

赤水河流域水化学特征与岩石风化机制

徐森^{1,2} 李思亮^{3*} 钟君³ 苏靖³ 陈率³

(¹中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081; ²中国科学院大学, 北京 100049; ³天津大学表层地球系统科学研究院, 天津 300072)

摘要 赤水河是长江上游唯一一条干流没有修筑大坝的一级支流, 对于探讨河流物质输送与流域岩石风化具有重要的意义。通过对赤水河全流域干流与主要支流进行系统采样, 分析了河水的水化学特征及其控制因素, 基于化学计量平衡与正演模型方法, 计算了大气来源、人为活动输入、硅酸盐岩与碳酸盐岩风化端元对河水溶质的相对贡献, 并对流域的岩石风化速率与大气 CO₂ 消耗速率进行了估算。结果表明: 赤水河流域河水阳离子组成以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主, 碳酸盐岩风化对河水阳离子的平均贡献率达到 77%, 大气来源、人为活动输入、硅酸盐岩风化对河水阳离子的平均贡献率分别约为 12%、3% 和 9%; 河水阴离子组成以 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 为主, 与长江和乌江等河流相比, 河水中 SO₄²⁻ 含量较高而 HCO₃⁻ 含量较低。流域硅酸盐岩风化速率与大气 CO₂ 消耗速率分别为 7 t · km⁻² · a⁻¹、1.7 × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹, 与其他位于西南喀斯特地区的河流接近; 仅考虑碳酸风化碳酸盐岩时, 流域碳酸盐岩风化速率约为 57.6 t · km⁻² · a⁻¹, 大气 CO₂ 消耗速率约为 4.52 × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹, 而在硫酸参与作用下, 流域碳酸盐岩风化速率增至为 74.6 t · km⁻² · a⁻¹, 大气 CO₂ 消耗速率减至为 1.74 × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹。硫酸的存在使得赤水河流域碳酸盐岩风化速率估算结果提高了约 30%, 而相对于其他西南喀斯特地区的河流, 由于河水中 SO₄²⁻ 含量较高而 HCO₃⁻ 含量较低, 使得其风化过程具有较低的大气 CO₂ 消耗速率。

关键词 水化学; 化学风化; CO₂ 消耗; 喀斯特流域; 赤水河

Hydrochemical characteristics and chemical weathering processes in Chishui River Basin.

XU Sen^{1,2}, LI Si-liang^{3*}, ZHONG Jun³, SU Jing³, CHEN Shuai³ (¹ Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³ Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China).

Abstract: Chishui River, the only tributary without the dam in the upper reaches of Yangtze River, is of importance for better understanding solute transportation in rivers and the chemical weathering processes. In this study, we investigated the hydrochemical characteristics of the mainstream and major tributaries and its major driving factors in Chishui River Basin. Mass balance and forward model approach were applied to calculate the contribution of different end-members, the chemical weathering rates, and the atmospheric CO₂ consumption rates in the river. The results showed that cations of the rivers were dominated by Ca²⁺ and Mg²⁺. The contributions of cations derived from atmospheric input, human activities, silicate weathering, and carbonate weathering were 12%, 3%, 9% and 77%, respectively. The anions of the rivers were dominated by HCO₃⁻ and SO₄²⁻. The Chishui River water had higher SO₄²⁻ and lower HCO₃⁻ concentrations compared with Yangtze River and Wujiang River. The weathering rates and CO₂ consumption rates of silicate were estimated to be 7 t · km⁻² · a⁻¹ and 1.7 × 10⁵ mol · km⁻² · a⁻¹, respectively, which were similar to those in other rivers located in karstic areas of southwest China. The weath-

国家重点研发计划项目(2016YFA0601000)和国家自然科学基金项目(41571130072)资助。

收稿日期: 2017-10-10 接受日期: 2017-12-26

* 通讯作者 E-mail: siliang.li@tju.edu.cn

ering rates and CO_2 consumption rates of carbonate were estimated to be $57.6 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ and $4.52 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ after excluding the impacts of sulfuric acid in weathering reactions, respectively. The weathering rates increased to $74.6 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ and CO_2 consumption rates decreased to $1.74 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ when considering the sulfuric acid as a carbonate weathering agent. The results suggested that the carbonate weathering rates increased by 30% due to the involvement of sulfuric acid. Due to higher concentration of SO_4^{2-} and lower concentration of HCO_3^- in water, CO_2 consumption rates were lower in the Chishui River compared to other rivers in karstic areas of southwest China.

Key words: water chemistry; chemical weathering; CO_2 consumption; karst basin; Chishui River.

河流是连接陆地与海洋的重要枢纽,是进行物质与能量交换的主要通道,河流中赋存的溶解性物质是区域气候、岩石风化、人为活动等环境因子共同作用的结果(韩贵琳,2002)。河流中的溶解性物质的化学组成变化取决于其物质来源和在水体中的化学平衡,因此,研究河流的水化学组成可以用于揭示流域大气降水、人为活动、岩石风化等环境因素对流域生态环境的影响(Meybeck,1987)。通过河水的化学计量平衡和化学通量估算可以反映流域岩石的化学风化过程及其碳汇效应,是目前研究流域化学风化的重要方面,并在国内外得到了广泛的应用(Gaillardet *et al.*,1999; Galy *et al.*,1999; Wu *et al.*,2005; Chetelat *et al.*,2008; Noh *et al.*,2009; Li *et al.*,2014)。岩石的化学风化过程与全球碳循环有着极为紧密的联系,岩石的化学风化通过消耗大气或土壤中的 CO_2 ,影响大气 CO_2 的平衡,进而影响全球的碳循环过程(Francelanord *et al.*,1997)。Hartmann等(2009)发现,全球岩石化学风化大约消耗 $0.24 \text{ Gt} \cdot \text{a}^{-1}$ 大气 CO_2 ,这与土地利用变化引起的 CO_2 排放量及化石燃料燃烧所产生的 CO_2 近似处于同一个数量级(Melnikov *et al.*,2006),是全球岩石化学风化 CO_2 消耗的重要组成部分,因此,研究流域岩石风化对于研究全球碳循环具有十分重要的意义。我国西南喀斯特河流大量的研究表明水化学主要受碳酸盐矿物化学风化溶解控制(Han *et al.*,2004; Xu *et al.*,2007; Li *et al.*,2008,2010; Xiao *et al.*,2015),并且硫循环过程中形成的硫酸广泛的参与了流域碳酸盐矿物的溶解和流域侵蚀(Li *et al.*,2008; 刘丛强等,2008)。我国西南地区是全球喀斯特最集中连片分布、集中分布面积最大的地区之一,因此对其岩石风化的精确估算对于全球碳循环研究具有重要的意义。

近年来,河流的自然性质和作用过程受到流域内不断加强的人类活动的影响,其中,水利大坝对河

流的拦截调蓄极其严重的改变了河流的自然生态环境(Humborg *et al.*,1997,2006; Milliman,1997; Yang *et al.*,2011),影响着河流生源要素向海洋的输送(刘丛强等,2009)。赤水河地处我国西南云、贵、川三省交界的喀斯特地区,是长江上游唯一一条干流没有修筑大坝的一级支流,保持着河流的自然状态,具有重要的生态环境保护意义(任晓冬等,2009),其物质输送和化学风化过程方面的研究还较为缺乏。本次研究通过对赤水河全流域干流与主要支流进行采样,利用河水水化学数据,研究河流的水化学特征与控制因素,进而探讨流域的岩石化学风化速率及其对大气 CO_2 的消耗,以期丰富我国喀斯特地区流域岩石化学风化的科学研究,并对其他地区河流相关研究提供理论参考。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

赤水河是长江上游较为重要的一级支流,位于云、贵、川三省的接壤地带,地理位置为 $104^{\circ}44'E-107^{\circ}1'E$, $27^{\circ}15'N-28^{\circ}50'N$,河流发源于云南省镇雄县鱼洞乡,至四川省合江县处入长江,全长约444.5 km,落差1588 m。赤水河流域地跨云南省的镇雄、威信,贵州省的毕节、大方、金沙、仁怀、习水、赤水,四川省的叙永、古蔺、合江13个县市,总面积约 18932 km^2 (任晓冬等,2009)。流域以茅台镇以上为上游,茅台镇至复兴镇为中游,复兴镇以下为下游,主要支流有母享河、二道河、桐梓河、古蔺河、习水河等(罗进等,2014)。流域地处中亚热带季风气候区,气候温暖湿润,降水量受地理环境的影响,从上中游至下游有递增的趋势,多年平均降水量在800~1200 mm,降水年内变化较大,5—10月份降水量占全年降水的80%左右(罗进等,2014)。

赤水河流域属扬子沉积区,上游地层主要是震旦系灯影组的白云岩,主要矿产有磷矿、重晶石、萤

石、铅锌矿等(耿金等 2013);中游地层主要以寒武系、奥陶系、志留系、二叠系、三叠系及侏罗系的灰岩类、白云岩类为主,其次有泥岩、砂页岩、含煤岩组,另外还有一定数量的玄武岩出露,主要矿产有煤(桐梓等)、硫化铁、磷、重晶石等;下游地层单一构造较为简单,主要为侏罗-白垩系的紫红色粉砂岩、泥岩,另外有少量的油页岩,在南部边缘地区有少量碳酸盐岩石分布在分水岭地带(罗进等 2014)。

1.2 样品采集与分析

本次采样时间为2017年7月,对赤水河全流域干流与主要支流表层河水进行采集,共采集干流水样品13个(M1~M13),支流河水样品25个(T1~T25),采样点分布如图1所示。河水温度(T)、pH和电导率(EC)采用意大利Hanna HI98292G多参数水质分析测定仪现场测定。样品采集后于24 h内用0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,过滤后在用于阳离子分析的样品中加入1滴超纯硝酸酸化至pH<2,用于阴离子分析的样品不添加保护剂,然后存储于聚乙烯瓶密封避光冷藏保存。河水HCO₃⁻值用浓度为0.02 mol·L⁻¹的稀盐酸溶液滴定,指示剂为甲基橙;K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺和溶解性硅使用美国Varian公司Vista MPX型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-

OES)测定;Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻使用美国Dionex公司的ICS-90型离子色谱仪测定,精度优于5%。样品测定过程中定期加入标准、平行和空白样品以保证数据质量。

2 结果与讨论

2.1 河流水化学特征

赤水河流域河水偏弱碱性,pH值7.4~8.8,平均值8.2,其中最小值位于流域下游支流大同河(T23),最大值位于流域上游支流九仓河(T13),干流pH平均值(8.14)略小于支流pH平均值(8.18)。河水电导率(EC)变化范围较大,为133~976 μs·cm⁻¹,平均值为522 μs·cm⁻¹。干流水总溶解性固体(TDS=K⁺+Na⁺+Ca²⁺+Mg²⁺+HCO₃⁻+SO₄²⁻+NO₃⁻+Cl⁻+SiO₂)的含量为267~335 mg·L⁻¹,平均值为306 mg·L⁻¹,远高于世界河流TDS平均值(69 mg·L⁻¹)(Gaillardet *et al.*, 1999),略高于我国长江(220 mg·L⁻¹)(Chetelat *et al.*, 2008)、西江(241 mg·L⁻¹)(Xu *et al.*, 2010)的TDS平均值,低于我国黄河的TDS平均值(557 mg·L⁻¹)(Fan *et al.*, 2014),接近西南地区乌江(265 mg·L⁻¹)(Zhong *et al.*, 2017)、北盘江(297 mg·L⁻¹)(Li *et al.*, 2008)

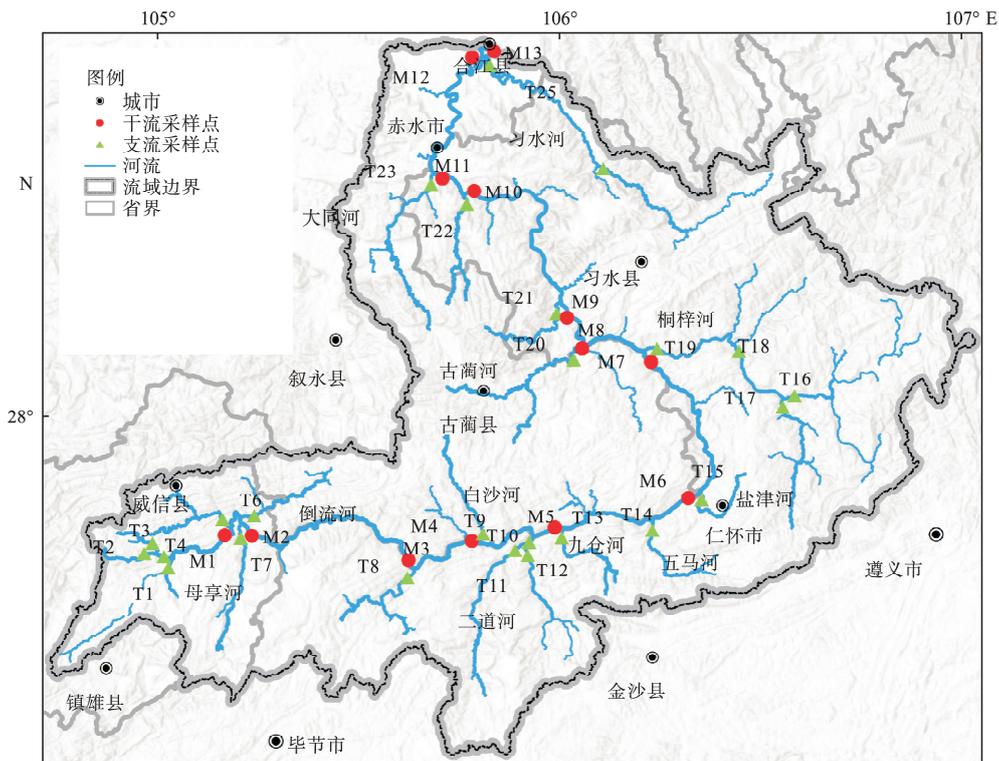


图1 研究区采样点位置示意图

Fig.1 Sampling locations in the Chishui River Basin

的河流 TDS 平均值; 支流的 TDS 值变化范围较大 (93~584 mg · L⁻¹) , 其中最低值点位于支流大同河 (T23) , 该河流流经地人口密度较低 , 且植被覆盖较好 , TDS 最高值点位于支流古蔺河 (T20) , 该河段流经古蔺县城区 , 容纳工业企业废水及城区生活污水 , 表现出污染水体特征。流域河水主要阳离子含量依次为 Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺ , 其中 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主要的阳离子 , 平均浓度分别为 1.46、0.44 mmol · L⁻¹ , 分别占阳离子当量的 47%~85%、11%~43% (以 meq · L⁻¹ 计 , 下同) , Na⁺、K⁺ 含量较少 , 平均浓度分别为 0.23、0.057 mmol · L⁻¹ , 分别占阳离子当量的 2%~14%、1%~3% ; 河水主要阴离子含量依次为 HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ (除 T20) , 以 HCO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 为主 , 平均浓度分别为 1.94、0.79 mmol · L⁻¹ , 除古蔺河 (T20) 外 , 河水中 HCO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 分别占阴离子当量的 40%~65% 和 25%~51% , NO₃⁻、Cl⁻ 平均浓度分别为 0.28、0.14 mmol · L⁻¹ , 分别占阴离子当量的 3%~15% 和 2%~7%。河水总阳离子当量 (TZ⁺ = [K⁺] + [Na⁺] + [Ca²⁺] + [Mg²⁺]) 的变化范围为 1.09~8.04 meq · L⁻¹ , 平均值为 4.12 meq · L⁻¹ , 明显的高于世界河流平均值 (1.13 meq · L⁻¹) (Gaillardet *et al.* , 1999) , 总阴离子当量 (TZ⁻ = [HCO₃⁻] + [SO₄²⁻] + [NO₃⁻] + [Cl⁻]) 的变化范围为 1.14~8.45 meq · L⁻¹ , 平均值为 3.98 meq · L⁻¹ , 水体无机离子电荷平衡系数 (NICB = (TZ⁺ - TZ⁻) / TZ⁺ × 100%) 介于 -10%~+10% , 无机电荷平衡较好 , 表明阴阳离子测试结果可信。

2.2 河流水化学的控制因素

Gibbs 图 (Gibbs , 1970) 通过反应 TDS 与 Na⁺ / (Na⁺ + Ca²⁺)、Cl⁻ / (HCO₃⁻ + Cl⁻) 的关系 , 将控制河流水化学的因素分为大气降水、蒸发-结晶与岩石风化三类。在 Gibbs 图中 (图 2) , 主要受大气降水补给的河流 , 其水体通常具有较高的 Na⁺ / (Na⁺ + Ca²⁺) 或 Cl⁻ / (HCO₃⁻ + Cl⁻) 比值 (接近于 1) 和较低的 TDS 值 , 代表此类河水的点通常分布在图中的右下角 , 其离子组成含量决定于大气中“蒸馏水”对海洋来源物质的稀释作用; TDS 值中等而 Na⁺ / (Na⁺ + Ca²⁺) 或 Cl⁻ / (HCO₃⁻ + Cl⁻) 比值在 0.5 左右或者小于 0.5 的 , 此类河水的点分布在图中的中部左侧 , 其离子主要来源于岩石的化学风化; TDS 值很高 , Na⁺ / (Na⁺ + Ca²⁺) 或 Cl⁻ / (HCO₃⁻ + Cl⁻) 比值也很高的河水 , 分布在图中的右上角 , 反映了该河流分布在蒸发作用很强的干旱区域 (王亚平等 , 2010) 。图 2 显示 , 流域

所有样品均落在岩石风化控制区域 , 表明河流水化学组成主要受岩石风化作用控制 , 这与我国乌江 (Han *et al.* , 2004) 、北盘江 (Li *et al.* , 2008) 等位于喀斯特地区的河流相一致。

Piper 图 (Piper , 1944) 可以直观反映河流水体主要离子组成特征 (图 3) , 并且辨别其控制端元。对阳离子而言 , 蒸发岩 (主要包括石膏和硬石膏岩、盐岩等) 风化产物通常落在 Na⁺ + K⁺ 一端 , 石灰岩风化产物中阳离子以 Ca²⁺ 为主 , 河水靠近 Ca²⁺ 一端 , 白云岩风化产物应落在 Ca²⁺ - Mg²⁺ 线中间 (Ca²⁺ : Mg²⁺ = 1 : 1) , 硅酸盐岩类矿物风化产物应落在 Ca²⁺ - Mg²⁺ 线偏向 Na⁺ + K⁺ 一端; 对阴离子而言 , 碳酸盐岩类矿物风化产物落在 HCO₃⁻ 一端 , 蒸发岩风化产物落在

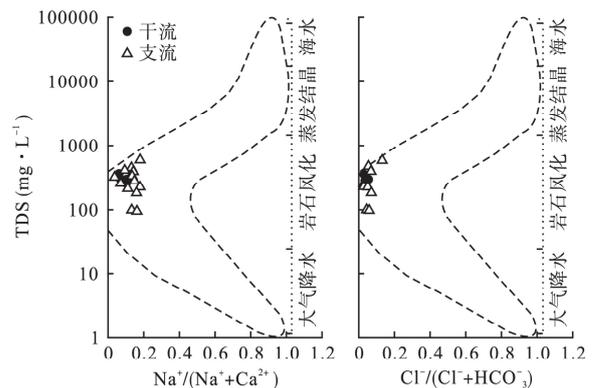


图 2 赤水河流域河水 Gibbs 图
Fig.2 Gibbs diagram of the samples in Chishui River Basin

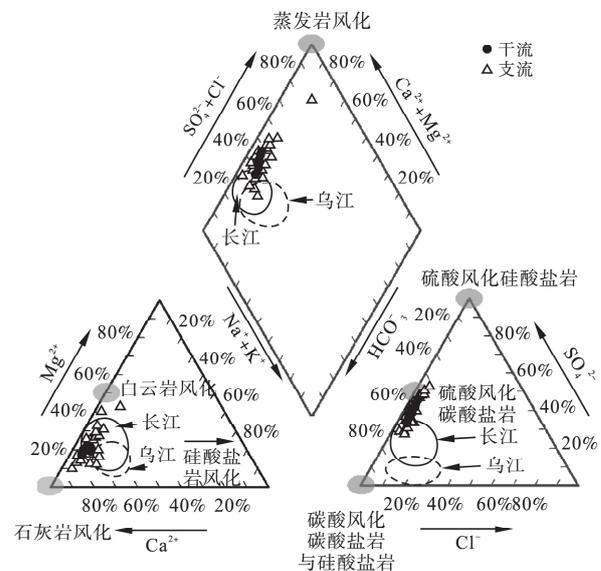


图 3 赤水河流域河水主要离子 Piper 图
Fig.3 Piper diagram of major ionic composition of the samples in Chishui River Basin

$\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 比例较高的一端(李甜甜等 2007)。赤水河流域河水主要阳离子为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 占到阳离子当量的 85%~97%, Na^+ 、 K^+ 含量较少, 与近年来长江(张连凯等 2016) 和乌江(黄奇波等 2016) 的水化学研究结果相比, 河水阳离子靠近 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 比例较高的方向, 显示了碳酸盐岩(白云岩+石灰岩) 风化作用的特点; 河水阴离子以 HCO_3^- 与 SO_4^{2-} 为主, 占到阴离子当量的 82%~94%, 与长江(张连凯等, 2016) 和乌江(黄奇波等 2016) 相比, 河水阴离子中 HCO_3^- 所占比例较低而 SO_4^{2-} 所占比例较高, 样品点分布更靠近 SO_4^{2-} 一端。在 Piper 图中, 与干流样品点分布相对集中相比, 支流样品点的分布较为分散, 反映了不同支流所在区域由于地质背景、生态环境、人类活动影响等的差异而导致的河水具有不同的离子组成。流域干流与支流主要离子组成表明流域河水水化学类型以 HCO_3^- -Ca 型为主, 具有污染水体特征的古蔺河(T20) 河水中 SO_4^{2-} 含量较高, 水化学类型为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ -Ca 型, 反映出河水可能受到来自其他来源的 SO_4^{2-} 的影响。

通过 Na^+ 校正的元素比值端元图可以根据不同岩性端元之间的对比鉴别流域不同岩石矿物风化对河水溶质的贡献(Gaillardet *et al.*, 1999), 从图 4 中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的变化关系可以看出, 赤水河流域河水主要分布在硅酸盐岩和碳酸盐岩风化端元区内, 并且靠近碳酸盐岩风化端元, 这与 Piper 图分析所得结果相同, 且与流域主要分布碳酸盐岩的地质背景相一致。从 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 的关系可以判断白云岩和石灰岩端元(Han *et al.*, 2004), 白云岩端元通常具有较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值(1) 和较低的 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值(0.01),

石灰岩端元具有较低的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值(0.03) 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值(0.005), 赤水河流域河水是两种端元混合作用的结果。

2.3 主要离子来源

河流中的主量离子主要来源于大气输入, 碳酸盐岩、硅酸盐岩、蒸发岩的化学风化溶解, 以及人为活动的输入(Meybeck, 1983; Gaillardet *et al.*, 1999; Chetelat *et al.*, 2008)。通过对河水的 Gibbs 图、Piper 图和端元图的分析能够定性的描述河水水化学的控制因素, 但是无法量化计算河水离子的主要来源, 基于此, 本文采用正演模型方法(Galy *et al.*, 1999; Noh *et al.*, 2009) 来估算不同来源端元对河水离子的贡献率。河水中元素 X 的来源可以表示为:

$$[\text{X}]_{\text{河水}} = [\text{X}]_{\text{大气来源}} + [\text{X}]_{\text{人为活动}} + [\text{X}]_{\text{硫化物}} + [\text{X}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{X}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{X}]_{\text{蒸发岩}} \quad (1)$$

式中, 下标表示元素 X 的不同贡献端元, 正演法通过元素比值和同位素地球化学方法对该公式进行简化, 经过一系列的步骤定量判别河水中溶解元素的不同来源。

2.3.1 大气来源 大气来源的物质包括海相与陆相成分(生物散射、植物燃烧的产物和土壤尘等)(Stallard *et al.*, 1981), 赤水河属山区雨源型河流, 主要靠大气降水补给, 本研究把大气降水远距离输送的海盐物质与通过大气降水沉降的人类活动产物当做为大气来源端元。 Cl^- 的地球化学性质比较保守, 通常作为参照元素来进行大气输入的校正(Gaillardet *et al.*, 1999), 计算方法主要有:(1) 当河流流经地没有蒸发岩出露, 且人为活动污染可以忽略的时候, Cl^- 浓度最低的河水样品中的 Cl^- 含量可看作为

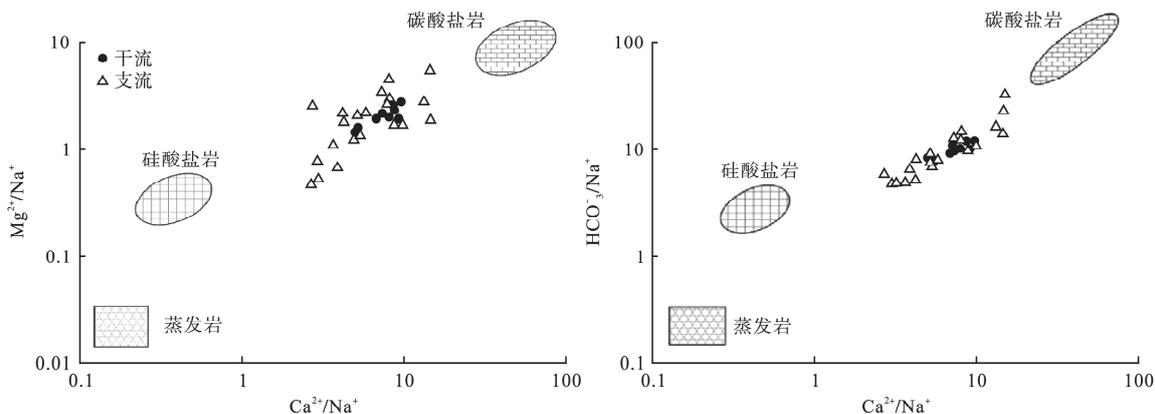


图 4 赤水河流域河水 Na^+ 校正的元素比值分布图

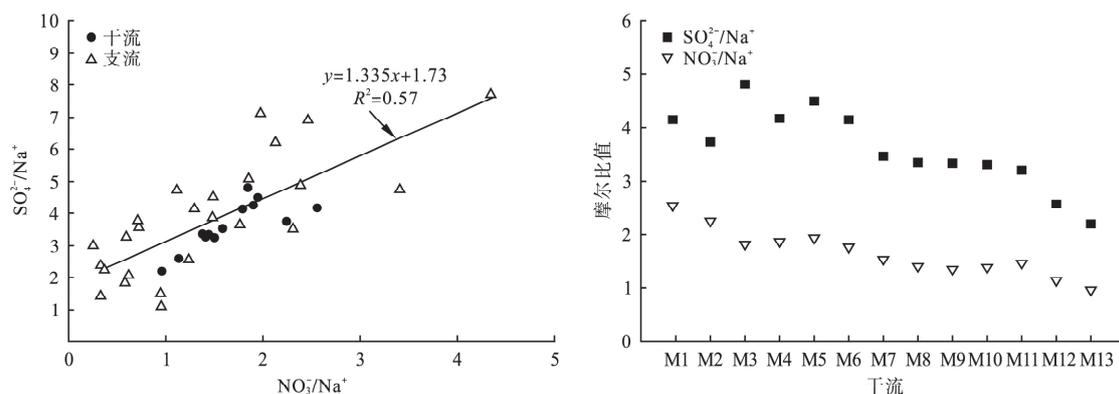
Fig.4 Geochemical distributions of some Na^+ -normalized molar ratio of the samples in Chishui River Basin

全部来自于大气输入(Négrel *et al.*, 1993); (2) 利用当地大气降水中的 Cl^- 浓度, 考虑蒸发浓缩效应, 利用蒸散系数把降水中的 Cl^- 浓度换算为河水中的浓度(Moquet *et al.*, 2011)。由于流域缺少大气降水水化学的背景监测资料, 本研究采用第一种方法来进行大气输入物质的估算。赤水河流域地质背景中没有明显的蒸发岩出露, 流域内 Cl^- 含量最低点位于支流凤溪河(T22) ($0.057 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 该河流靠近流域 TDS 值最低的大同河(T23), 其 TDS ($98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 值仅次于流域 TDS 最低值 ($93.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 该河流流经地区为贵州省燕子岩国家森林公园, 区域植被覆盖茂密, 基本无人为活动影响, 其 Cl^- 含量可看做为全部来自于大气输入, 大气输入的其他离子参照贵州普定大气降水中离子的雨量加权平均当量浓度比值 ($\text{K}^+/\text{Cl}^- = 0.37$, $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.39$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 5.56$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.31$, $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- = 0.78$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 5.16$) (吴起鑫等, 2011) 进行计算。大气输入对河水阳离子的贡献率通过计算降水中阳离子的 TDS 值与河水阳离子的 TDS 值的比值得到, 计算得到大多数河水大气输入对河水阳离子的贡献率在 9%~15%, 平均约为 12%, 在 TDS 值最低的支流(T23) 处大气输入的贡献率达到了 36%, 而在流经人口密集的城区、受到人为活动污染的支流(T20) 处, 大气输入的贡献率仅为 5% 左右。计算得到大气输入对河水 Cl^- 与 NO_3^- 的平均贡献分别为 46%、33%。西南喀斯特地区是我国 4 个主要的酸雨沉降区之一, 其大气降水的大背景为酸性, 本次研究计算得到大多数河水大气输入对河水 SO_4^{2-} 的贡献在 15%~25%, 平均约为 21%, 与刘丛强等(2008) 研究所得乌江流域来自大气酸沉降的 SO_4^{2-} 对河水 SO_4^{2-} 的贡献率(20.5%) 接近。

2.3.2 人为活动来源 人为活动对河水溶质的输入途径主要包括大气酸沉降、农业活动和工业活动的废物排放、生活污水的输入等, 对河水溶质的影响主要体现在河水中 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等溶质含量的变化, 而对河水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 影响不大(Gaillardet *et al.*, 1999; Roy *et al.*, 1999)。经过大气来源端元的计算已经扣除大气输入对河水溶质的贡献, 利用扣除大气输入之后的河水上述离子组成可以用于指示其他人为活动对河流水化学组成的影响。由于研究区地质背景中没有明显的蒸发岩出露, 在 Na^+ 校正的元素比值端元图(图 4) 中河水也远离蒸发岩端元, 因此在本研究估算中忽略蒸发岩

端元对河水溶质的贡献。河水中的 Cl^- 主要来源于大气降水的输入、蒸发岩的化学风化以及人类活动的输入(Gaillardet *et al.*, 1999; Chetelat *et al.*, 2008), 流域绝大多数河水中的 Cl^- 含量在 $0.1 \sim 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 Cl^- 含量较高的点位于支流古蔺河($0.32 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与盐津河($0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 均为流经城市地区的河流, 因此本研究把除大气来源外的 Cl^- 看作为全部来源于人为活动输入, 且与来源于人为活动的 Na^+ 相平衡。河水中的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏等蒸发岩的溶解、硫化物的氧化、燃煤导致的大气酸沉降输入等(刘丛强等, 2008; Li *et al.*, 2008, 2014), 刘丛强等(2008) 研究所得乌江流域来自煤系地层硫化物和矿床硫化物氧化的 SO_4^{2-} 对河水 SO_4^{2-} 的贡献率达到 77%, 赤水河流域煤炭、硫铁矿储藏量较大, 上中游都在大力发展煤电产业(任晓冬等, 2009), 硫化物的氧化可能是流域河水中扣除大气酸沉降之后的 SO_4^{2-} 的重要来源。河水中 NO_3^- 的可能来源有大气输入、农业活动的施肥作用、土壤有机氮的矿化、工业和生活污水以及工业生产过程合成的含氮物质等(邢萌等, 2010; Yue *et al.*, 2015)。图 5 显示, 流域河水中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 呈现正相关趋势, 表明 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 可能有相同或相似的来源, 而扣除大气来源之后的 SO_4^{2-} 可能主要来自于硫化物的氧化, 因此扣除大气来源之后的 NO_3^- 也有可能受到来自于人为排放污染物的影响, 从图 5 可以看到, 从赤水河干流的下游到上游, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 表现出较为同步的上升趋势, 与流域从下游至上游产业逐渐由第二产业转变为煤电产业, 煤炭等矿产开采活动逐渐增加(任晓冬等, 2009) 是吻合的, 而从流域的下游至上游, 森林覆盖率逐渐降低, 农业活动具有逐渐加剧的趋势, 也与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 的变化相吻合, 因此, 在本研究中无法具体判断工业活动与农业活动对河水 NO_3^- 的影响。

2.3.3 硅酸盐岩风化 硅酸盐岩类矿物的风化是河水中 Na^+ 和 K^+ 的主要来源之一, 含 Ca 和 Mg 的硅酸盐矿物可以贡献河水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (Gaillardet *et al.*, 2009)。经过大气校正之后的 Na^+ 含量远高于 Cl^- 含量, Na^+/Cl^- 变化范围为 1~9, 经过校正之后的 Cl^- 认为主要来源于人为活动, 而经过校正之后的 Na^+ 可能来源于人为活动或硅酸盐岩风化, 因此经过校正之后的 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 可以用来表示硅酸盐岩风化的产物(刘宝剑等, 2013), 此外, 河水中的 Si 与经过

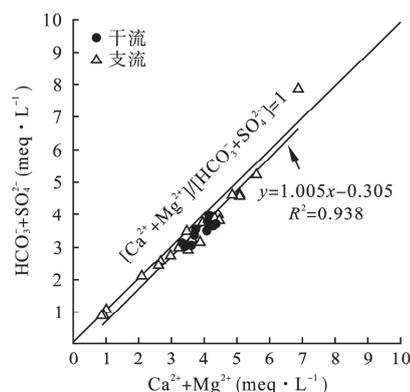
图 5 赤水河流域河水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 变化Fig.5 Variations of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ and $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ molar ratios of the samples in Chishui River Basin

大气校正之后的 K^+ 一般认为来自于硅酸盐岩风化 (Li *et al.*, 2014)。河水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的可能来源有很多,如硅酸盐岩风化和碳酸盐岩风化,因此很难直接计算硅酸盐岩类矿物风化对河水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的贡献,本文采用来自于硅酸盐岩风化的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比值进行计算。得到硅酸盐岩风化的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比值的理想途径是通过计算研究区内单一硅酸盐岩性的小流域河水中的元素比值,但在自然界中很难找到单一硅酸盐类矿物性的流域;另外一种方法是利用当地硅酸盐岩中元素的组成进行计算,但是在矿物溶解的过程中元素由于具有不同的溶解速率,因此得到的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 与硅酸盐岩风化产物中的元素比值也具有差异 (Noh *et al.*, 2009)。Gaillardet 等 (1999) 通过模拟研究北美和欧洲等一些地区的花岗岩小流域,给出了通用的来自硅酸盐岩风化的河水中的元素比值 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.35 \pm 0.15$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.24 \pm 0.12$)。Noh 等 (2009) 在长江上游河段、澜沧江、怒江的化学风化研究中采用了 Gaillardet 等 (1999) 报道的硅酸盐岩风化端元的元素比值,Chetelat 等 (2008) 在长江流域化学风化的研究中采用的硅酸盐岩风化端元的元素比值为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.35 \pm 0.15$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.2 \pm 0.05$, Li 等 (2014) 在长江上游支流雅砻江的化学风化研究中所采用的硅酸盐岩风化端元元素比值为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.35 \pm 0.5$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.2 \pm 0.1$, 与 Gaillardet 等 (1999) 报道的接近,因此,在本研究中采用来自硅酸盐岩风化端元的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.35$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.2$ 来进行研究。由于在评估河水中 Na^+ 的来源时,忽略了蒸发岩端元的贡献,且认为来自人为活动端元的 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1$, 因此对硅酸盐岩类矿物风化贡献的计算可能因为存在的不确定因素而具有不同的

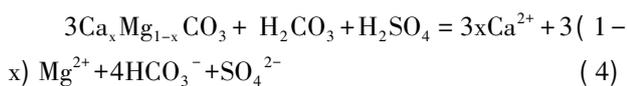
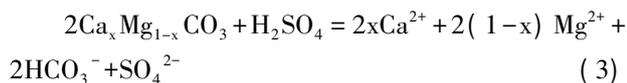
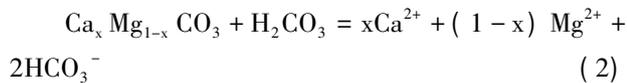
偏差。

2.3.4 碳酸盐岩风化 由于碳酸盐溶解的快速动力学特征,碳酸盐岩风化通常向河水中贡献较高含量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- , 使得河水中具有较高的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 比值 (Li *et al.*, 2008, 2010; Han *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2014)。赤水河流域河水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是主要的阳离子, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/\text{Na}^+$ 变化范围为 3~26, 平均值约为 10, 表明碳酸盐岩风化可能是河水溶质的主要贡献端元 (Li *et al.*, 2014)。在本研究中通过正演模型扣除大气输入和硅酸盐岩端元之外的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 认为来自于碳酸盐岩风化。

已有研究表明,在硫循环过程中产生的硫酸广泛的参与了西南喀斯特流域碳酸盐岩的化学风化过程 (Li *et al.*, 2008; 刘丛强等 2008)。忽略河水中由硅酸盐岩风化产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- , 如图 6 所示, 如果只有碳酸参与碳酸盐岩风化作用, 那么河

图 6 赤水河流域河水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 分布图Fig.6 Relationships between $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ and $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ of the samples in Chishui River Basin

水中的 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 应为 1, 而赤水河流域河水中的 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 在 1.4~2.4 (除 T20), 平均约为 1.9, 且 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^- + SO_4^{2-}]$ (当量比) 在 0.87~1.18, 平均约为 1.08, 表明河水中多余的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是由 SO_4^{2-} 来加以平衡的。假设碳酸和硫酸都参与溶解碳酸盐岩类矿物, 那么碳酸盐岩的溶解可以用以下方程表示(韩贵琳等 2005; 刘丛强等 2008):



从方程(2)(3)(4)可知, 碳酸参与碳酸盐岩的风化过程中, 产物中的 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 为 1, $[SO_4^{2-}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 为 0; 硫酸参与碳酸盐岩的风化过程中, 产物 HCO_3^- 中的碳全部来自于碳酸盐岩, $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 为 2, $[SO_4^{2-}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 为 1; 而碳酸和硫酸按照 1:1 (摩尔比) 的比例溶解碳酸盐岩时, 产物中的 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 为 1.5, $[SO_4^{2-}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 为 0.5, 赤水河流域河水中的 $[SO_4^{2-}] / [HCO_3^-]$ (当量比) 在 0.42~1.27,

平均值为 0.74, 大多数介于 0.5~1, 说明硫酸广泛的参与了流域的碳酸盐岩风化。与碳酸盐相比, 硅酸盐与硫化物氧化生成的氢离子反应活性很低, 因此在本研究中不考虑硫酸对硅酸盐矿物的侵蚀(Anderson *et al.* 2000; 刘丛强等 2008)。

2.3.5 不同端元对河水溶质的贡献估算 基于以上分析对公式(1)中元素 X 的计算进行假设: 不考虑蒸发岩溶解对河水溶质的影响, 河水中的 Cl^- 经过大气校正后, 全部来源于人为活动输入, 且与来源于人为活动的 Na^+ 相平衡; 碳酸盐岩溶解不产生 K^+ 与 Na^+ 经过大气校正后的 K^+ 全部来自硅酸盐岩风化; 来自硅酸盐岩风化的 $Ca^{2+} / Na^+ = 0.35$ 、 $Mg^{2+} / Na^+ = 0.2$, 忽略人为活动对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的影响, 扣除大气来源和硅酸盐岩端元之外的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 全部来自碳酸盐岩风化。通过正演模型得到不同来源端元对河水阳离子(质量浓度, $mg \cdot L^{-1}$) 的贡献率结果如图 7 所示。

从计算的结果来看, 赤水河流域河水阳离子主要来源于碳酸盐岩风化端元。碳酸盐岩风化对河水阳离子的贡献率为 42%~86%, 平均约为 77%, 与以出露碳酸盐岩地层为主的乌江流域接近(Han *et al.* 2004)。从整个流域来看, 碳酸盐岩风化端元对流域下游支流大同河(T23)、凤溪河(T22)、同民河(T21)阳离子的贡献率较低, 分别为 42%、48%、62%; 对流域上游支流二道河(T10、T11、T12, 分别

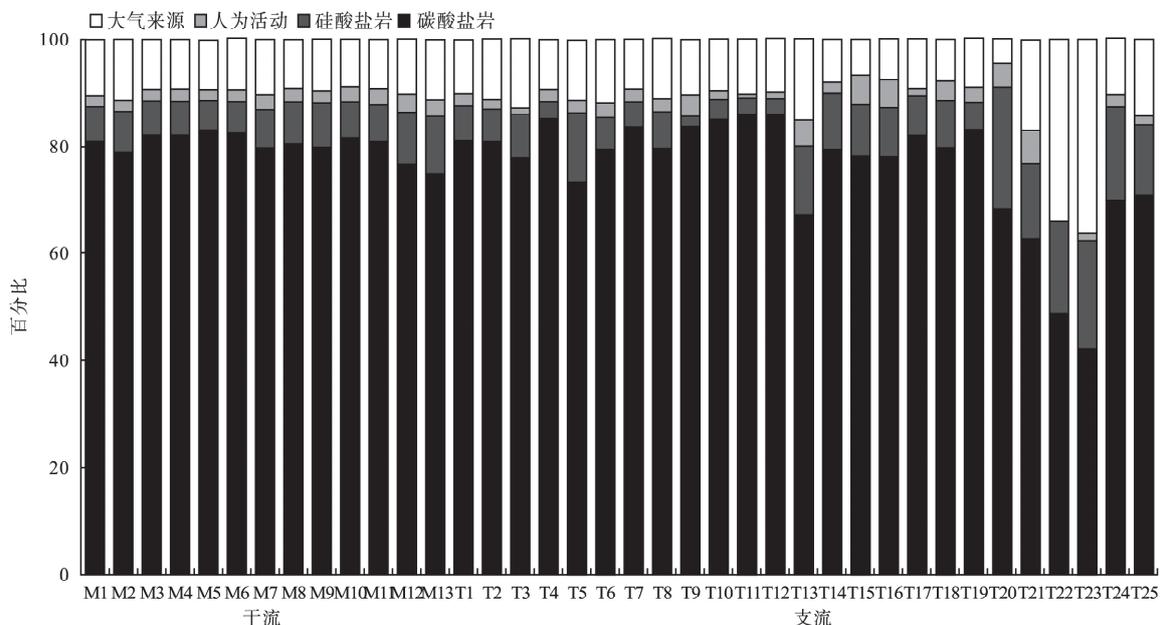


图 7 赤水河流域不同端元对河水阳离子的贡献率

Fig.7 The contributions of different sources to the total dissolved cations of the samples in Chishui River Basin

为二道河西边支流、东边支流、西边支流与东边支流汇合后)阳离子的贡献率较高,这可能是由区域地质背景、气候条件、土地利用等的差异所导致的。

流域硅酸盐岩风化端元与大气来源端元对河水阳离子的贡献率接近,人为活动端元的贡献率较小。硅酸盐岩风化端元产生的阳离子对河水阳离子的贡献率为2%~23%,平均约为9%,其中贡献率较高的几条支流均位于流域下游地区(T20、T21、T22、T23、T24),流域上游支流二道河(T10、T11、T12)的贡献率较低。大气来源端元对河水阳离子的贡献率为5%~36%,平均约为12%,从海水中的元素当量比值($K^+/Na^+ = 0.022$, $Cl^-/Na^+ = 1.17$, $Ca^{2+}/Na^+ = 0.044$, $Mg^{2+}/Na^+ = 0.227$, $SO_4^{2-}/Na^+ = 0.121$) (Keene *et al.*, 1986) 与贵州普定大气降水中离子的雨量加权平均当量浓度比值(吴起鑫等, 2011)进行对比可知,除大气远距离输送的海盐物质外,通过大气沉降的人类活动产物对河水中的溶质具有较大的贡献。人为活动端元对河水阳离子的贡献率为0%~6%,平均约为3%,其中贡献率较高的几条河流均为古蔺河、盐津河等流经人口较为密集的地段的河流,绝大多数河流人为活动端元对河水阳离子的贡献率较低。

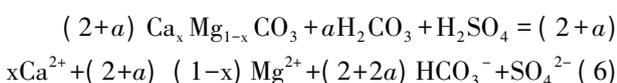
2.4 流域岩石化学风化与大气CO₂消耗速率

通过计算流域出口处(M13)河水中由硅酸盐岩端元与碳酸盐岩端元风化产生的TDS及CO₂消耗量与流域径流量和面积结合可以计算流域的岩石风化速率与大气CO₂消耗速率:岩石风化速率=TDS×径流量/流域面积,CO₂消耗速率=CO₂×径流量/流域面积。赤水河流域河口多年平均径流量为97.4亿m³(陈蕾等, 2011),流域面积为18932 km²。

对于碳酸盐岩化学风化而言,只有碳酸参与溶解碳酸盐岩时,产物中的HCO₃⁻有1/2来源于大气CO₂,有1/2来源于碳酸盐矿物,产生的TDS_{碳酸盐岩}可以计算如下:

$$TDS_{碳酸盐岩} = [Ca^{2+}]_{碳酸盐岩} + [Mg^{2+}]_{碳酸盐岩} + 1/2 [HCO_3^-]_{碳酸盐岩} \quad (5)$$

如果碳酸和硫酸共同参与溶解碳酸盐岩,且以a:1(摩尔比)的比例参与反应,则反应可用以下通用方程来表示(刘丛强等, 2008):



假设河水中除大气来源外的SO₄²⁻全部参与碳酸盐岩化学风化过程,则2+2a为河水中由碳酸盐

岩风化产生的[HCO₃⁻]_{碳酸盐岩}与([SO₄²⁻]_{河水} - [SO₄²⁻]_{大气})的摩尔浓度比值,若a为0,表明碳酸盐岩全部由硫酸侵蚀。则碳酸和硫酸同时溶解碳酸盐岩产生的TDS_{碳酸盐岩}可以计算如下:

$$TDS_{碳酸盐岩} = [Ca^{2+}]_{碳酸盐岩} + [Mg^{2+}]_{碳酸盐岩} + (2+a) / (2+2a) [HCO_3^-]_{碳酸盐岩} \quad (7)$$

碳酸溶解硅酸盐岩产生的TDS_{硅酸盐岩}可以计算如下:

$$TDS_{硅酸盐岩} = [K^+]_{硅酸盐岩} + [Na^+]_{硅酸盐岩} + [Ca^{2+}]_{硅酸盐岩} + [Mg^{2+}]_{硅酸盐岩} + [SiO_2]_{河水} \quad (8)$$

在估算硅酸盐岩风化消耗的CO₂时,假设硅酸盐岩风化过程中的阳离子是平衡的,可以利用以下方程对硅酸盐岩风化消耗的CO₂进行计算(韩贵琳等, 2005):

$$CO_{2,硅酸盐岩} = [HCO_3^-]_{硅酸盐岩} = [K^+]_{硅酸盐岩} + [Na^+]_{硅酸盐岩} + 2[Ca^{2+}]_{硅酸盐岩} + 2[Mg^{2+}]_{硅酸盐岩} \quad (9)$$

则只考虑碳酸溶解碳酸盐岩时,碳酸盐岩风化对大气CO₂的消耗可以计算如下:

$$CO_{2,碳酸盐岩} = 1/2 [HCO_3^-]_{碳酸盐岩} = 1/2 \times ([HCO_3^-]_{河水} - [HCO_3^-]_{硅酸盐岩}) \quad (10)$$

碳酸与硫酸同时溶解碳酸盐岩时,碳酸盐岩风化对大气CO₂的消耗可以计算如下:

$$CO_{2,碳酸盐岩} = a / (2+2a) \times [HCO_3^-]_{碳酸盐岩} = a / (2+2a) \times ([HCO_3^-]_{河水} - [HCO_3^-]_{硅酸盐岩}) \quad (11)$$

赤水河流域岩石风化速率与大气CO₂消耗速率计算结果以及中国其它一些河流的岩石风化速率与大气CO₂消耗速率数据列于表1。

赤水河流域硅酸盐岩风化速率约为7 t·km⁻²·a⁻¹,与长江上游支流乌江、清水江、雅砻江、嘉陵江等河流以及珠江流域的北盘江、西江等喀斯特地区河流接近,略低于西南地区岷江、澜沧江、怒江的岩石风化速率,高于长江支流汉江和金沙江以及黄河(全流域)流域的岩石风化速率(表1)。与寒温带广泛分布硅酸盐岩的流域嫩江和松花江相比,赤水河流域硅酸盐岩风化速率较高,但低于亚热带东南沿海地区主要分布硅酸盐岩的钱塘江和韩江流域,表明气候条件对硅酸盐岩风化速率的控制作用。赤水河流域硅酸盐岩风化对大气CO₂消耗速率约为1.7×10⁵ mol·km⁻²·a⁻¹,与其他西南喀斯特地区的河流相比都较高,但低于硅酸盐岩风化速率较高的澜沧江和怒江以及东南沿海地区的钱塘江和韩江流域。

表 1 赤水河流域岩石风化速率与大气 CO₂ 消耗以及与其他河流的比较Table 1 Chemical weathering rates and the associated CO₂ consumption of the Chishui River Basin and the comparisons with other rivers

河流	流量 ($\times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$)	流域面积 ($\times 10^4 \text{ km}^2$)	硅酸盐岩风化		碳酸风化碳酸盐岩		碳酸与硫酸风化碳酸盐岩	
			风化速率 ($\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)	CO ₂ 消耗 ($\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)	风化速率 ($\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)	CO ₂ 消耗 ($\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)	风化速率 ($\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)	CO ₂ 消耗 ($\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)
赤水河(本研究)	97.4	1.89	7	170	57.6	452	74.6	174
乌江 ^a	376	6.68	6	98	65	682	97	581
舞阳河 ^a	35.7	0.65	4.7	107	84	879	114	677
清水江 ^a	111	1.7	7.1	135	61	633	86	512
南盘江 ^b	-	0.78	4.3	72	64.4	614	73.1	527
北盘江 ^b	-	2.09	6.7	130	78.8	743	96.6	567
雅砻江(攀枝花) ^c	603.6	12.84	6.5	92	-	-	42	281
长江(石鼓) ^d	397	23	1.63	9	24.67	228	31.74	196
长江(宜昌) ^d	3832	100	5.64	88	53.16	446	68.12	377
长江(大通) ^d	9189	170	7.37	93	54.61	448	69.7	374
岷江(高场) ^d	811	13	9.86	195	69	574	89.42	495
嘉陵江(北碚) ^d	739	16	6.61	98	66.42	562	85.04	481
汉江(仙桃) ^d	562	16	4.8	87	44	381	57.1	336
赣江(外洲) ^d	616	8	10.46	43	35.73	284	45.06	239
西江(肇庆) ^e	2300	35.2	7.45	154	78.5	81	-	-
金沙江 ^f	-	-	4	100	19.9	-	-	-
澜沧江 ^f	-	-	7.8	315	43.8	-	-	-
怒江 ^f	-	-	7.6	210	36.1	-	-	-
后寨河流域 ^g	-	-	3	-	133	584	-	-
黄河(上游) ^h	380	22.3	2.33	14	27.4	304	-	-
黄河(中游) ^h	388	50.7	1.48	21	2.66	65	-	-
黄河(下游) ^h	283	2.2	11.36	562	0.00	0	-	-
黄河(全流域) ^h	283	75.2	2.02	35	9.92	134	-	-
嫩江 ⁱ	225	29.7	1.39	41	3.31	34	-	-
松花江(全流域) ⁱ	733	55.7	2.33	67	5.15	53	-	-
钱塘江 ^j	442.5	5.56	16.2	273	24.9	369	-	286
韩江 ^k	254	3.01	18.9	295	21.7	300	-	241

a 引自(Han *et al.*, 2004); b 引自(刘丛强等, 2008); c 引自(Li *et al.*, 2014); d 引自(张连凯等, 2016); e 引自(Xu *et al.*, 2010); f 引自(黄露等, 2015); g 引自(Li *et al.*, 2010); h 引自(Fan *et al.*, 2014); i 引自(Liu *et al.*, 2013); j 引自(Liu *et al.*, 2016); k 引自(余冲等, 2017)。

在硫循环过程中产生的硫酸广泛的参与了我国西南喀斯特流域碳酸盐岩的化学风化过程(Li *et al.*, 2008; 刘丛强等, 2008)。仅考虑碳酸风化碳酸盐岩时, 赤水河流域碳酸盐岩风化速率约为 $57.6 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 大气 CO₂ 消耗速率约为 $4.52 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 而在碳酸与硫酸共同参与风化碳酸盐岩时, 流域碳酸盐岩风化速率增至为 $74.6 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 大气 CO₂ 消耗速率减至为 $1.74 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (表 1)。硫酸的存在使得赤水河流域碳酸盐岩风化速率估算结果提高了约 30%, 而相对于其他西南喀斯特地区的河流, 由于河水中 SO₄²⁻ 含量较高而 HCO₃⁻ 含量较低, 使得赤水河流域碳酸风化碳酸盐岩对大气 CO₂ 消耗速率的估算结果较

低, 并且在考虑硫酸参与风化碳酸盐岩后, 大气 CO₂ 消耗速率估算结果降低到了 $1.74 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 远低于碳酸与硫酸共同参与风化碳酸盐岩下的乌江、南北盘江、长江干流 3 个站点处和几条长江支流的大气 CO₂ 消耗速率(表 1), 可见, 硫酸的参与对碳酸盐岩的风化速率以及大气 CO₂ 消耗速率均具有较大的影响。

与中国其他河流碳酸风化碳酸盐岩的岩石风化速率进行对比, 赤水河流域的碳酸盐岩风化速率与乌江、清水江、南盘江等西南喀斯特地区河流的碳酸盐岩风化速率接近, 高于西南地区金沙江、澜沧江、怒江以及我国北方黄河等河流的岩石风化速率, 略低于珠江流域北盘江和西江的岩石风化速率, 远低于贵州普定典型喀斯特小流域后寨河流域的岩石风

化速率(表1)。后寨河流域三叠纪碳酸盐岩出露面积高达90%(Li *et al.*, 2010),特殊的地质背景使得其具有比其他长江流域和珠江流域支流高的碳酸盐岩风化速率,而赤水河流域具有比珠江流域北盘江和西江低的风化速率,除不同的碳酸盐岩地质背景外,珠江流域较高的气温与降水可能是其中重要的影响因素。长江流域的碳酸盐岩主要分布在宜昌上游,宜昌下游主要分布第四纪沉积物及硅酸盐岩(张连凯等, 2016),从长江支流的碳酸盐岩风化速率对比来看,赤水河、乌江、嘉陵江、岷江4条河流的风化速率接近,位于这4条河流上游的金沙江、雅砻江以及4条河流下游的汉江、赣江的风化速率较低,长江干流从上游石鼓站到中游宜昌站再到下游大通站,碳酸盐岩风化速率呈现增加趋势,由此可见长江流域支流的碳酸盐岩风化速率变化除受地质背景影响外,也在很大程度上受到自上游至下游的温度和降水等气候条件变化的影响。

3 结 论

本研究以长江南岸重要支流赤水河为例,分析了流域的水化学特征和岩石风化物质输送规律。赤水河流域河水总体偏弱碱性,pH值在7.4~8.8,平均值为8.2,河水TDS含量为267~335 mg·L⁻¹,平均值为306 mg·L⁻¹。河水阳离子组成以Ca²⁺、Mg²⁺为主,阴离子组成以HCO₃⁻、SO₄²⁻为主,达到离子总量的80%以上,河水的离子组成显示出受碳酸盐岩风化作用的特点。流域大气输入、人为活动、硅酸盐岩风化、碳酸盐岩风化端元对河水阳离子的平均贡献率分别为12%、3%、9%、77%,可见流域河水阳离子主要来源于碳酸盐岩风化,和同样以碳酸盐岩风化为主要的中国西南其他河流接近。流域硅酸盐岩风化速率与大气CO₂消耗速率分别为7、1.7×10⁵ mol·km⁻²·a⁻¹;不考虑硫酸风化碳酸盐岩时的风化速率与大气CO₂消耗速率分别为57.6、4.52×10⁵ mol·km⁻²·a⁻¹,与乌江等位于西南喀斯特地区的河流接近;考虑硫酸的参与时,流域碳酸盐岩风化速率增至为74.6 t·km⁻²·a⁻¹,大气CO₂消耗速率则降低。硫酸的参与使得赤水河流域碳酸盐岩风化速率估算结果提高了约30%,并因此使得风化过程中的大气CO₂消耗速率降低,但如需进一步证实并更为准确的估算,还需要进行同位素方面的测试和研究。总的来说,本研究明确了赤水河这一条长江一级支流的岩石化学风化特征。

参考文献

- 陈 蕾,邱 凉,翟红娟. 2011. 赤水河流域水资源保护研究. 人民长江, 42(2): 67-70.
- 耿 金,陈建生,张时音. 2013. 赤水河上游流域水化学变化与离子成因分析. 水文, 33(1): 44-50.
- 韩贵琳. 2002. 喀斯特环境质量变化的自然与人文过程特征——贵州喀斯特河流的地球化学研究(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 韩贵琳,刘丛强. 2005. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征. 地球科学进展, 20(4): 394-406.
- 黄 露,刘丛强,Chetelat B,等. 2015. 中国西南三江流域风化的季节性变化特征. 地球与环境, 43(5): 512-521.
- 黄奇波,覃小群,刘朋雨,等. 2016. 乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素. 环境科学, 37(5): 1779-1787.
- 李甜甜,季宏兵,江用彬,等. 2007. 赣江上游河流水化学的影响因素及DIC来源. 地理学报, 62(7): 764-775.
- 刘宝剑,赵志琦,李思亮,等. 2013. 寒温带流域硅酸盐岩的风化特征——以嫩江为例. 生态学杂志, 32(4): 1006-1016.
- 刘丛强,蒋颖魁,陶发祥,等. 2008. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, 37(4): 404-414.
- 刘丛强,汪福顺,王雨春,等. 2009. 河流筑坝拦截的水环境响应——来自地球化学的视角. 长江流域资源与环境, 18(4): 384-396.
- 罗 进,安艳玲,吴起鑫,等. 2014. 赤水河中下游冬季河水化学空间分布特征分析. 地球与环境, 42(3): 297-305.
- 任晓冬,黄明杰. 2009. 赤水河流域产业状况与综合流域管理策略. 长江流域资源与环境, 18(2): 97-103.
- 王亚平,王 岚,许春雪,等. 2010. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因. 地质通报, 29(2-3): 446-456.
- 吴起鑫,韩贵琳,陶发祥,等. 2011. 西南喀斯特农村降水化学研究: 以贵州普定为例. 环境科学, 32(1): 26-32.
- 邢 萌,刘卫国,胡 婧. 2010. 产河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪. 环境科学, 31(10): 2305-2310.
- 余 冲,徐志方,刘文景,等. 2017. 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, 45(4): 390-398.
- 张连凯,覃小群,刘朋雨,等. 2016. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气CO₂消耗. 地质学报, 90(8): 1933-1944.
- Anderson SP, Drever JI, Frost CD, *et al.* 2000. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1173-1189.
- Chetelat B, Liu CQ, Zhao ZQ, *et al.* 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4254-4277.
- Fan BL, Zhao ZQ, Tao FX, *et al.* 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, 96: 17-26.
- Francelanord C, Derry LA. 1997. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature*, 390:

- 65–67.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, **159**: 3–30.
- Galy A, France-Lanord C. 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, **159**: 31–60.
- Gibbs RJ. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, **170**: 1088–1090.
- Han GL, Liu CQ. 2004. Water geochemistry controlled by JP2 carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, **204**: 1–21.
- Han GL, Tang Y, Xu ZF. 2010. Fluvial geochemistry of rivers draining karst terrain in Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **38**: 65–75.
- Hartmann J, Jansen N, Dürr HH, *et al.* 2009. Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions?. *Global and Planetary Change*, **69**: 185–194.
- Humborg C, Ittekkot V, Cociasu A, *et al.* 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, **386**: 385–388.
- Humborg C, Pastuszak M, Aigars J, *et al.* 2006. Decreased silica land-sea fluxes through damming in the Baltic Sea Catchment: Significance of particle trapping and hydrological alterations. *Biogeochemistry*, **77**: 265–281.
- Keene WC, Pszeny AAP, Galloway JN, *et al.* 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **91**: 6647–6658.
- Li SL, Calmels D, Han GL, *et al.* 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, **270**: 189–199.
- Li SL, Liu CQ, Li J, *et al.* 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chemical Geology*, **277**: 301–309.
- Li SL, Chetelat B, Yue FJ, *et al.* 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **88**: 74–84.
- Liu BJ, Liu CQ, Zhang G, *et al.* 2013. Chemical weathering under mid- to cool temperate and monsoon-controlled climate: A study on water geochemistry of the Songhuajiang River system, northeast China. *Applied Geochemistry*, **31**: 265–278.
- Liu WJ, Shi C, Xu ZF, *et al.* 2016. Water geochemistry of the Qiantangjiang River, East China: Chemical weathering and CO₂ consumption in a basin affected by severe acid deposition. *Journal of Asian Earth Sciences*, **127**: 246–256.
- Melnikov NB, O'Neill BC. 2006. Learning about the carbon cycle from global budget data. *Geophysical Research Letters*, **33**: 356–360.
- Meybeck M. 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. *International Association of Hydrological Sciences Publication*, **141**: 173–192.
- Meybeck M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, **287**: 401–428.
- Milliman JD. 1997. Blessed dams or damned dams? *Nature*, **386**: 325–327.
- Moquet JS, Crave A, Viers J, *et al.* 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, **287**: 1–26.
- Négrel P, Allègre CJ, Dupré B, *et al.* 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth & Planetary Science Letters*, **120**: 59–76.
- Noh H, Huh Y, Qin JH, *et al.* 2009. Chemical weathering in the three rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 1857–1877.
- Piper AM. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos Transactions American Geophysical Union*, **25**: 27–39.
- Roy S, Gaillardet J, Allègre CJ. 1999. Geochemistry of dissolved and suspended load of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**: 1277–1292.
- Stallard RF, Edmond JM. 1981. Geochemistry of the Amazon: 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **86**: 9844–9858.
- Wu LL, Huh Y, Qin JH, *et al.* 2005. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 5279–5294.
- Xiao J, Jin ZD, Wang J, *et al.* 2015. Hydrochemical characteristics, controlling factors and solute sources of groundwater within the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW Tibetan Plateau. *Quaternary International*, **380–381**: 237–246.
- Xu ZF, Liu CQ. 2007. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China. *Chemical Geology*, **239**: 83–95.
- Xu ZF, Liu CQ. 2010. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption. *Applied Geochemistry*, **25**: 1603–1614.
- Yue FJ, Li SL, Liu CQ, *et al.* 2015. Sources and transport of nitrate constrained by the isotopic technique in a karst catchment: An example from Southwest China. *Hydrological Processes*, **29**: 1883–1893.
- Yang SL, Milliman JD, Li P, *et al.* 2011. 50 000 dams later: Erosion of the Yangtze River and its delta. *Global & Planetary Change*, **75**: 14–20.
- Zhong J, Li SL, Tao FX, *et al.* 2017. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river. *Scientific Reports*, **7**: 42944.

作者简介 徐森男,1993年生,硕士研究生,主要从事环境地球化学的研究。E-mail: xusen@mail.gyig.ac.cn
责任编辑 魏中青