸盐岩和大气或土壤 CO_2 中衍生。如果不发生 CO_2 脱气,则 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的摩尔比为1:2。然而,硝酸和硫酸可与碳酸盐岩反应,将阳离子释放到溶液中,并以不同的化学计量比例从碳酸盐中产生 HCO_3^- 或 CO_2 。当碳酸岩被 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 风化溶蚀只产生 HCO_3^- 时, HCO_3^- 则全部从矿物衍生, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的摩尔比也变为了1:1。此外,在硝酸和硫酸不足的情况下,两者与碳酸盐岩作用时仅产生 HCO_3^- 。然而,当两者过量时将产生 CO_2 气体进入到大气中。这两种情景下,硝酸与硫酸分比与其溶蚀的碳酸盐岩摩尔量的比值也将发生变化。仅产生 HCO_3^- 时, $\text{H}_2\text{SO}_4:(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}):$

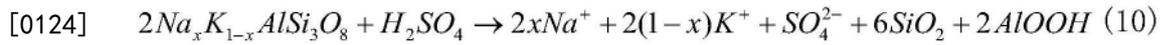
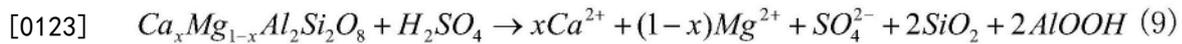
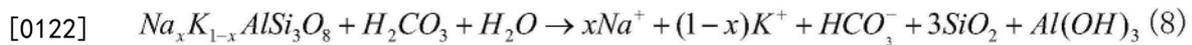
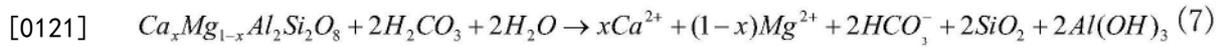
HCO_3^- 为1:2:2, HNO_3 : $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$: HCO_3^- 为1:1:1, 而产生 CO_2 时, 产生的 HCO_3^- 为0, H_2SO_4 : $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$: CO_2 将变为1:1:1, HNO_3 : $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$: HCO_3^- 变为2:1:1. 不同的情景将对碳酸盐溶蚀量、 HCO_3^- 通量及 CO_2 量产生较大的影响。

[0113] (1) 碳酸与外源酸共同作用下碳酸盐岩化学风化 ($0 \leq x \leq 1$):

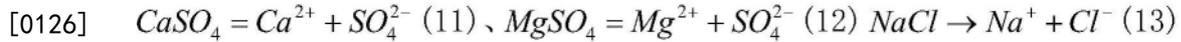


[0119] 步骤3中, 由于各个流域中缺测 NO_3^- , 在忽略硝酸而主要考虑硫化物氧化形成的硫酸参与硅酸盐岩化学风化的情景下, 主要有以下化学风化和溶蚀过程。

[0120] (2) 硅酸盐岩化学风化 ($0 \leq x \leq 1$):



[0125] (3) 蒸发盐岩溶解:



[0127] 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 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.2 \pm 0.5$, $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+ = 0.5 \pm 0.25$) 分离硅酸盐岩风化产生的阳离子含量。

[0128] 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含量比分别为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.17$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.02$, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1$ 。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。

[0129] 在大气校正后, 硅酸盐岩化学风化水样中的硅酸盐岩产生的 Na^+ 和 K^+ 成分可根据以下表达式计算:

$$[0130] \quad [Na^+]_{sil} = [Na^+]_{river} - [Na^+]_{eva} - [Na^+]_{atm} = [Na^+]_{river}^* - [Cl^-]_{river}^* \quad (14)$$

$$[0131] \quad [K^+]_{sil} = [K^+]_{river}^* - [K^+]_{atm} \quad (15)$$

[0132] 式中： $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化产生的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{river}$ 为河水中的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{eva}$ 为蒸发盐岩化学溶蚀产生的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{atm}$ 为来源于大气的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{river}^*$ 为河水中扣除了大气来源后的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[Cl^-]_{river}^*$ 为蒸发盐岩化学溶蚀产生的 Cl^- ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化产生的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{river}^*$ 为河水中的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{atm}$ 为来源于大气的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)。

[0133] 硅酸盐岩化学风化端元中 Ca^{2+}/Na^+ 和 Mg^{2+}/K^+ 的比值采用 0.2 ± 0.5 和 0.5 ± 0.25 作为计算硅酸盐岩化学风化产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的数值。 $[Ca^{2+}]_{sil}$ 和 $[Mg^{2+}]_{sil}$ 可由以下公式计算：

$$[0134] \quad [Ca^{2+}]_{sil} = [Na^+]_{sil} \times (Ca^{2+}/Na^+)_{sil} \quad (16)$$

$$[0135] \quad [Mg^{2+}]_{sil} = [K^+]_{sil} \times (Mg^{2+}/K^+)_{sil} \quad (17)$$

[0136] 式中： $[Ca^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$)， $[Mg^{2+}]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$)。 $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化产生的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化产生的 K^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $(Ca^{2+}/Na^+)_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化端元中 Ca^{2+} 与 Na^+ 的端元比， $(Mg^{2+}/K^+)_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化端元中 Mg^{2+} 与 K^+ 的端元比。

[0137] 蒸发盐岩矿物溶解产生的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相互平衡，而 Cl^- 与 Na^+ 平衡。蒸发盐岩溶解组分中的离子含量比分别为 $Ca^{2+}/Na^+ = 0.17$ ， $Mg^{2+}/Na^+ = 0.02$ ， $[SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = 1$ ，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。参考Wang et al. (2016)关于蒸发盐岩溶解阳离子组分计算公式， Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量如下：

$$[0138] \quad [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{eva} \quad (18)$$

$$[0139] \quad [Na^+]_{eva} = [Na^+]_{riv} - [Na^+]_{sil} - [Na^+]_{atm} = [Na^+]_{riv}^* - [Na^+]_{sil} \quad (19)$$

$$[0140] \quad [Ca^{2+}]_{eva} = [Na^+]_{eva} \times (Ca^{2+}/Na^+)_{eva} \quad (20)$$

$$[0141] \quad [Mg^{2+}]_{eva} = [Na^+]_{eva} \times (Mg^{2+}/Na^+)_{eva} \quad (21)$$

[0142] 碳酸盐岩化学风化，通过分析大气输入、硅酸盐岩化学风化和蒸发盐岩溶解产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度，可以使用以下公式计算碳酸盐岩化学风化产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ：

$$[0143] \quad [Ca^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+}]_{riv} - [Ca^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+}]_{eva} - [Ca^{2+}]_{atm} \quad (22)$$

$$[0144] \quad [Mg^{2+}]_{carb} = [Mg^{2+}]_{riv} - [Mg^{2+}]_{sil} - [Mg^{2+}]_{eva} - [Mg^{2+}]_{atm} \quad (23)$$

$$[0145] \quad [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} = [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{sil} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{eva} \quad (24)$$

[0146] 式中： $[X]_{riv}^*$ 表示扣除大气输入后的河水中离子[X]浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+}]_{riv}$ 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 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^*$ 为河水中扣除大气输入后的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)， $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

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 ($\mu\text{mol/L}$)。步骤4量化 H_2SO_4 参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化份额

[0147] 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:

$$[0148] \quad TZ_{carb}^+ = 2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (25)$$

$$[0149] \quad TZ_{sil}^+ = [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (26)$$

$$[0150] \quad \gamma_{sil} = TZ_{sil}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (27)、\quad \gamma_{carb} = TZ_{carb}^+ / (TZ_{carb}^+ + TZ_{sil}^+) \quad (28)$$

$$[0151] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} = [SO_4^{2-}]_{riv}^* - [SO_4^{2-}]_{eva} = [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} + [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (29)$$

$$[0152] \quad [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = \gamma_{carb} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (30)、\quad [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} = \gamma_{sil} \times [SO_4^{2-}]_{oxi} \quad (31)$$

$$[0153] \quad \lambda_{sil}^{K^+Na^+} = ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (32)$$

$$[0154] \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} = ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) / TZ_{sil}^+ \quad (33)$$

$$[0155] \quad \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{K^+} = [K^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (34)$$

$$[0156] \quad \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / ([K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil}) \quad (35)$$

$$[0157] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (36)$$

$$[0158] \quad \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) \quad (37)$$

$$[0159] \quad \lambda_{sil}^{K^+} = [K^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{K^+} \times \lambda_{sil}^{K^+Na^+} \quad (38)$$

$$[0160] \quad \lambda_{sil}^{Na^+} = [Na^+]_{sil} / TZ_{sil}^+ = \lambda_{sil-(K^+Na^+)}^{Na^+} \times \lambda_{sil}^{K^+Na^+} \quad (39)$$

$$[0161] \quad \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Ca^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} \quad (40)$$

$$[0162] \quad \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{sil} / (TZ_{sil}^+) = \lambda_{sil-(Ca^{2+}Mg^{2+})}^{Mg^{2+}} \times \lambda_{sil}^{Ca^{2+}Mg^{2+}} \quad (41)$$

$$[0163] \quad \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (42)$$

$$[0164] \quad \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]_{carb} / ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) \quad (43)$$

$$[0165] \quad [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (44)、\quad [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (45)$$

$$[0166] \quad [Ca^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Ca^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (46)、\quad [Mg^{2+}]_{sil}^{H_2SO_4} = \lambda_{sil}^{Mg^{2+}} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (47)$$

$$[0167] \quad [K^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{K^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (48)、\quad [Na^+]_{sil}^{H_2SO_4} = 2 \times \lambda_{sil}^{Na^+} \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi} \quad (49)$$

[0168] 其中: 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（由黄铁矿、大气沉降或人为输入的硫化物氧化而成）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-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[SO_4^{2-}]_{eva}$ 为蒸发盐岩溶蚀释放的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)， $[Na^+]_{sil}$ 为硅酸盐岩溶蚀释放的 Na^+ ($\mu\text{mol/L}$)， $[K^+]_{sil}$ 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 ($\mu\text{mol/L}$)。

[0169] 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：

$$[0170] \quad [SO_4^{2-}]_{oxi} \leq \frac{1}{2} \times (2 \times ([Ca^{2+}]_{carb} + [Mg^{2+}]_{carb}) + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil} + [Mg^{2+}]_{sil}) + [K^+]_{sil} + [Na^+]_{sil} - [HCO_3^-]_{riv}^*) \quad (50)$$

[0171] 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^+ ($\mu\text{mol/L}$)。

[0172] 步骤5外源酸参与下硅酸盐岩化学风化输入 HCO_3^- 诊断识别

[0173] 为了计算碳酸盐岩的风化速率，首先要得到相应的 $[HCO_3^-]_{carb}$ 值。在计算 H_2CO_3 风化碳酸盐岩的风化速率和 CO_2 消耗量时，需要先扣除碳酸风化硅酸盐岩产生的 HCO_3^- 和外源酸风化碳酸盐释放的 $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4+HNO_3}$ 。由于硫酸风化硅酸盐岩不产生 CO_2 消耗，但是会产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 及 K^+ 。只有碳酸风化硅酸盐岩的过程才会产生 CO_2 消耗。因此，在估算硅酸盐岩化学风化消耗的 CO_2 时，若考虑硫酸对硅酸盐岩的影响，需通过扣除硫酸参与下产生的 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 以及 Na^+ 、 K^+ 的干扰作用才能准确计算碳酸溶蚀硅酸盐岩产生 HCO_3^- 。根据碳酸与硫酸混合溶蚀下 HCO_3^- 与 SO_4^{2-} 的离子摩尔浓度比($[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}]=2$)。这里假定硅酸盐在 H_2CO_3 和硫酸侵蚀过程中达到溶蚀平衡(由于数据缺失,本发明忽略硝酸对硅酸盐岩化学风化的影响),则硅酸盐岩产生 HCO_3^- 可以使用以下方程:

$$[0174] \quad [HCO_3^-]_{sil} = [Na^+ + K^+ + 2 \times (Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} - [Na^+ + K^+ + 2 \times (Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{sil}^{H_2SO_4} \quad (51)$$

$$= [Na^+]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} + [K^+]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} + 2 \times ([Ca^{2+}]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4} + [Mg^{2+}]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4}) - 2 \times [SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$$

[0175] 式中, $[HCO_3^-]_{sil}$ 是硅酸盐在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- 浓度($\mu\text{mol/L}$), $[Na^+ + K^+ + 2 \times (Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4}$ 为碳酸和硫酸作用下硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量($\mu\text{mol/L}$), $[Na^+ + K^+ + 2 \times (Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{sil}^{H_2SO_4}$ 为硫酸作用下硅酸盐岩化学风化释放的阳离子含量($\mu\text{mol/L}$), $[Na^+]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4}$ 为碳酸和硫酸作用下硅酸盐岩化学风化释放的 Na^+ 含量($\mu\text{mol/L}$), $[K^+]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4}$ 为碳酸和硫酸作用下硅酸盐岩化学风化释放的 K^+ 含量($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+}]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4}$ 为碳酸和硫酸作用下硅酸盐岩化学风化释放的 Ca^{2+} 含量($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{sil}^{H_2CO_3+H_2SO_4}$ 为碳酸和硫酸作用下硅酸盐岩化学风化释放的 Mg^{2+} 含量($\mu\text{mol/L}$), $[SO_4^{2-}]_{sil}^{oxi}$ 为参与硅酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。

[0176] 步骤6外源酸参与下碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 诊断

[0177] 本发明将水体中 HCO_3^- 归因于碳酸参与碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 、碳酸参与硅酸盐岩风化产生的 HCO_3^- 以及硫酸和硝酸参与碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 。然而,硫酸和硝酸参与碳酸盐岩化学风化是否会最终产生的 HCO_3^- 还是 CO_2 ,要根据具体情况而定。本发明将分两种情景进行研究,其一是认为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- ,其二是认为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 。

[0178] (1)当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时,各情景下 HCO_3^- 输入通量计算如下:

[0179] ①为了确定碳酸盐岩化学风化(包括碳酸和外源酸溶解侵蚀)过程中产生的 $[HCO_3^-]$,根据步骤3中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 的关系,水体中 HCO_3^- 可以下式进行计算:

$$[0180] \quad [HCO_3^-]_{carb} = [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4+HNO_3} = [HCO_3^-]_{riv}^* - [HCO_3^-]_{sil} \quad (52)$$

[0181] 式中: $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 是河水中扣除大气输入后的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$); $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐岩溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$); $[HCO_3^-]_{sil}$ 是硅酸盐岩在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- 浓度($\mu\text{mol/L}$)。 $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 是由河水中碳酸风化碳酸盐岩产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$); $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4+HNO_3}$ 是河水中碳酸盐岩溶解和外源酸(H_2SO_4 和 HNO_3)侵蚀产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$); $[HCO_3^-]_{sil}^{H_2CO_3}$ 是由河水中碳酸风化硅酸盐岩产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0182] ②根据式(2-4),碳酸风化碳酸盐过程中产生的 HCO_3^- 含量为:

$$[0183] \quad [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} = 2 \times ([Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} + [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}) \quad (53)$$

$$= 2 \times ([HCO_3^-]_{carb} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb})$$

[0184] 式中: $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 是由河水中碳酸风化碳酸盐岩产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$);

$[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐岩溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

[0185] ③硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 含量为:

$$[0186] \quad [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} = 2 \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (54)$$

[0187] 式中: $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- , $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} 。

[0188] ④而 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 含量为:

$$[0189] \quad [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} = [HCO_3^-]_{carb} - [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} \\ = 2 \times [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} + [HCO_3^-]_{sil} - [HCO_3^-]_{riv}^* - 2 \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (55)$$

[0190] 式中: $[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 是河水中因硝酸溶蚀碳酸盐而产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐岩溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 是由河水中碳酸风化碳酸盐岩产生的 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^- ($\mu\text{mol/L}$), $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{sil}$ 为硅酸盐岩化学风化释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0191] (2) 当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时, 硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应并不产生 HCO_3^- , 此时, 河水中 HCO_3^- 则是由碳酸与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化产生。由于监测数据中缺乏 NO_3^- , 因为此时的推导并不能根据上述 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 的关系推导, 而应通过 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 阳离子含量与参与风化的 SO_4^{2-} 含量进行减法推导。

[0192] ①碳酸与碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 输入通量计算如下:

$$[0193] \quad \delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} = [HCO_3^-]_{carb} = [HCO_3^-]_{riv}^* - [HCO_3^-]_{sil} \quad (56)$$

[0194] ②硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 含量为:

$$[0195] \quad \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} = (\lambda_{carb}^{Ca^{2+}} + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}}) \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} = [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (57)$$

[0196] ③硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 含量为:

$$[0197] \quad \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3} = [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - \frac{1}{2} \times \delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (58)$$

[0198] ④硝酸溶蚀碳酸盐过程中涉及的 NO_3^- 含量为:

$$[0199] \quad \delta[NO_3^-]_{carb} = 2 \times (\delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3}) \\ = 2 \times [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^* - \delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - 2 \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \quad (59)$$

[0200] 式中: $\delta[NO_3^-]_{carb}$ 为当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时参与碳酸盐岩化学风化反应的 NO_3^- 量 ($\mu\text{mol/L}$); $\delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 、 $\delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 分别为当硝酸

[0201] 和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时硝酸溶蚀碳酸盐释放的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (μ

mol/L); $\delta[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 、 $\delta[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 分别为当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时硫酸溶蚀碳酸盐释放的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$); $\delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$); $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 是河水中扣除大气输入后的总 HCO_3^- ; $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$); $[HCO_3^-]_{sil}$ 是硅酸盐在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$); $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 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, $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{riv}^*$ 为河水中扣除大气输入后的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度

[0202] ($\mu\text{mol/L}$)。

[0203] 步骤7基于实测 HCO_3^- 和离子电荷的方法验证

[0204] 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^- :

$$[0205] \quad [HCO_3^-]_{\text{Theoretical}} = [HCO_3^-]_{\text{carb}} + [HCO_3^-]_{\text{sil}} \quad (60)$$

[0206] 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^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{\text{carb}}$ 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^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0207] 基于流域碳酸盐岩化学风化产生的 HCO_3^- 理论值,在扣除硅酸盐岩化学风化及蒸发盐岩溶蚀的影响下,逐渐考虑硫酸和硝酸在风化碳酸盐岩过程中产生的 HCO_3^- ,并与流域实测的 HCO_3^- 进行线性回归拟合,通过拟合系数及拟合优度 R^2 表征理论数据与实测数据的匹配性,以论证外源酸对碳酸盐岩化学风化 HCO_3^- 通量的影响。此外,本发明又基于流域碳酸盐岩化学风化过程中正负离子守恒定律进行二次验证,本发明将不同酸风化情景下碳酸盐岩化学风化产生的阴离子当量与流域中碳酸盐岩真实风化情景下推导出的阳离子当量进行线性回归拟合,以证实外源酸对碳酸盐岩化学风化的影响。

[0208] 步骤8量化外源酸对碳酸盐岩化学风化输入的 HCO_3^- 贡献

[0209] 因此,当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时,硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$[0210] \quad \begin{aligned} Con_{HCO_3^-}^{HNO_3} &= [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} / [HCO_3^-]_{carb} \times 100\% \\ &= (2 \times [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} + [HCO_3^-]_{sil}) / ([HCO_3^-]_{riv}^* - [HCO_3^-]_{sil}) \times 100\% \end{aligned} \quad (61)$$

[0211] 式中: $Con_{HCO_3^-}^{HNO_3}$ 为硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率(%), $[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 是河水中因硝酸溶蚀碳酸盐而产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{sil}$ 是硅酸盐在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0212] 硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$\begin{aligned} \text{Con}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{H}_2\text{SO}_4} &= [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} / [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} \times 100\% \\ \text{[0213]} \quad &= 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}} / ([\text{HCO}_3^-]_{\text{riv}}^* - [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}) \times 100\% \end{aligned} \quad (62)$$

[0214] 式中: $\text{Con}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率(%), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{riv}}^*$ 为扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{carb}}^{\text{oxi}}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的 SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 是硅酸盐在碳酸和硫酸侵蚀过程中产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0215] 外源酸(硫酸和硝酸)溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率为:

$$\text{Con}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4} = ([\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}) / [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} \times 100\% \quad (63)$$

[0217] 式中: $\text{Con}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 对碳酸盐岩化学风化产生的总 HCO_3^- 的贡献率(%), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}^{\text{HNO}_3}$ 是河水中因硝酸溶蚀碳酸盐而产生的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0218] 而当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时,河水中 HCO_3^- 为碳酸与碳酸盐岩和硅酸盐岩反应生成。

[0219] 步骤9外源酸对碳酸盐岩化学风化速率的贡献

[0220] (1)当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时,不同情景下碳酸盐岩化学风化速率计算如下:

[0221] ①对于碳酸盐岩化学风化量,扣除硫酸和硝酸的影响后,碳酸盐岩溶解的离子量为:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} &= \lambda_{\text{carb}}^{\text{Ca}^{2+}} \times [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} \\ \text{[0222]} \quad &= \lambda_{\text{carb}}^{\text{Ca}^{2+}} \times ([\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}) \end{aligned} \quad (64)$$

[0223] 式中: $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{\text{carb}}^{\text{Ca}^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} &= \lambda_{\text{carb}}^{\text{Mg}^{2+}} \times [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3} \\ \text{[0224]} \quad &= \lambda_{\text{carb}}^{\text{Mg}^{2+}} \times ([\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}) \end{aligned} \quad (65)$$

[0225] 式中: $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{\text{carb}}^{\text{Mg}^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸

盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐溶解产生的总 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

$$\begin{aligned}
 TDS_{carb}^{H_2CO_3} &= [CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 60 + [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 40 + [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 24 \\
 [0226] \quad &= \frac{1}{2} \times [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} \times 60 + [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 40 + [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 24 \quad (66) \\
 &= (60 + \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times 40 + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times 24) \times ([HCO_3^-]_{carb} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb})
 \end{aligned}$$

[0227] 式中: $TDS_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的离子含量 (g/m^3), $[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} , $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $[HCO_3^-]_{carb}$ 是河水中碳酸盐溶解产生 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb}$ 为碳酸盐岩化学风化输入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为被碳酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。

[0228] ②硝酸对碳酸盐岩溶解的离子量分别为:

$$\begin{aligned}
 TDS_{carb}^{HNO_3} &= [CO_3^{2-}]_{carb}^{HNO_3} \times 60 + [Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 40 + [Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 24 \\
 [0229] \quad &= [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} \times 60 + [Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 40 + [Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 24 \quad (67) \\
 &= (60 + \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times 40 + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times 24) \times [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}
 \end{aligned}$$

[0230] 式中: $TDS_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩产生的离子含量 (g/m^3), $[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $[CO_3^{2-}]_{carb}^{HNO_3}$ 为被硝酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)。③硫酸对碳酸盐岩溶解的离子量分别为:

$$\begin{aligned}
 TDS_{carb}^{H_2SO_4} &= [CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 60 + [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 40 + [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 24 \\
 [0231] \quad &= [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4} \times 60 + [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 40 + [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 24 \quad (68) \\
 &= (60 + \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times 40 + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times 24) \times [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}
 \end{aligned}$$

[0232] 式中: $TDS_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩产生的离子含量 (g/m^3), $[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的

HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$) , $[CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为被硫酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$) 。

[0233] ④考虑碳酸、硫酸及硝酸的混合溶蚀时,碳酸盐岩溶解的离子量为:

$$\begin{aligned} TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4} &= ([CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2CO_3} + [CO_3^{2-}]_{carb}^{HNO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}) \times 60 \\ &= \left(\frac{1}{2} \times [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}\right) \times 60 \\ &+ ([Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} + [Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} + [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}) \times 40 \\ &+ ([Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} + [Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3} + [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}) \times 24 \end{aligned} \quad (69)$$

[0235] 式中: $TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 为硝酸、硫酸及碳酸风化碳酸盐岩产生的离子含量 (g/m^3) , $[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$) , $[CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为被碳酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$) , $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$) , $[CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为被硫酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$) , $[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$) , $[CO_3^{2-}]_{carb}^{HNO_3}$ 为被硝酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$) 。

[0236] (2) 当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应产生 CO_2 时,则不同情景下碳酸盐岩化学风化速率计算如下:

[0237] ①硝酸对碳酸盐岩溶解的离子摩尔量分别为:

$$\begin{aligned} \delta TDS_{carb}^{H_2CO_3} &= \delta [CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 60 + \delta [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 40 + \delta [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 24 \\ &= \frac{1}{2} \times \delta [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} \times 60 + \delta [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 40 + \delta [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3} \times 24 \\ &= \frac{1}{2} \times (60 + \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times 40 + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times 24) \times ([HCO_3^-]_{riv}^* - [HCO_3^-]_{sil}) \end{aligned} \quad (70)$$

[0239] 式中: $\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时碳酸风化石碳酸盐岩的产生的离子含量 (g/m^3) , $\delta [Ca^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时碳酸风化石碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $\delta [Mg^{2+}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时碳酸风化石碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) , $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $\delta [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时碳酸

风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $\delta[CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时被碳酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $[HCO_3^-]_{riv}^*$ 扣除大气校正后河水中的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)。

[0240] ②硝酸对碳酸盐岩溶解的离子摩尔量分别为:

$$\begin{aligned} \delta TDS_{carb}^{HNO_3} &= \delta[CO_3^{2-}]_{carb}^{HNO_3} \times 60 + \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 40 + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 24 \\ [0241] \quad &= \delta[CO_2]_{carb}^{HNO_3} \times 60 + \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 40 + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3} \times 24 \quad (71) \\ &= \frac{1}{2} \times (60 + \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times 40 + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times 24) \times [HNO_3]_{carb} \end{aligned}$$

[0242] 式中: $\delta TDS_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硝酸风化碳酸盐岩的产生的离子含量 (g/m^3), $\delta[Ca^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硝酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $\delta[Mg^{2+}]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硝酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $\delta[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硝酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $\delta[CO_3^{2-}]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时被硝酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $\delta[CO_2]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硝酸风化碳酸盐岩消耗的 CO_2 ($\mu\text{mol/L}$), $[HNO_3]_{carb}$ 参与碳酸盐岩化学风化的硝酸浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

[0243] ③硫酸对碳酸盐岩溶解的离子摩尔量分别为:

$$\begin{aligned} \delta TDS_{carb}^{H_2SO_4} &= \delta[CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 60 + \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 40 + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 24 \\ [0244] \quad &= \delta[CO_2]_{carb}^{H_2SO_4} \times 60 + \delta[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 40 + \delta[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4} \times 24 \quad (72) \\ &= (60 + \lambda_{carb}^{Ca^{2+}} \times 40 + \lambda_{carb}^{Mg^{2+}} \times 24) \times [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} \end{aligned}$$

[0245] 式中: $\delta TDS_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硫酸风化碳酸盐岩的产生的离子含量 (g/m^3), $\delta[Ca^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硫酸风化碳酸盐岩产生的 Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Ca^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中石灰岩化学风化的比例系数, $\delta[Mg^{2+}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硫酸风化碳酸盐岩产生的 Mg^{2+} ($\mu\text{mol/L}$), $\lambda_{carb}^{Mg^{2+}}$ 为硫酸参与碳酸盐岩中白云岩化学风化的比例系数, $\delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时硫酸风化碳酸盐岩释放的 HCO_3^- ($\mu\text{mol/L}$), $\delta[CO_3^{2-}]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时被硫酸风化的碳酸盐岩中的 CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$), $\delta[CO_2]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硝酸和硫酸

与碳酸盐岩化学风化反应仅产生CO₂情景时硫酸风化碳酸盐岩消耗的CO₂ (μmol/L) ,
[SO₄²⁻]_{carb}^{oxi} 为参与碳酸盐岩化学风化的SO₄²⁻ (μmol/L)。

[0246] ④考虑碳酸和硫酸及硝酸的混合溶蚀时,碳酸盐岩化学风化溶解的离子摩尔量为:

$$[0247] \quad \delta TDS_{carb-CO_2}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4} = \delta TDS_{carb}^{H_2CO_3} + \delta TDS_{carb}^{HNO_3} + \delta TDS_{carb}^{H_2SO_4} \quad (73)$$

[0248] 式中: $\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $\delta TDS_{carb}^{HNO_3}$ 、 $\delta TDS_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生CO₂情景时碳酸、硝酸和硫酸及三者风化碳酸盐岩的产生的离子含量(g/m³)。

[0249] 各情景下碳酸盐岩的风化量为:

$$[0250] \quad WR_{carb}^{H_2CO_3} (\delta WR_{carb}^{H_2CO_3}) = TDS_{carb}^{H_2CO_3} (\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (74)$$

$$[0251] \quad WR_{carb}^{HNO_3} (\delta WR_{carb}^{HNO_3}) = TDS_{carb}^{HNO_3} (\delta TDS_{carb}^{HNO_3}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (75)$$

$$[0252] \quad WR_{carb}^{H_2SO_4} (\delta WR_{carb}^{H_2SO_4}) = TDS_{carb}^{H_2SO_4} (\delta TDS_{carb}^{H_2SO_4}) \times Q/S \times 10^{-3} \quad (76)$$

$$[0253] \quad \begin{aligned} & WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4} (\delta WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}) \\ & = TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4} (\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}) \times Q/S \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (77)$$

$$[0254] \quad R = 10^6 \times Q/S \quad (78)$$

[0255] 式中: $WR_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $WR_{carb}^{HNO_3}$ 、 $WR_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生HCO₃⁻时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的风化速率(t km⁻² yr⁻¹); $TDS_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $TDS_{carb}^{HNO_3}$ 、 $TDS_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生HCO₃⁻情景时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的产生的离子含量(g/m³); $\delta WR_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $\delta WR_{carb}^{HNO_3}$ 、 $\delta WR_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $\delta WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩反应产生CO₂情景时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的风化速率(t km⁻² yr⁻¹); $\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $\delta TDS_{carb}^{HNO_3}$ 、 $\delta TDS_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $\delta TDS_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生CO₂情景时碳酸、硝酸和硫酸及三者风化碳酸盐岩的产生的离子含量(g/m³); Q为流域年径流量(km³ yr⁻¹); S为流域面积(km²)。

$$[0256] \quad C_{WR_{carb}^{HNO_3}} = \frac{WR_{carb}^{HNO_3}}{WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}} \times 100\% \quad (79)$$

$$[0257] \quad C_{WR_{carb}^{H_2SO_4}} = \frac{WR_{carb}^{H_2SO_4}}{WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}} \times 100\% \quad (80)$$

$$[0258] \quad C_{WR_{carb}^{HNO_3+H_2SO_4}} = \frac{WR_{carb}^{HNO_3} + WR_{carb}^{H_2SO_4}}{WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}} \times 100\% \quad (81)$$

$$[0259] \quad \delta C_{WR_{carb}^{HNO_3}} = \frac{\delta WR_{carb}^{HNO_3}}{\delta WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}} \times 100\% \quad (82)$$

$$[0260] \quad \delta C_{WR_{carb}^{H_2SO_4}} = \frac{\delta WR_{carb}^{H_2SO_4}}{\delta WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}} \times 100\% \quad (83)$$

$$[0261] \quad \delta C_{WR_{carb}^{HNO_3+H_2SO_4}} = \frac{\delta WR_{carb}^{HNO_3} + \delta WR_{carb}^{H_2SO_4}}{\delta WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}} \times 100\% \quad (84)$$

[0262] 式中： $C_{WR_{carb}^{HNO_3}}$ 、 $C_{WR_{carb}^{H_2SO_4}}$ 和 $C_{WR_{carb}^{HNO_3+H_2SO_4}}$ 分别是硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时 HNO_3 和 H_2SO_4 及其二者对碳酸盐岩化学风化速率的贡献比例(%)； $WR_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $WR_{carb}^{HNO_3}$ 、 $WR_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的风化速率($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)； $\delta WR_{carb}^{H_2CO_3}$ 、 $\delta WR_{carb}^{HNO_3}$ 、 $\delta WR_{carb}^{H_2SO_4}$ 和 $\delta WR_{carb}^{H_2CO_3+HNO_3+H_2SO_4}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩反应产生 CO_2 情景时碳酸、硝酸、硫酸及三者风化碳酸盐岩的风化速率($t \text{ km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)； $\delta C_{WR_{carb}^{HNO_3}}$ 、 $\delta C_{WR_{carb}^{H_2SO_4}}$ 和 $\delta C_{WR_{carb}^{HNO_3+H_2SO_4}}$ 分别为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 情景时 HNO_3 和 H_2SO_4 及其二者对碳酸盐岩化学风化速率的贡献比例(%)。

[0263] 步骤10外源酸对碳酸盐岩化学风化 CO_2 消耗的影响

[0264] (1)当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 HCO_3^- 时, CO_2 消耗量计算如下:

[0265] ①若考虑 HNO_3 和 H_2SO_4 的影响时,碳酸盐岩化学风化的真实 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$[0266] \quad \phi CO_2 = \frac{1}{2} \times [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} = [HCO_3^-]_{carb} - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]_{carb} \quad (85)$$

[0267] ②若忽略硝酸而仅考虑硫酸的影响下,则碳酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$[0268] \quad \lambda CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}) \quad (86)$$

[0269] ③若不考虑硫酸仅考虑硝酸的影响,则碳酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$[0270] \quad \varphi CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}) \quad (87)$$

[0271] ④若硫酸和硝酸的影响都不考虑时,则碳酸盐岩化学风化的 CO_2 消耗摩尔浓度为:

$$[0272] \quad \gamma CO_2 = \frac{1}{2} \times ([HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3} + [HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}) \quad (88)$$

[0273] (2)当硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生 CO_2 时,则

[0274] ① CO_2 潜在消耗摩尔浓度计算如下:

$$[0275] \quad \rho CO_2 = \frac{1}{2} \times \rho [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} \quad (89)$$

[0276] ② CO_2 净消耗摩尔浓度计算如下:

$$[0277] \quad \delta CO_2 = \frac{1}{2} \times \delta [HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3} - [SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi} - \frac{1}{2} \times [NO_3^-]_{carb} \quad (90)$$

[0278] 流域岩石风化 CO_2 消耗通量及总量分别为

$$[0279] \quad F_{CO_2} = f(\phi CO_2, \lambda CO_2, \varphi CO_2, \gamma CO_2, \rho CO_2, \delta CO_2) \times M_{CO_2} \times R \times 10^{-3} \quad (91)$$

$$[0280] \quad WT_{CO_2} = 10^6 \times F_{CO_2} \times S \quad (92)$$

[0281] 外源酸对碳酸盐岩化学风化CO₂消耗通量的高估比例为

$$[0282] \quad C_{\phi CO_2} = \frac{\phi CO_2 - \phi CO_2}{\phi CO_2} \times 100\% \quad (93)、C_{\lambda CO_2} = \frac{\lambda CO_2 - \phi CO_2}{\lambda CO_2} \times 100\% \quad (94)$$

$$[0283] \quad C_{\gamma CO_2} = \frac{\gamma CO_2 - \phi CO_2}{\gamma CO_2} \times 100\% \quad (95)、C_{\rho CO_2} = \frac{\rho CO_2 - \delta CO_2}{\rho CO_2} \times 100\% \quad (96)$$

[0284] 式中： F_{CO_2} 为岩石风化CO₂消耗速率(t km⁻²yr⁻¹)； WT_{CO_2} 为流域岩石风化CO₂消耗总量(Tg yr⁻¹)； M_{CO_2} 为CO₂摩尔质量(g/mol)； S 为流域面积(km²)； R 为流域年径流深(mm)； ϕCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成HCO₃⁻情景时碳酸、硫酸及硝酸共同风化碳酸盐岩的CO₂消耗摩尔浓度(μmol/L)； λCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成HCO₃⁻情景时，不考虑硝酸的情况下碳酸和硫酸风化碳酸盐岩的CO₂消耗摩尔浓度(μmol/L)； ϕCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成HCO₃⁻情景时不考虑硫酸的情况下碳酸和硝酸共同风化碳酸盐岩的CO₂消耗摩尔浓度(μmol/L)； γCO_2 为外源酸与碳酸盐岩反应生成HCO₃⁻情景时，不考虑硫酸和硝酸的情况下碳酸盐岩化学风化潜在CO₂消耗摩尔浓度(μmol/L)； $C_{\phi CO_2}$ 、 $C_{\lambda CO_2}$ 和 $C_{\gamma CO_2}$ 分别是HNO₃、H₂SO₄及其二者对碳酸盐岩化学风化CO₂消耗通量的高估比例(%)； ρCO_2 和 ϕCO_2 分别为外源酸与碳酸盐岩反应生成CO₂情景时碳酸盐岩化学风化的CO₂潜在消耗量及净消耗量(扣除硫酸和硝酸作用下产生的CO₂) (μmol/L)； $C_{\rho CO_2}$ 为外源酸与碳酸盐岩反应生成CO₂情景时外源酸对碳酸盐岩化学风化消耗CO₂的影响(%)， $[SO_4^{2-}]_{carb}^{oxi}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的SO₄²⁻ (μmol/L)。
 $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为碳酸风化碳酸盐岩释放的HCO₃⁻ (μmol/L)， $[HCO_3^-]_{carb}^{H_2SO_4}$ 为硫酸风化碳酸盐岩释放的HCO₃⁻ (μmol/L)， $[HCO_3^-]_{carb}^{HNO_3}$ 为硝酸风化碳酸盐岩释放的HCO₃⁻ (μmol/L)， $\delta[HCO_3^-]_{carb}^{H_2CO_3}$ 为硝酸和硫酸与碳酸盐岩化学风化反应仅产生CO₂情景时碳酸风化碳酸盐岩释放的HCO₃⁻ (μmol/L)， $[NO_3^-]_{carb}$ 为参与碳酸盐岩化学风化的NO₃⁻ (μmol/L)。