

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0097

张东, 秦勇, 赵志琦. 2015. 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究[J]. 环境科学学报, 35(11): 3568-3578

Zhang D, Qin Y, Zhao Z Q. 2015. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid on small basin in North China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(11): 3568-3578

# 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究

张东<sup>1,2,\*</sup>, 秦勇<sup>1</sup>, 赵志琦<sup>2</sup>

1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

收稿日期: 2014-12-30 修回日期: 2015-03-12 录用日期: 2015-03-16

**摘要:** 硫酸参与碳酸盐岩的风化机制及与区域碳循环的关系是全球气候变化研究的重要课题. 选择我国北方小流域(沁河)为研究对象, 结合水化学及溶解性无机碳同位素组成, 通过化学计算法, 分析了河水溶解性组分的来源及混入比例, 验证了硫酸参与区域碳酸盐的风化过程. 结果表明: 河水阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为主, 阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  为主; 沁河流域碳酸盐岩风化、大气输入及蒸发盐溶解对河水阳离子贡献较大, 平均比例分别为 48.5%、35.3% 和 14.1%, 硅酸盐风化和人为输入贡献比例较小, 平均比例分别为 1.7% 和 0.6%; 沁河流域碳酸盐类、硅酸盐类及蒸发盐类风化速率分别为 8.41、0.07 和  $2.43 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , 碳酸盐和硅酸盐矿物风化  $\text{CO}_2$  消耗量分别为  $1.43 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  和  $0.03 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ; 沁河流域硫酸参与碳酸盐风化产生的  $\text{CO}_2$  净释放量为  $0.63 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , 小于我国南方喀斯特地区  $\text{CO}_2$  净释放量, 可能与不同的气候条件及硫化物赋存条件和含量等有关.

**关键词:** 小流域; 化学风化; 硫酸; 碳同位素

文章编号: 0253-2468(2015)11-3568-11

中图分类号: P342; X522

文献标识码: A

## Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid on small basin in North China

ZHANG Dong<sup>1,2,\*</sup>, QIN Yong<sup>1</sup>, ZHAO Zhiqi<sup>2</sup>

1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000

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

Received 30 December 2014;

received in revised form 12 March 2015;

accepted 16 March 2015

**Abstract:** The role of sulfuric acid in the chemical weathering of carbonate rock and its influences on the regional carbon cycling have been recognized as important issues for global climate change. One small drainage basin in North China named Qin River was selected in this study. The contributions from potential sources to the dissolved component were calculated based on chemical compositions of river water. Carbon isotopes of dissolved inorganic carbon were also used to verify the chemical weathering by sulfuric acid. The results demonstrated that Calcium and Magnesium were the dominant cations, and bicarbonate and sulfate were the dominant anions in the river water; Dissolved cations of river water were mainly controlled by carbonate weathering, atmospheric inputs, and evaporate dissolution with mean values of 48.5%, 35.3%, and 14.1%, respectively, while minor controlled by silicate weathering and human inputs which accounted for 1.7% and 0.6%, respectively; The chemical weathering rates of carbonate, silicate and evaporates in Qin River basin were estimated to be approximately 8.41, 0.07 and  $2.43 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , respectively, and  $\text{CO}_2$  consumption rates for carbonate and silicate were  $1.43 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  and  $0.03 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , respectively; and  $\text{CO}_2$  released from carbonate chemical weathering by sulfuric acid was estimated to be  $0.60 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  lower than the results obtained in karst regions in South China. South China probably due to different climate and occurrence and content of sulfide.

**Keywords:** small drainage basin; chemical weathering; sulfuric acid; carbon isotope

**基金项目:** 国家自然科学基金(No.41573095,41173030); 河南理工大学博士基金项目(No. B2012-092)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No.41573095,41173030) and the Doctor Foundation of HPU (No. B2012-092)

**作者简介:** 张东(1978—),男,副教授, E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn; \* 通讯作者(责任作者)

**Biography:** ZHANG Dong (1978—), male, associate professor, E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn; \* **Corresponding author**

## 1 引言 (Introduction)

全球气候变化和碳循环密切相关,不同碳库之间碳的转移机制和通量是气候变化研究的核心问题之一(Gaillardet *et al.*, 1999;唐文魁等, 2014).流域化学风化过程是海陆物质交换的主要环节,也是全球碳循环中的关键环节,因此,研究流域化学风化过程及输出通量显得十分重要(姚冠荣等, 2007;唐文魁等, 2014).大陆环境控制大气 CO<sub>2</sub> 汇的两个主要过程分别为:岩石化学风化过程吸收 CO<sub>2</sub> 并以溶解态重碳酸根形式储存;光合作用吸收 CO<sub>2</sub> 并以有机碳形式转移(Gaillardet *et al.*, 1999;金章东等, 2005; Li *et al.*, 2011a; 2014).在百万年时间尺度上,陆地碳酸盐岩化学风化过程并不是碳汇,因为该过程吸收 CO<sub>2</sub> 转变而来的溶解态重碳酸根被运移至海洋后将以碳酸盐形式沉淀下来并释放出等量的 CO<sub>2</sub>(Gaillardet *et al.*, 1999;刘丛强等, 2008).硅酸盐类化学风化过程与之不同,因为含钙和镁的硅酸盐矿物风化过程吸收大气 CO<sub>2</sub> 转变为重碳酸根,进入海洋后最终以碳酸盐形式固定下来,是大气 CO<sub>2</sub> 的净碳汇,对大气 CO<sub>2</sub> 含量产生直接影响(Gaillardet *et al.*, 1999;刘丛强等, 2008; Li *et al.*, 2014),是气候变化的关键驱动力(Rai *et al.*, 2010).控制岩石化学侵蚀的主要因素包括地质条件及气候类型等(Gaillardet *et al.*, 1999),地质条件中的首要因素是岩石类型,蒸发盐(盐岩和石膏)是最容易受到侵蚀的,其次是碳酸盐岩,硅酸盐类的抗风化能力则最强(Meybeck, 1987; Gaillardet *et al.*, 1999).

弱酸参与岩石化学反应是地表岩石/矿物风化过程的重要机制之一.碳酸和硫酸均可参与碳酸盐岩化学风化过程,但硫酸参与流域碳酸盐岩化学风化的作用机理与碳酸的风化作用不同,因为硫酸与碳酸盐矿物反应生成重碳酸根全部来源于碳酸盐矿物,而碳酸盐矿物再次沉淀后会向大气净释放 CO<sub>2</sub>(刘丛强等, 2008;李军等, 2010),因此,碳酸盐岩的硫酸风化机制及其与区域碳循环的关系是研究人员关心的科学问题(刘丛强等, 2008).利用硫酸盐硫和氧同位素及溶解性无机碳同位素,结合流域水化学组成特征,可以很好地解释这一过程(Galy *et al.*, 1999; Karim *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2008; 2014;刘丛强等, 2008).Li 等(2014)对我国雅砻江流域岩石化学风化的研究表明,约 13% 的溶解

性无机碳是由于硫酸参与碳酸盐岩风化导致的,计算得出雅砻江流域碳酸盐类风化和硅酸盐类风化消耗大气 CO<sub>2</sub> 的通量分别为  $2.8 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  和  $0.9 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ .刘丛强等(2008)对我国西南喀斯特地区流域岩石化学风化的研究表明,硫酸参与了流域碳酸盐矿物的溶解和侵蚀,向大气净释放的 CO<sub>2</sub> 的总通量为  $8.2 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  ( $1.8 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ),并结合我国碳酸盐岩分布区域,计算得出我国境内硫酸风化碳酸盐矿物向大气释放的 CO<sub>2</sub> 总通量为  $28 \times 10^{12} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ ,相当于全球硅酸盐风化消耗 CO<sub>2</sub> 量的 26%.

目前,我国流域岩石化学风化研究多集中在三江源及南方一些河流(Han *et al.*, 2004;秦建华等, 2007; 2010;吴卫华等, 2007; Li *et al.*, 2009; Noh *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2007; 2010;李军等, 2010;王亚平等, 2010;肖琼等, 2012;丁健等, 2013;解晨骥等, 2013;唐文魁等, 2014),对于北方河流(特别是黄河流域及其支流)岩石化学风化研究不多(Wu *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2013;刘宝剑等, 2013; Fan *et al.*, 2014).北方地区煤炭储量丰富,火力发电企业众多,火力发电排放的 SO<sub>2</sub> 占全国排放 SO<sub>2</sub> 总量的 40% 以上(潘玲颖等, 2010),间接导致我国北方酸雨分布范围扩大,酸雨强度增强趋势明显(张新民等, 2010).除了酸雨,全国煤矿废水排放量超过  $61 \text{ 亿 m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ ,其中,酸性矿排水主要集中在山东西南部、云贵地区及山西省(Feng *et al.*, 2014).燃煤及煤炭等资源开采活动在我国北方地区分布广泛,是硫酸的重要来源.目前,硫酸风化机制研究主要集中在我国南方酸雨地区,如贵州、四川、云南和广西等地区(Han *et al.*, 2004; Noh *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2007; 2010; Li *et al.*, 2014;唐文魁等, 2014).鉴于我国北方地区严重的硫酸污染,因此,很有必要对我国北方地区硫酸参与岩石化学风化机制开展研究.因此,本文以黄河三门峡至花园口区间两大支流之一的沁河为主要研究对象,结合河流水化学特征及溶解性无机碳同位素数据,探讨我国北方小流域岩石化学风化过程及影响因素.研究目标包括:研究区河水溶解性组分来源及混合比例;硫酸参与碳酸盐化学风化过程;流域碳酸盐类和硅酸盐类矿物风化速率及 CO<sub>2</sub> 消耗量.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 研究区概况

沁河发源于山西省霍山南麓的二郎神沟,于河

南省武陟县南贾村附近汇入黄河,全长 485.5 km,流域面积  $1.35 \times 10^4 \text{ km}^2$  (温小国, 2001; 郑晓燕, 2010). 沁河流域属于暖温带大陆季风气候, 年均气温  $10 \sim 14.4 \text{ }^\circ\text{C}$ , 上、中游平均降雨量为 617 mm, 下游平均降雨量为 600~720 mm (温小国, 2001). 沁河源头太岳山及下游太行山区域主要地层有寒武系和奥陶系石灰岩、石炭系和二叠系砂岩 (温小国, 2001; 张东等, 2012; 2013), 另外, 上、中游还广泛分布三叠系长石砂岩、砂质泥岩等 (图 1), 黄土和红色土在研究区域广泛分布, 多夹砾石或粘土的薄层或

透镜体 (陈述彭等, 1956).

沁河下游武陟站进入 1970 年以后, 流量持续降低, 1970—2009 年实测平均径流量仅为  $5.2 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$  (赵云等, 2012). 流域 1973—2000 年平均降雨量为 578.5 mm, 年径流均值为 97.07 mm, 径流比均值为 0.17 (胡彩虹等, 2012). 沁河流域汛期集中在 7—10 月, 武陟站汛期径流量占全年径流量的平均比例在 70% (2003—2007 年和 2011—2012 年, 黄河水资源公报, 黄河网).

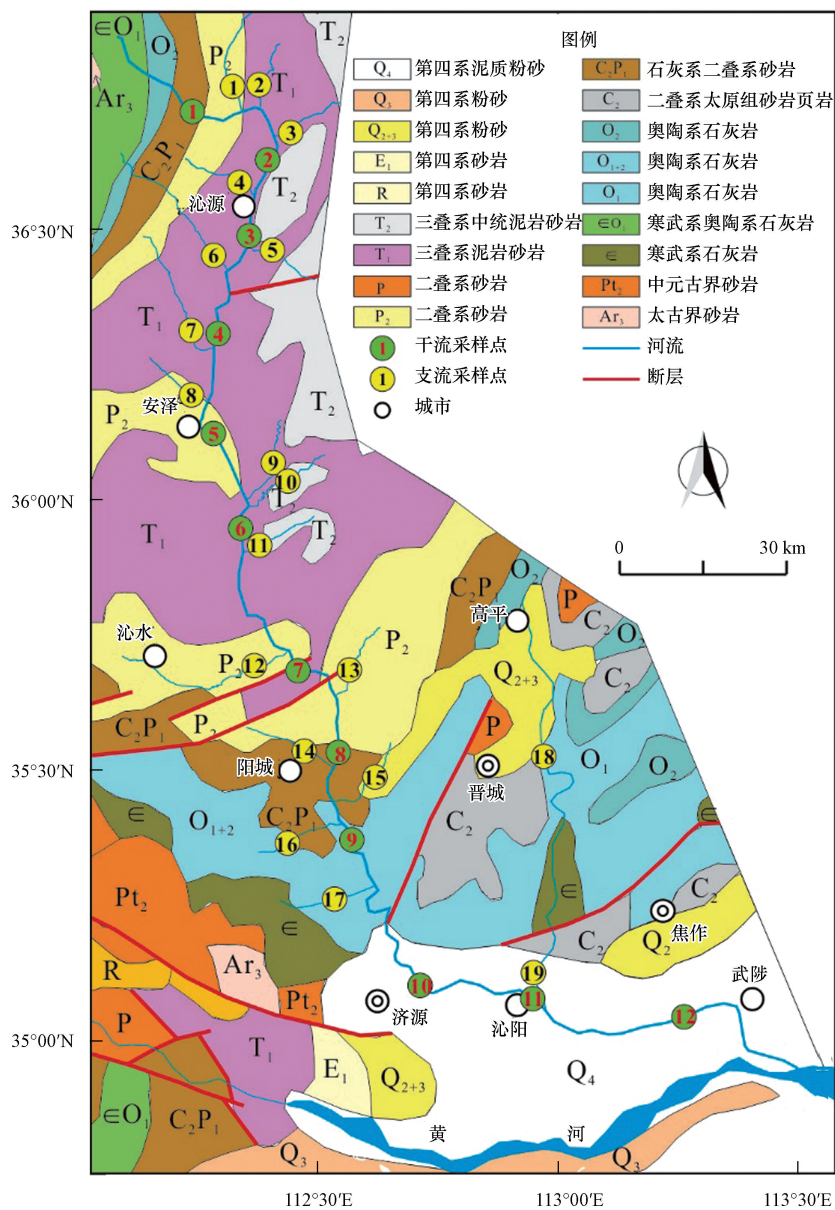


图 1 研究区地质简图及采样点分布图 (据马丽芳等 (2002) 修改)

Fig.1 Map of geology and sampling sites at the Qin River (modified after Ma *et al.*, 2002)



## 2.2 样品采集与分析方法

采样布点根据研究区主要岩性分布特征及支流分布情况而定.于2012年8月采集干流样品12个,支流样品19个.现场测定河水温度、pH和电导率(SX731,上海三信仪表厂).采样24 h内用0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜(天津津腾)过滤水样.阴离子样品不添加任何保护剂,阳离子样品加入1滴超纯硝酸保存,置于4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱保存待测. $\text{HCO}_3^-$  采用0.025  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸滴定法测定,指示剂为甲基橙.阳离子采用原子吸收光谱仪(Z5000, Hitachi)测定,阴离子采用离子色谱仪(ICS3000, Dionex)测定,测试精度均优于5%.溶解性无机碳样品过滤后,加入2滴饱和氯化汞溶液保存,用Gasbench II-IRMS系统(Thermo Fisher)测定其同位素组成.Gasbench II前处理装置包括:GC-PAL自动进样器;PoraPlot Q色谱柱;恒温样品盘(控制温度 $\pm 0.1$   $^{\circ}\text{C}$ ),IRMS为MAT-253(Thermo Fisher Scientific),碳同位素测试

以V-PDB为标准计算其 $\delta^{13}\text{C}$ 值,测试精度优于0.06‰(吴夏等,2013).上述主要阴阳离子及碳同位素测试工作均在河南理工大学生物遗迹与成矿过程省级重点实验室完成.

矿物饱和指数及 $\text{CO}_2$ 分压( $p\text{CO}_2$ )借助Visual MINTEQ 3.0软件完成,主要参数包括水温、pH、主要阴阳离子的摩尔浓度等,软件自动计算出方解石和白云石的饱和指数及水体 $\text{CO}_2$ 分压值(atm),然后再转化为大气压值(Pa).

## 3 结果(Results)

### 3.1 河水主要化学组成特征

本次研究的沁河水样主要参数和化学离子组成见表1.河水pH范围为7.54~8.47,平均值为8.00;水温范围为14.9~33.2  $^{\circ}\text{C}$ ,平均值为25.9  $^{\circ}\text{C}$ ;EC值在354~1508  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 间变化,平均值为598  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

表1 沁河河水主要化学组成

Table 1 Chemical compositions of Qin River

样品编号	pH	T/ $^{\circ}\text{C}$	EC/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	离子浓度/( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )								NICB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	矿物饱和指数		$p\text{CO}_2$ /Pa	
				$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$			方解石	白云石		
A01	7.83	27.3	541	0.04	0.44	1.72	1.34	0.59	1.40	0.20	3.50	-7%	-7.56‰	0.48	1.02	304.42	
A02	7.75	25.6	534	0.05	0.51	1.85	2.28	0.77	1.80	0.20	3.18	-12%	-7.33‰	0.34	0.92	318.08	
A03	7.91	25.4	537	0.06	0.80	1.67	1.38	0.91	1.72	0.19	3.32	-13%	-8.48‰	0.48	1.04	233.73	
干流	A04	7.90	25.6	511	0.07	1.20	1.48	0.90	0.75	1.27	0.16	3.04	-7%	-7.55‰	0.42	0.77	222.21
	A05	7.99	28.0	500	0.07	0.70	1.58	1.15	0.41	0.77	0.10	3.23	15%	-8.64‰	0.61	1.26	198.69
样	A06	8.09	28.6	480	0.08	0.64	1.55	1.18	0.75	1.31	0.19	3.23	-10%	-8.47‰	0.68	1.43	158.78
口	A07	8.03	19.8	471	0.06	0.55	1.58	1.31	0.89	1.20	0.18	3.50	-9%	-5.10‰	0.55	1.09	174.16
	A08	7.98	25.3	496	0.06	0.65	1.60	1.33	0.91	1.32	0.22	3.27	-7%	-5.12‰	0.55	1.16	196.67
	A09	8.13	24.0	691	0.05	0.59	1.81	2.29	0.86	2.02	0.31	3.69	0%	-9.20‰	0.74	1.71	151.24
	A10	8.08	24.5	668	0.06	0.70	1.63	1.41	0.89	2.27	0.41	3.32	-33%	-6.06‰	0.61	1.30	156.02
	A11	8.04	26.7	737	0.06	0.65	1.89	2.31	1.20	2.36	0.41	3.46	-7%	-5.45‰	0.66	1.58	180.84
	A12	8.13	27.5	708	0.06	0.82	1.93	2.39	1.40	2.46	0.39	3.46	-7%	-5.36‰	0.77	1.80	148.12
	T01	8.38	25.5	578	0.07	1.35	1.69	0.83	0.63	1.63	0.19	3.50	-17%	-8.26‰	0.98	1.81	83.63
	T02	8.18	28.8	354	0.06	0.43	1.23	1.06	0.61	0.81	0.08	2.67	2%	-5.81‰	0.63	1.38	108.27
	T03	7.94	24.7	465	0.06	0.64	1.61	0.93	0.70	1.00	0.19	3.64	-13%	-7.36‰	0.57	1.03	239.52
	T04	7.75	26.3	687	0.06	2.06	1.90	1.43	1.02	2.17	0.17	3.55	-3%	-8.93‰	0.39	0.83	360.37
	T05	8.40	22.5	452	0.03	0.51	1.60	1.36	0.60	0.79	0.20	3.82	4%	-7.21‰	1.00	2.05	83.42
	T06	7.91	25.3	504	0.04	0.94	1.47	1.42	0.94	1.44	0.22	3.18	-7%	-6.39‰	0.42	0.98	224.35
	T07	7.99	23.3	681	0.05	2.16	1.90	1.38	1.23	1.52	0.25	4.52	-3%	-9.97‰	0.72	1.41	255.10
支	T08	8.05	28.5	378	0.03	0.36	1.21	1.37	0.52	0.70	0.09	3.41	2%	-6.93‰	0.59	1.42	184.94
流	T09	8.13	28.7	401	0.05	0.35	1.31	1.60	0.65	0.83	0.17	2.97	12%	-6.47‰	0.64	1.55	133.41
样	T10	8.15	27.7	415	0.07	0.71	1.32	0.83	0.57	0.82	0.22	3.25	-12%	-7.44‰	0.70	1.37	139.06
品	T11	8.09	28.6	435	0.04	0.51	1.41	1.61	0.58	1.04	0.28	3.16	7%	-6.06‰	0.64	1.52	154.94
	T12	8.11	25.8	554	0.07	0.74	1.79	1.26	1.25	1.33	0.32	3.62	-13%	-7.74‰	0.77	1.53	161.91
	T13	7.98	24.6	473	0.04	0.36	1.59	1.24	0.78	1.09	0.32	3.27	-8%	-5.82‰	0.55	1.12	195.35

续表1

样品编号	pH	T/°C	EC/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	离子浓度/( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )								NICB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	矿物饱和指数		$p\text{CO}_2$ /Pa
				$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$			方解石	白云石	
T14	7.92	33.2	628	0.06	2.55	1.46	1.20	1.14	1.61	0.43	3.85	-9%	-7.74‰	0.60	1.34	297.74
T15	8.47	32.4	723	0.17	3.14	1.19	1.76	1.83	2.59	0.16	2.76	-8%	-4.12‰	0.85	2.10	57.87
T16	7.54	14.9	702	0.03	0.27	2.35	2.24	0.60	1.78	0.36	4.82	1%	-9.04‰	0.24	0.46	655.75
T17	7.92	18.0	739	0.03	0.23	2.27	2.79	0.57	2.10	0.70	4.65	2%	-8.73‰	0.63	1.40	281.00
T18	7.54	29.8	1508	0.11	2.12	2.16	3.01	2.69	3.60	0.45	3.71	-12%	-4.79‰	0.23	0.81	616.78
T19	7.63	25.1	981	0.20	6.34	2.29	3.71	6.23	5.42	0.39	4.01	-16%	-1.72‰	0.25	0.87	498.15

总阳离子毫克当量值( $\text{TZ}^+ = [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ )范围为  $5.07 \sim 18.53 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $7.76 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ , 远高于世界河流平均值 ( $1.125 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Gaillardet *et al.*, 1999), 也高于我国南方嘉陵江、乌江及西江 (Han *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011b).  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  是最主要的阳离子, 占总阳离子总量的  $64\% \sim 97\%$ . 其中,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度范围为  $1.19 \sim 2.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $1.68 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  浓度范围为  $0.83 \sim 3.71 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $1.62 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}^+$  浓度在  $0.23 \sim 6.34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  间变化, 平均值为  $1.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{K}^+$  含量相对较低, 仅有  $0.03 \sim 0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 由图 2 可知, 长江干流及支流河水阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  为主, 多数在  $50\%$  以上 (图 2); 沁河河水的  $\text{Ca}^{2+}$  毫克当量比例范围为  $25\% \sim 56\%$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  毫克当量比例范围为  $26\% \sim 54\%$ ; 而黄河干流和支流河水  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  含量较高, 多数在  $25\%$  以上, 个别支流样品超过  $50\%$ , 这是各流域岩性特征的客观反映.

总阴离子毫克当量值 ( $\text{TZ}^- = [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] +$

$[\text{NO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-]$ ) 范围为  $4.99 \sim 21.46 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  是最主要的阴离子, 占总阴离子总量的  $69\% \sim 90\%$ . 其中,  $\text{HCO}_3^-$  浓度范围为  $2.67 \sim 4.82 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $3.50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度在  $0.70 \sim 5.42 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  间, 平均值为  $1.68 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^-$  浓度范围为  $0.41 \sim 6.23 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $1.08 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{NO}_3^-$  浓度范围为  $0.08 \sim 0.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $0.26 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 图 2 的结果还显示, 长江干流及支流河水  $\text{HCO}_3^-$  比例多数超过  $75\%$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$  比例多数在  $25\%$  以下; 沁河河水  $\text{HCO}_3^-$  毫克当量比例范围为  $19\% \sim 63\%$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  毫克当量比例范围为  $26\% \sim 52\%$ ; 而黄河干流及支流河水  $\text{HCO}_3^-$  比例多数在  $50\%$  以上, 个别样品  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$  比例超过  $50\%$  (图 2). 沁河河水阴阳离子平衡百分比 ( $\text{NICB} = [100 \times (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+]$ ) 基本在  $10\%$  左右, 说明河水主要阴离子和阳离子基本平衡, 水化学分析数据是可信的.

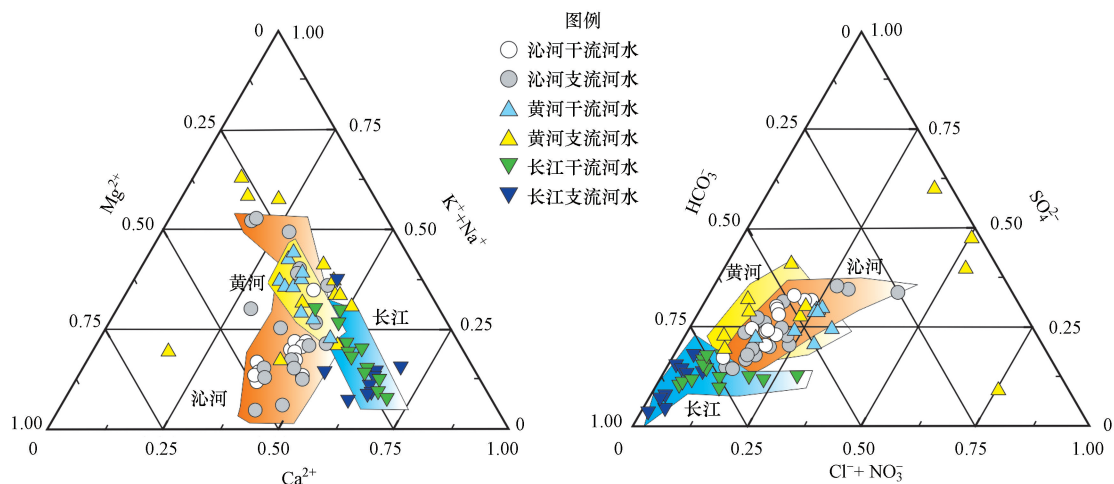


图 2 沁河河水阴阳离子三角图 (长江和黄河数据引自 (陈静生等, 2006a, b))

Fig. 2 Ternary plots of cations and anions in the Qin River (Data of Changjiang and Yellow River from Chen *et al.*, 2006a, b)

### 3.2 河水矿物饱和指数及溶解性无机碳同位素组成特征

沁河干流河水方解石饱和指数范围为 0.34 ~ 0.77, 均值为 0.57, 说明方解石处于过饱和状态; 白云石饱和指数为 0.77 ~ 1.80, 均值为 1.26, 说明白云石也处于饱和状态;  $p\text{CO}_2$  分压值范围为 148.12 ~ 318.08 Pa, 均值为 203.58 Pa, 大于大气  $\text{CO}_2$  分压值 (38.5 Pa), 说明河水  $\text{CO}_2$  存在溢出河水进入大气环境的趋势。

沁河支流河水方解石饱和指数范围为 0.23 ~ 1.00, 均值为 0.60; 白云石饱和指数范围为 0.46 ~ 2.10, 均值为 1.31;  $p\text{CO}_2$  分压值范围为 57.87 ~ 655.75 Pa, 均值为 249.03 Pa, 最小值出现在 T15, 最大值出现在 T16。

沁河干流河水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值在  $-9.20\text{‰}$  ~  $-5.10\text{‰}$  范围内变化, 上游至下游逐渐升高, 最低值出现在 A09 (表 1)。支流河水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  变化范围较大 ( $-1.72\text{‰}$  ~  $-9.97\text{‰}$ )。

## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 河水溶解性组分来源及相对贡献

河水溶解性组分来源通常包括大气沉降、碳酸盐类、硅酸盐类和蒸发盐类矿物的化学风化及人为输入等 (Gaillardet *et al.*, 1999; Chetelat *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014)。河水中溶解组分 X 的来源可以用公式 (1) 表示:

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

该模型的计算过程为对该方程的迭代解译过程 (刘宝剑等, 2013)。大气输入通常用氯离子作为参考元素, 沁河流域缺少大气降水水化学背景监测资料, 本研究以焦作地区太行山出露奥陶系石灰岩泉水氯离子含量 ( $2.67 \pm 0.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 作为大气降水对河水氯离子的贡献 (Huang *et al.*, 2012), 该值与焦作地区太行山青龙峡溪水氯离子含量

( $2.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 未发表) 接近。参照东亚酸沉降监测网络 (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia) 中距离研究区最近的陕西西安长安区 Jiwozi 站 ( $108^{\circ}48'E, 33^{\circ}50'N$ , 海拔 1800 m) 2000—2012 年大气降水统计数据 (摩尔比), 其中,  $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 1.37 \pm 0.58$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^- = 0.52 \pm 0.19$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 5.04 \pm 2.24$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.90 \pm 0.55$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 3.37 \pm 1.18$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- = 1.20 \pm 0.72$ , 计算大气降水其他离子对河水溶解性组分的贡献值。结果表明, 雨水溶解性组分对河水的贡献比例范围为 4% ~ 15%, 平均值为  $10\% \pm 2\%$ 。

运用方程 (1) 计算溶解性物质 X 的来源时, 需要以下述假设为前提: ①  $\text{NO}_3^-$  来源包括大气输入和人为输入, 不考虑蒸发盐溶解的影响; ② 碳酸盐溶解不产生  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  (Li *et al.*, 2009), 蒸发盐溶解不产生  $\text{K}^+$ ; ③ 蒸发盐溶解产生的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  平衡; ④ 忽略人为输入对  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的贡献 (刘宝剑等, 2013)。基于以上假设, 可将方程 (1) 简化如下:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{大气输入}} = 2.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2)$$

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

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

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{河水}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{大气输入}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{蒸发盐}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{硫化物}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{人为输入}} \quad (5)$$

$$[\text{K}^+]_{\text{河水}} = [\text{K}^+]_{\text{大气输入}} + [\text{K}^+]_{\text{人为输入}} + [\text{K}^+]_{\text{碳酸盐}} \quad (6)$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{河水}} = [\text{Na}^+]_{\text{大气输入}} + [\text{Na}^+]_{\text{人为输入}} + [\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Na}^+]_{\text{蒸发盐}} \quad (7)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{河水}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{大气输入}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{碳酸盐}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{蒸发盐}} \quad (8)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{河水}} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{大气输入}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{碳酸盐}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{硅酸盐}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{蒸发盐}} \quad (9)$$

碳酸盐、硅酸盐、蒸发盐及人为输入等来源主要离子的摩尔比值选择见表 2, 根据摩尔比值, 得出待计算离子摩尔浓度, 进而得出质量浓度。

表 2 本研究中选择的不同来源中离子摩尔比

Table 2 Ion ratios of different sources in this study

来源	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{K}^+/\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$
大气输入	$4.18 \pm 2.58$	$0.69 \pm 2.58$	$0.44 \pm 0.23$	$0.92 \pm 0.52$	$0.94 \pm 0.43$	$3.03 \pm 2.04$
碳酸盐 <sup>a</sup>	50	20	0	0	0	0
硅酸盐 <sup>b</sup>	0.26	0.30	1.92	0	0	0
蒸发盐 <sup>a</sup>	0.17	0.02	0	0.95	0	0
人为输入 <sup>c</sup>	0	0	1.40	5.00	4.00	5.95

注: a 引自 (Li *et al.*, 2014); b 引自 (Fan *et al.*, 2014); c 引自 (Xu *et al.*, 2010)。

经计算,硅酸盐矿物风化对河水阳离子的贡献比例范围为0~7.6%,平均值为1.7%;碳酸盐矿物风化贡献比例范围为23.3%~70.0%,平均值为48.5%;蒸发盐类溶解贡献比例范围为0~48.1%,平均值为14.1%;人为输入贡献比例范围为0~1.7%,平均值为0.6%;大气输入贡献比例范围15.4%~46.7%,平均值为35.3%(图3).前期研究结果表明,

丰水期河水硫酸盐来源中石膏溶解的贡献为15%,大气降水输入的为24%(张东等,2013),说明蒸发盐和大气输入对区域河水溶解性组分的贡献不容忽视,大气降水对河水阳离子输入比例均高于我国南方和东北地区(刘宝剑等,2013; Li *et al.*, 2014),说明气候干旱地区大气降水对河水的贡献不容忽视.

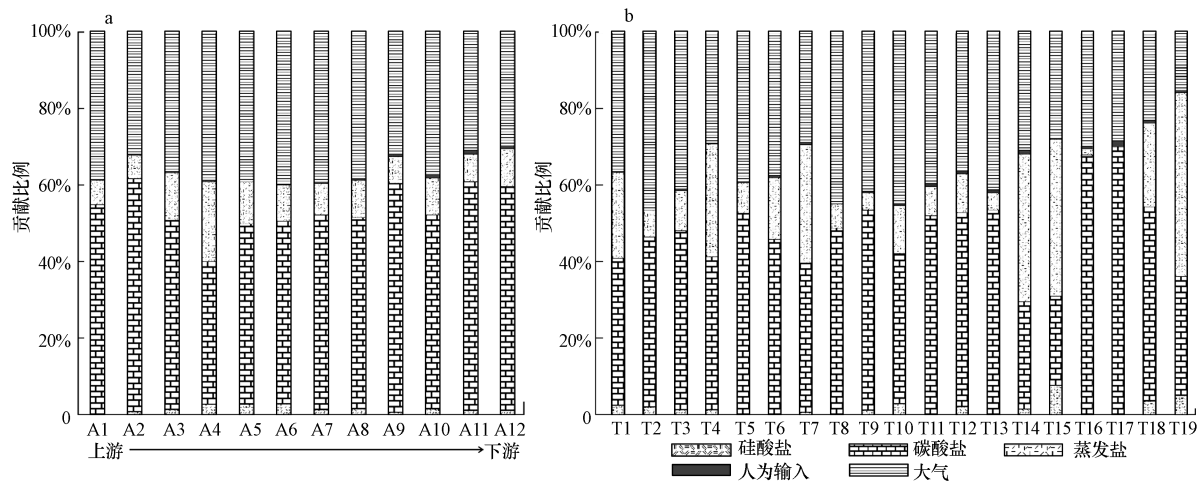


图3 河水阳离子不同来源的贡献比例图(a.干流; b.支流)

Fig.3 Contributions of different sources to dissolved cations for the Qin River (a.main stream; b.tributaries)

#### 4.2 硫酸参与碳酸盐岩化学风化过程

参与碳酸盐矿物化学风化的硫酸可能来自煤系地层硫化物、矿床硫化物矿物氧化及大气酸沉降(刘丛强等,2008),产物  $\text{HCO}_3^-$  中的碳全部来自碳酸盐,  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  (当量比)应为2,  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  (当量比)应为1(A点,图4).碳酸参与碳酸盐矿物风化过程,产物  $\text{HCO}_3^-$  中碳一半来自大气  $\text{CO}_2$ ,一半来自碳酸盐(刘宝剑等,2013),  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  (当量比)为1(B点,图4).当碳酸与硫酸按照1:1(摩尔比)参与碳酸盐风化时,  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  (当量比)为1.5,  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  (当量比)为0.5(C点,图4)(Han *et al.*, 2004; 蒋颖魁等,2007; 张东等,2012).研究区河水  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  (当量比)范围0.41~2.70,平均值为  $0.96 \pm 0.50$ ,多数介于0.5~1之间,说明硫酸广泛参与碳酸盐化学风化(图4),硫酸的来源可能来源于硫化物矿物氧化或大气酸沉降,还需要进一步研究.

河流溶解性无机碳来源包括大气  $\text{CO}_2$ 、土壤  $\text{CO}_2$ 和碳酸盐矿物溶解(Karim *et al.*, 2000).碳同位素组成除与上述来源碳同位素组成有关外,还受到

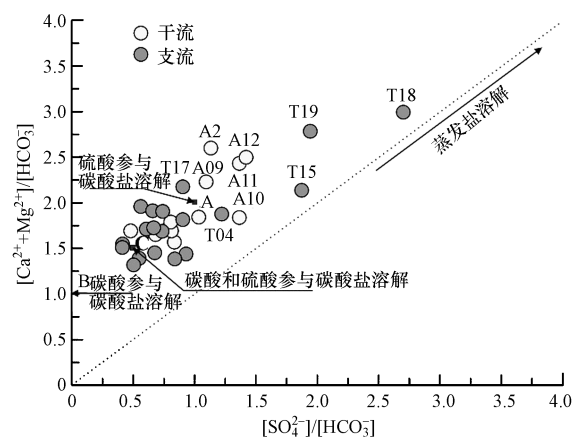


图4 不同水体  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  与  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  关系图

Fig.4 Variations of  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  and  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  (meq/meq)

水中呼吸作用、有机物降解、光合作用及大气  $\text{CO}_2$ 平衡的影响(Telmer *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2014).大气  $\text{CO}_2$ 的  $\delta^{13}\text{C}$  值在  $-7.6\text{‰}$ ~ $-8.0\text{‰}$ 之间(Zhang *et al.*, 1995; Karim *et al.*, 2000),溶解于水的过程会发生1.2‰的分馏(Karim *et al.*, 2000),所以,大气降水  $\text{HCO}_3^-$ 的  $\delta^{13}\text{C}$  值在  $-8.8\text{‰}$ ~ $-9.2\text{‰}$ 之间,但降水中



HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量仅为 10<sup>-2</sup> ~ 5 × 10<sup>-2</sup> mmol · L<sup>-1</sup> (Karim *et al.*, 2000), 对河水 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 贡献较小. 研究区 C<sub>3</sub> 植物较 C<sub>4</sub> 植物广泛分布, 土壤中根呼吸产生的 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值较植物的 δ<sup>13</sup>C 值偏正, 分馏系数在 4.4‰ 左右 (Cerling *et al.*, 1991; Li *et al.*, 2014), 所以土壤 CO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>C 值在 -18‰ 左右, 碳酸盐溶解产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的 δ<sup>13</sup>C 值在 -9‰ (假定碳酸盐 δ<sup>13</sup>C 值为 0). Galy 等 (1999) 采用 X<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> 与 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 关系图说明硫酸参与碳酸盐化学风化过程, 其中, X<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> 为硫酸所占比例 (Eq%), 方程式如下:

$$X_{SO_4^{2-}} = \frac{([SO_4^{2-}]_{\text{硫化物}} + [SO_4^{2-}]_{\text{蒸发盐}})}{([SO_4^{2-}]_{\text{河水}} + [HCO_3^-]_{\text{河水}})} \quad (10)$$

研究区硫酸参与碳酸盐风化比例范围变化较大, 丹河采样点 T18 和 T19 混入比例均较高, 可能与晋城和高平等地区企业排污有关 (王翠榆等, 2012). 硫酸与碳酸盐反应生成 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的碳同位素组

成与碳酸盐碳同位素组成接近, δ<sup>13</sup>C 趋近于 0. 青龙峡溪水 Cl<sup>-</sup> 含量低 (2.84 mg · L<sup>-1</sup>), X<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.10, δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> = -8.96‰, 显示土壤 CO<sub>2</sub> 参与碳酸盐化学风化过程 (图 5a). 因此, 研究区河水溶解性无机碳主要受到硫酸 (硫化物氧化形成) 及碳酸 (土壤 CO<sub>2</sub> 形成) 参与碳酸盐风化的共同作用, 沁河流域地表水与地下水转换频繁 (王蕾等, 2006), 地下水对河水溶解性无机碳的贡献还需要进一步探讨. 研究区河水 pCO<sub>2</sub> 较高 (图 5b), 大气 CO<sub>2</sub> 交换反应不是主要的. T15 点河水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 较高, 但 pCO<sub>2</sub> 较低, 可能与河水流速缓慢, 方解石及白云石二次沉淀 (饱和度分别为 0.85 和 2.10) 过程中释放 CO<sub>2</sub> 有关. T16 点河水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 较低, 但 pCO<sub>2</sub> 较高, 且温度最低 (14.9 °C) (表 1), 可能与地下水混入有关. T18 和 T19 点 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 较高, pCO<sub>2</sub> 较高, 与硫酸参与碳酸盐岩风化有关 (图 5b).

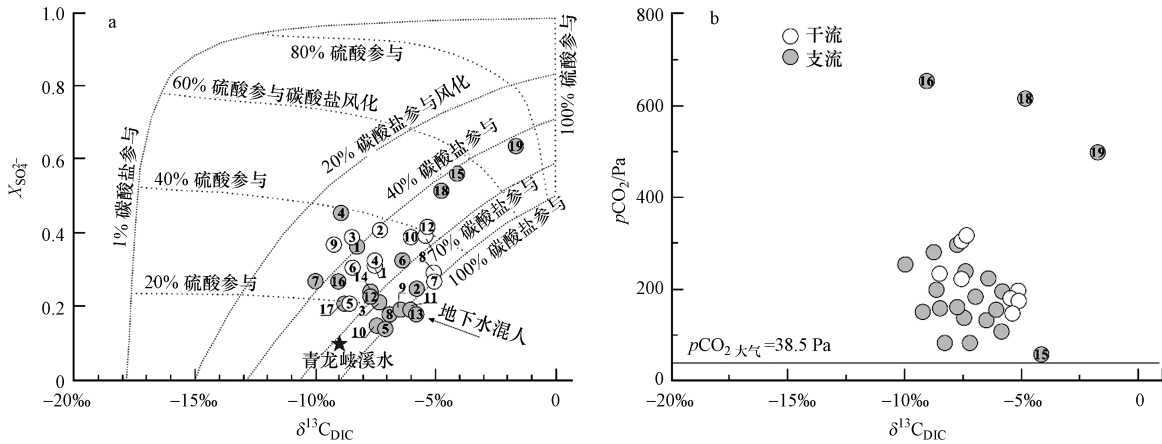


图 5 河水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 与 X<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> (a) 和 pCO<sub>2</sub> (b) 关系图

Fig.5 Isotopic composition of dissolved inorganic carbon (δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>) versus ratio of X<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> (a) and pCO<sub>2</sub> (b)

4.3 沁河流域岩石化学风化速率

碳酸盐矿物和硅酸盐矿物风化产生的 TDS 及 CO<sub>2</sub> 消耗量计算公式如下 (刘宝剑等, 2013):

$$TDS_{\text{碳酸盐矿物}} = [Ca^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} + [Mg^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} + 0.5[HCO_3^-]_{\text{碳酸盐矿物}} \quad (11)$$

$$TDS_{\text{硅酸盐矿物}} = [Ca^{2+}]_{\text{硅酸盐矿物}} + [Mg^{2+}]_{\text{硅酸盐矿物}} + [K^+]_{\text{硅酸盐矿物}} + [Na^+]_{\text{硅酸盐矿物}} \quad (12)$$

$$TDS_{\text{蒸发盐矿物}} = [Ca^{2+}]_{\text{蒸发盐矿物}} + [Mg^{2+}]_{\text{蒸发盐矿物}} + [Na^+]_{\text{蒸发盐矿物}} + [Cl^-]_{\text{蒸发盐矿物}} + [SO_4^{2-}]_{\text{蒸发盐矿物}} \quad (13)$$

$$TDS_{\text{硫化物}} = [SO_4^{2-}]_{\text{硫化物}} \quad (14)$$

$$CO_{2\text{碳酸盐矿物}} = 0.5[HCO_3^-]_{\text{碳酸盐矿物}} = [Ca^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} +$$

$$[Mg^{2+}]_{\text{碳酸盐矿物}} \quad (15)$$

$$CO_{2\text{硅酸盐矿物}} = [HCO_3^-]_{\text{硅酸盐矿物}} = 2[Ca^{2+}]_{\text{硅酸盐矿物}} + 2[Mg^{2+}]_{\text{硅酸盐矿物}} + [K^+]_{\text{硅酸盐矿物}} + [Na^+]_{\text{硅酸盐矿物}} \quad (16)$$

研究区硅酸盐矿物化学风化的贡献很小 (图 3), 硫酸参与硅酸盐类矿物化学风化可忽略不计. 硫酸参与碳酸盐矿物化学风化释放的 CO<sub>2</sub> 的量计算公式如下 (Li *et al.*, 2014):

$$CO_{2\text{硫酸-碳酸盐}} = 0.5[HCO_3^-]_{\text{硫酸-碳酸盐}} - [SO_4^{2-}]_{\text{硫化物}} \quad (17)$$

沁河流域碳酸盐和硅酸盐矿物化学风化速率及 CO<sub>2</sub> 消耗量见表 3.



表 3 不同流域岩石化学风化速率及 CO<sub>2</sub> 消耗量Table 3 Chemical weathering rates and CO<sub>2</sub> consumptions for different basins

名称	流量/ (10 <sup>8</sup> m <sup>3</sup> ·a <sup>-1</sup> )	流域面积/ 10 <sup>4</sup> km <sup>2</sup>	岩石化学风化速率/(t·km <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup> )					CO <sub>2</sub> 消耗量/(10 <sup>5</sup> mol·km <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup> )		
			硅酸盐	碳酸盐	蒸发盐	硫化物	合计	CO <sub>2</sub> 硅酸盐	CO <sub>2</sub> 碳酸盐	CO <sub>2</sub> 硫酸-碳酸盐
沁河	5.2	1.35	0.07	8.41	2.43	6.00	16.92	0.03	1.43	0.63
雅砻江(攀枝花) <sup>a</sup>	603.6	12.84	6.5	42.0	5.60	54.1	0.92	2.81	—	—
黄河(上游) <sup>b</sup>	380.0	22.30	2.33	27.40	20.81	—	50.54	0.14	3.04	—
黄河(中游) <sup>b</sup>	388.0	50.7	1.48	2.66	27.22	—	31.36	0.21	0.65	—
黄河(下游) <sup>b</sup>	283.0	2.20	11.36	0	0	—	11.36	5.62	0	—
黄河(全流域) <sup>b</sup>	283.0	75.2	2.02	9.92	24.52	—	36.46	0.35	1.34	—
乌江 <sup>c</sup>	376.0	6.68	6.00	65.00	—	32.00	103.00	0.98	6.82	1.01
舞阳河 <sup>c</sup>	35.7	0.65	4.70	84.00	—	30	118.70	1.07	8.79	2.02
清水河 <sup>c</sup>	111.0	1.71	7.10	61.00	—	25.00	93.10	1.35	6.33	1.21
乌江 <sup>d</sup>	534.0	8.65	6.00	65.00	—	37.50	108.50	0.98	6.82	1.01
南盘江 <sup>d</sup>	0.78	—	4.30	64.40	—	—	68.70	0.72	6.14	1.76
北盘江 <sup>d</sup>	2.09	—	6.70	78.80	—	—	85.50	1.30	7.43	0.87
嫩江 <sup>e</sup>	225.0	29.70	1.39	3.31	1.08	5.78	4.70	0.41	0.34	0.03
第二松花江 <sup>e</sup>	169.0	7.34	4.74	13.50	8.86	27.10	18.24	1.28	1.40	0.24
松花江(全流域) <sup>e</sup>	733.0	55.70	2.23	5.15	0.72	8.10	7.38	0.67	0.53	0.05
西江 <sup>f</sup>	2300	35.20	7.45	78.50	—	—	85.95	1.54	8.07	—
长江 <sup>f</sup>	9280	180.80	5.25	55.86	3.87	—	64.99	0.59	5.51	—
西江 <sup>f</sup>	3630	43.70	9.15	69.11	4.56	—	82.84	0.55	6.48	—
黄河 <sup>f</sup>	410	75.20	3.46	4.65	6.65	—	14.76	0.82	0.40	—
Kikori <sup>f</sup>	400.6	1.32	30.30	310.61	0	—	340.91	1.89	31.06	—
Ganges <sup>f</sup>	4930	105.0	14.00	23.24	4.76	—	42.00	4.48	2.25	—
Brahmaputra <sup>f</sup>	5100	58.0	10.35	35.35	0	—	45.69	1.50	3.43	—
Indus <sup>f</sup>	900	91.6	3.82	7.21	6.55	—	17.56	0.59	0.64	—
亚马逊 <sup>f</sup>	65900	611.2	13.04	11.08	25.03	—	49.15	0.52	1.05	—
汉江-夏季 <sup>g</sup>	625.4	26.4	39.7	40.3	—	—	80.0	16.30	11.40	1.87
汉江-冬季 <sup>g</sup>	135.2	26.4	2.77	11.4	—	—	14.17	1.23	3.23	0.42

注:a引自(Li *et al.*, 2014);b引自(Fan *et al.*, 2014);c引自(Han and Liu, 2004);d引自(刘丛强等, 2008);e引自(刘宝剑等, 2013);f引自(Gaillardet *et al.*, 1999);g引自(Shin *et al.*, 2011).

与国内外流域研究结果比较,沁河流域硅酸盐风化速率和 CO<sub>2</sub> 消耗量均最低,与研究区硅酸盐矿物风化对河水物质组成影响较小有关(图 3);碳酸盐矿物风化速率为 8.41 t·km<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>,与黄河全流域碳酸盐风化速率(9.92 t·km<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>)接近,但低于我国南方碳酸盐岩地区河流(如长江、西江和乌江等)的岩石风化速率(表 3).碳酸盐化学风化 CO<sub>2</sub> 消耗量为 1.43×10<sup>5</sup> mol·km<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>,接近黄河全流域平均值(1.34×10<sup>5</sup> mol·km<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>),仍低于我国南方碳酸盐岩地区河流的消耗量,显示我国南北方气候差异对岩石化学风化的影响.沁河流域硫酸参与碳酸盐岩化学风化释放的 CO<sub>2</sub> 的量为 0.63×10<sup>5</sup> mol·km<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>,高于我国松花江流域,但低于我国南方喀斯特流域(表 3).蒋颖魁等(2007)研究发现,乌江流域贵州省境内由于煤、酸雨、硫化物矿物氧化等形成的硫酸

在参与碳酸盐岩化学风化过程中释放的 CO<sub>2</sub> 的量高达 3.66×10<sup>5</sup> mol·km<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>.因此,硫酸参与碳酸盐岩风化速率除与气候条件有关系外,还可能与我国南方煤中硫含量高有关(洪业汤等, 1992;蒋颖魁等, 2007;刘丛强等, 2008).

## 5 结论(Conclusions)

1) 沁河河水中阳离子以 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 为主,约占阳离子总量的 64%~97%;阴离子以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为主,约占阴离子总量的 69%~90%.

2) [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>](当量比)范围 0.41~2.70,平均值为 0.96,说明硫酸参与碳酸盐矿物化学风化.除了受到硫酸参与碳酸盐矿物溶解的影响,河水溶解性无机碳还受到土壤 CO<sub>2</sub> 参与碳酸盐矿物溶解的影响.

3) 沁河流域碳酸盐风化速率为  $8.41 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , 与黄河全流域碳酸盐风化速率接近, 碳酸盐化学风化  $\text{CO}_2$  消耗量为  $1.43 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , 接近黄河全流域平均值, 但均低于我国南方喀斯特地区碳酸盐风化速率和  $\text{CO}_2$  消耗量, 说明气候条件对岩石风化速率的重要影响。

4) 沁河流域硫酸参与碳酸盐岩化学风化释放的  $\text{CO}_2$  的量为  $0.63 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , 高于我国东北地区, 低于我国南方流域, 与区域气候及硫化物赋存条件及含硫量有关。

**责任作者简介:** 张东 (1978—), 男, 副教授, 博士, 主要从事环境地球化学方面的研究。E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn; zhangdonghpu@126.com.

#### 参考文献 (References):

- Cerling T E, Solomon D K, Quade J, *et al.* 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3403-3405
- 陈静生, 王飞越, 何大伟. 2006a. 黄河水质地球化学 [J]. 地学前缘 (中国地质大学(北京); 北京大学), 13(1): 58-73
- 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 2006b. 长江水质地球化学 [J]. 地学前缘 (中国地质大学(北京); 北京大学), 13(1): 74-85
- 陈述彭, 吕人伟, 滕俊. 1956. 沁河流域的地貌 [J]. 地理学报, 22(2): 159-183
- Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17): 4254-4277
- 丁健, 周永章, 高全洲, 等. 2013. 广东韩江流域化学风化作用及大气  $\text{CO}_2$  消耗的分析 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 52(3): 117-127
- Fan B L, Zhao Z Q, Tao F X, *et al.* 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 96: 17-26
- Feng Q Y, Li T, Qian B, *et al.* 2014. Chemical characteristics and utilization of coal mine drainage in China [J]. *Mine Water and the Environment*, 33(3): 276-286
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* 1999. Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 159(1/4): 3-30
- Galy A, France-Lanord C. 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget [J]. *Chemical Geology*, 159(1/4): 31-60
- Han G L, Liu C Q. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. *Chemical Geology*, 204(1/2): 1-21
- 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠煊, 等. 1992. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏 [J]. *中国科学(B辑)*, 22(8): 868-873
- 胡彩虹, 王纪军, 王灏, 等. 2012. 沁河流域实测径流对环境变化的定量响应分析 [J]. *气候变化研究进展*, 8(3): 213-219
- Huang P H, Chen J S. 2012. Recharge sources and hydrogeochemical evolution of groundwater in the coal-mining district of Jiaozuo, China [J]. *Hydrogeology Journal*, 20(4): 739-754
- 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 2007. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究 [J]. *水科学进展*, 18(4): 558-565
- 金章东, 李英, 王苏民. 2005. 不同构造带硅酸盐化学风化率的制约: 气候还是构造? [J]. *地质论评*, 51(6): 672-680
- Karim A, Veizer J. 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes [J]. *Chemical Geology*, 170(1/4): 153-177
- 李军, 刘丛强, 李龙波, 等. 2010. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响 [J]. *地球化学*, 39(4): 305-313
- Li S L, Calmels D, Han G L, *et al.* 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Examples from Southwest China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3/4): 189-199
- Li S Y, Xu Z F, Wang H, *et al.* 2009. Geochemistry of the upper Han River basin, China: 3: Anthropogenic inputs and chemical weathering to the dissolved load [J]. *Chemical Geology*, 264(1/4): 89-95
- Li S Y, Lu X X, He M, *et al.* 2011a. Major element chemistry in the upper Yangtze River: A case study of the Longchuanjiang River [J]. *Geomorphology*, 129(1/2): 29-42
- Li X D, Liu C Q, Liu X L, *et al.* 2011b. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(3): 370-380
- Li S L, Chetelat B, Yue F J, *et al.* 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 88: 74-84
- Liu B J, Liu C Q, 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 [J]. *Applied Geochemistry*, 31: 265-278
- 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 [J]. *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 [J]. *地球化学*, 37(4): 404-414
- 马丽芳, 乔秀夫, 闵隆瑞, 等. 2002. 中国地质图集 [M]. 北京: 地质出版社. 348
- Meybeck M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. *American Journal of Science*, 287(5): 401-428
- Noh H, Huh Y, Qin J H, *et al.* 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7): 1857-1877
- 潘玲颖, 麻林巍, 周喆, 等. 2010. 2030 年中国煤电  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  排放总量的情况研究 [J]. *动力工程学报*, 30(5): 378-383
- 秦建华, 冉敬, 杜谷. 2007. 青藏高原东部长江流域盆地陆地化学风化

- 研究[J].沉积与特提斯地质,27(4): 1-6
- 秦建华,杜谷,冉敬.2010.青藏高原东部金沙江流域盆地陆地风化特征[J].沉积与特提斯地质,30(3): 18-23
- Rai S K, Singh S K, Krishnaswami S.2010. Chemical weathering in the plain and peninsular sub-basins of the Ganga: Impact on major ion chemistry and elemental fluxes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,74(8): 2340-2355
- Shin W J, Ryu J S, Park Y Y, *et al.* 2011. Chemical weathering and associated CO<sub>2</sub> consumption in six major river basins, South Korea [J]. *Geomorphology*, 129(3/4): 334-341
- Sun H G, Han J T, Li D, *et al.* 2010. Chemical weathering inferred from riverine water chemistry in the lower Xijiang basin, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 408(20): 4749-4760
- 唐文魁,陶贞,高全洲,等.2014.桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程[J].环境科学,35(6): 2099-2107
- Telmer K, Veizer J.1999. Carbon fluxes, pCO<sub>2</sub> and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [J]. *Chemical Geology*, 159(1/4): 61-86
- 王翠榆,杨永辉,周丰,等.2012.沁河流域水体污染物时空分异特征及潜在污染源识别[J].环境科学学报,32(9): 2267-2278
- 王蕾,倪广恒,胡和平.2006.沁河流域地表水与地下水转换的模拟[J].清华大学学报(自然科学版),46(12): 1978-1981; 1986
- 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[J].地质通报,29(2/3): 446-456
- 温小国.2001.沁河水利辑要[M].郑州:黄河水利出版社. 203
- Wu L L, Huh Y, Qin J H, *et al.* 2005. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22): 5279-5294
- 吴卫华,杨杰东,徐士进.2007.青藏高原化学风化和对大气 CO<sub>2</sub> 的消耗通量[J].地质论评,53(4): 515-528
- 吴夏,涂林玲,杨会,等.2013.水样中溶解性无机碳同位素测试前处理方法对比研究[J].岩矿测试,32(4): 659-664
- 肖琼,沈立成,杨雷,等.2012.西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究[J].环境科学,33(4): 1122-1128
- 解晨曦,高全洲,陶贞,等.2013.东江流域化学风化对大气 CO<sub>2</sub> 的吸收[J].环境科学学报,33(8): 2123-2133
- Xu Z F, Liu C Q. 2007. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China [J]. *Chemical Geology*, 239(1/2): 83-95
- Xu Z F, Liu C Q. 2010. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO<sub>2</sub> consumption [J]. *Applied Geochemistry*, 25(10): 1603-1614
- 姚冠荣,高全洲.2007.河流碳输移与陆地侵蚀-沉积过程关系的研究进展[J].水科学进展,18(1): 133-139
- 张东,黄兴宇,李成杰.2012.自然与人为控制下河流水化学组成演变过程[J].干旱区资源与环境,26(12): 75-80
- 张东,黄兴宇,李成杰.2013.硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源[J].水科学进展,24(3): 418-426
- Zhang J, Quay P D, Wilbur D O. 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO<sub>2</sub> [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(1): 107-114
- 张新民,柴发合,王淑兰,等.2010.中国酸雨研究现状[J].环境科学研究,23(5): 527-532
- 赵云,胡彩虹,胡珊.2012.汾河和沁河流域入黄径流锐减事实分析[J].水电能源科学,30(3): 31-34
- 郑晓燕.2010.沁河流域水资源可持续利用对策探讨[J].山西水利, (10): 25-26