

李雪艳, 李灿锋, 杨克好, 等. 外源酸作用下流域岩石风化与碳汇效应——以漾弓江为例[J]. 中国岩溶, 2024, 43(4): 742-752.

DOI: 10.11932/karst20240402

外源酸作用下流域岩石风化与碳汇效应 ——以漾弓江为例

李雪艳, 李灿锋, 杨克好, 陈 瑞, 熊银洪, 王兴荣, 王传宇

(中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心/自然资源部自然生态系统

碳汇工程技术创新中心, 云南 昆明 650100)

摘 要: 流域岩石风化是重要的碳源/汇过程, 也是全球碳循环中的重要环节。外源酸参与流域岩石风化, 影响碳元素的地球化学循环和流域碳源/汇效应。漾弓江属长江上游金沙江水系, 流域岩石风化过程和碳汇效应尚不清楚。在 2023 年旱季和雨季分别采集了漾弓江的干流和主要支流的水样品(地表水点 9 个、地下水点 6 个), 对主要离子浓度进行检测, 并利用水化学平衡法和 Galy 估算模型分析该流域的岩风化类型, 估算了碳酸与硫酸共同作用下的岩石风化 CO_2 消耗量。结果表明: (1) 漾弓江流域水系离子成分主要源于硅酸盐岩和碳酸盐岩风化, 水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型。(2) 硫酸和碳酸共同参与了漾弓江流域的岩石风化过程。在不考虑硫酸作用时, 漾弓江流域岩石风化的大气 CO_2 消耗量为 $38.35 \text{ t CO}_2 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 而当考虑了硫酸参与时, 岩石风化碳汇量降至 $25.54 \text{ t CO}_2 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 扣除约 33%, 大大提高了计算精度。(3) 漾弓江流域岩石风化的大气 CO_2 消耗量为 $4.27 \times 10^4 \text{ t CO}_2 \cdot \text{a}^{-1}$, 是一个碳汇过程。硫酸参与流域岩石的风化改变了区域碳循环, 这是全球碳循环模型不可忽略重要环节。

关键词: 岩石风化; 碳汇效应; 硫酸; 碳酸盐岩

创新点: 详细描述了漾弓江流域区域尺度的岩石风化过程, 并扣除硫酸参与的岩石风化大气 CO_2 消耗量, 精度计算了该流域岩石风化产生的碳汇效应。

中图分类号: X141 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810 (2024) 04-0742-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

流域岩石化学风化能够吸收大气、土壤中的 CO_2 产生碳汇效应, 在全球碳循环和应对气候变化过程中具有重要的作用^[1-3]。IPCC 第五次评估报告(AR5)指出全球岩石风化碳汇约为 $0.4 \text{ Pg C} \cdot \text{a}^{-1}$, 占遗失碳通量的 30%~50%。河流是水体的重要组成部分, 其水化学特征代表了流域地表风化和剥蚀作用的强

度^[4-5]。通过分析河流水体的化学组成特征, 可以获得有关流域岩石风化信息, 从而估算岩石风化速率和大气 CO_2 消耗量^[6-7]。研究表明, 在地质历史时间尺度内, 岩石的化学风化过程均对大气 CO_2 消耗具有非常重要的意义^[2,8-11]。其中, 碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化对于流域内溶解无机碳(DIC)浓度和碳汇具有重要作用^[12], 分别占岩石风化碳汇的 94% 和 6%^[2,13-15], 是全球碳循环的重要环节。

资助项目: 中国地质调查局地质调查项目(ZD20220135)

第一作者简介: 李雪艳(1997—), 女, 助理工程师, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶碳循环。E-mail: lixueyan23@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 李灿锋(1989—), 男, 工程师, 硕士研究生, 主要研究方向为自然资源碳汇。E-mail: licanfeng@mail.cgs.gov.cn。

收稿日期: 2023-11-27

从20年代80年代开始,越来越多的研究关注到,硫酸与硝酸共同参与的岩石风化对流域碳循环过程和碳源/汇效应具有巨大的影响^[16-19]。硫酸的参与加速了碳酸盐岩的化学风化速率^[19-20],而硫酸参与的岩石风化不消耗大气CO₂。研究发现硫酸参与的流域碳酸盐岩风化过程抵消CO₂消耗量的比例高达10%~118%^[21]。例如,拉萨河流域考虑硫酸参与岩石风化,碳酸盐岩风化速率提高了31%,而碳酸盐岩风化消耗的大气CO₂消耗量降低56%^[19]。重庆南山老龙洞地下河在不考虑硫酸对碳酸盐岩的溶蚀作用时,大气CO₂消耗量为 $410.36 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2}$,而扣除硫酸的影响后,岩石风化消耗的CO₂量仅为 $167.31 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2}$,减少了145%^[22]。长江流域在不考虑硫酸溶蚀作用时,流域大气和土壤的CO₂消耗速率为 $514.12 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,硫酸参与时,扣除碳汇量约14%,CO₂消耗速率为 $467.18 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[9]。甚至有学者提出硫化物参与碳酸盐岩的风化过程会抵消硅酸盐岩风化对大气CO₂的吸收作用,是一个巨大的碳源^[23-24]。部分流域碳酸盐岩风化岩石产生的大气CO₂消耗量被外源酸风化碳酸盐岩释放的CO₂完全抵消,呈现出碳源效应。如澜沧江流域和怒江流域在硫酸的作用下,岩石风化过程净释放CO₂约为 $54 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $205 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[19,25]。因此,计算流域岩石风化消耗的大气CO₂量时应充分考虑硫酸对碳酸盐岩风化的影响。

漾弓江属于长江流域金沙江水系,发源于丽江盆地北部玉龙雪山南麓的玉湖一带。对海螺沟流域实测气象水文资料的分析表明,气候变暖背景下该流域冰雪区水量输出也逐年上升^[26]。由于气候变暖,流域高海拔区输出水量的显著增加,从而加速了流域水循环^[27],这必然将对流域岩石风化速率和地球化学循环过程产生重要影响。此外,流域内存在大量的煤系地层,硫化物氧化形成的硫酸或人类活动(如农业施肥、燃煤等)产生的硫酸溶解碳酸盐岩也会改变流域岩石风化速率,但不消耗大气CO₂。由碳酸或硫酸溶解的碳酸盐岩或硅酸盐岩由雨水携带进入河流,因此利用河水水化学计量方法计算大气CO₂消耗量,必须扣除硫酸作用份额。因此,外源酸参与漾弓江流域岩石风化及其碳源/汇效应仍需进一步量化。本文在2023年旱季和雨季对该流域干流和主要支流进行取样分析,利用水化学计量方法和Galy模型,估算

硫酸和碳酸共同参与漾弓江流域碳酸盐岩和硅酸盐岩风化速率及大气CO₂消耗量,详细探讨漾弓江流域岩石风化的碳源/汇效应。

1 研究方法

1.1 流域概况

漾弓江流域呈狭长形盆地,北高南底,南北长37 km,东西宽11 km,海拔在2 360~3 000 m之间,全长124 km,流域面积1 670 km²,总出口金河断面的多年平均流量为 $7.6 \times 10^8 \text{ m}^3$ (鹤庆县水文水资源局提供);其中丽江市境内河长为49.3 km,流域面积820 km²,经木家桥水文站进入鹤庆境内,该站点的多年平均流量为 $1.81 \times 10^8 \text{ m}^3$ (木架桥水文站提供)。流域冬季以南支西风急流影响为主,夏季主要受来自孟加拉湾暖湿气流影响,具有明显的冬干夏湿特点,夏季降雨量占全年的80%~90%。区内地层发育较齐全,除缺失奥陶系、志留系、白垩系外,自元古界至第四系均有出露。流域内地下水类型为松散岩孔隙水和碳酸盐岩类裂隙溶洞水,盆地的冰水堆积砂卵石层的孔隙水、潜水和承压水。根据含水层的性质、赋存地下水的空隙特征,将流域内地下水划分为松散岩类孔隙水、基岩裂隙水和碳酸盐岩类裂隙溶洞水3大类型。

1.2 样品采集和分析

在中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心“云贵高原自然资源碳汇综合调查与潜力评价”项目的资助下,根据漾弓江流域水文地质图(由中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心提供)于2023年5月10—12日(旱季)及9月2—5日(雨季),对漾弓江流域进行取样分析,取样点为15个,其中地表水点9个,地下水点6个,遍及干流主要节点、主要支流以及地下水,具体取样点分布图见图1,其中岩溶区和非岩溶区参照中华人民共和国区域水文地质普查报告丽江(G-47-11)和鹤庆幅(G-47-17)碳酸盐岩分布区域划分。利用便携式水质多参数仪现场测定水温、pH、电导率等参数,主要阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)、阴离子(HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻)、TDS和偏硅酸等含量由中国地质调查局昆明自然资源综合中心分析测试实验室测定, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 由中国地质调查局成都地质调查中心西南地质科技创新中心测定。

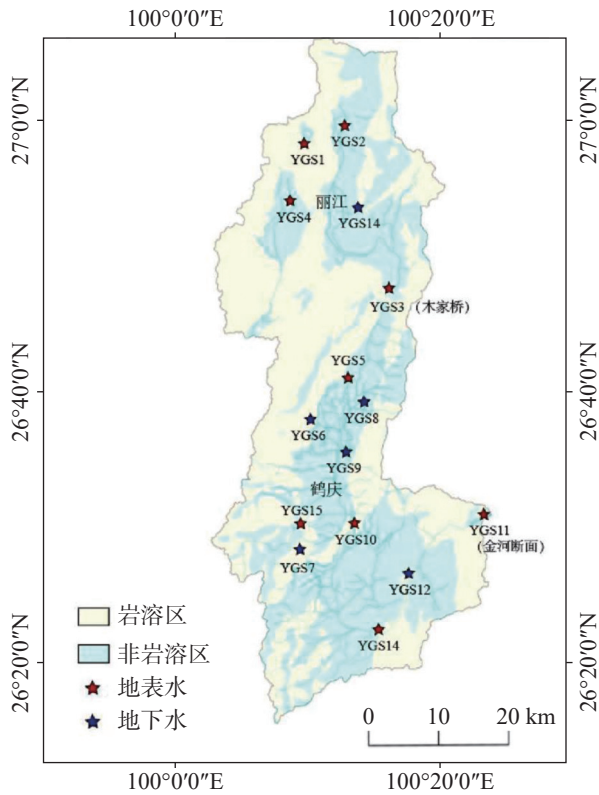


图1 漾弓江流域及取样点图

Fig. 1 Water system and sampling points in the Yanggong river basin

1.3 岩石风化消耗大气CO₂ 通量及侵蚀速率计算

利用 Galy 方法以及简化模型估算岩石风化消耗大气 CO₂ 通量及侵蚀速率, 计算公式如下。

河水中元素 X 的通量方程可以为:

$$[X]_{\text{河水}} = [X]_{\text{白云岩}} + [X]_{\text{石灰岩}} + [X]_{\text{硅酸盐岩}} + [X]_{\text{硫化物}} + [X]_{\text{大气输入}} + [X]_{\text{循环}} \quad (1)$$

假设 Cl⁻ 全部来自大气, $[Cl]_{\text{循环}} = 0.027 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[28], 则超过大气源的认定活动为:

$$[Cl]_{\text{河水}} = [Cl]_{\text{循环}} + [Cl]_{\text{人为活动}} \quad (2)$$

$$[Na]_{\text{河水}} = [Cl]_{\text{循环}} + [Cl]_{\text{人为活动}} + [Na]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (3)$$

$$[SO_4]_{\text{河水}} = [SO_4]_{\text{硫化物}} + [SO_4]_{\text{大气}} \quad (4)$$

$$[K]_{\text{河水}} = [K]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (5)$$

根据硅酸盐风化 $Ca^{2+}/Na^{+}=0.2$ 和 $Mg^{2+}/K^{+}=0.5$ 的关系^[29], 河水种 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 可表示为 (6) 和 (7) 式, 利用 (8) 式计算硅酸盐岩和碳酸盐岩溶解的阳离子比例:

$$[Ca]_{\text{河水}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Ca]_{\text{硅酸盐岩}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Na]_{\text{硅酸盐岩}} \times 0.2 \quad (6)$$

$$[Mg]_{\text{河水}} = [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + [Mg]_{\text{硅酸盐岩}} = [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + [K]_{\text{硅酸盐岩}} \times 0.5 \quad (7)$$

$$X_{\text{硅酸盐岩}} = (1.4 \times [Na]_{\text{硅酸盐岩}} + 2 \times [Na]_{\text{硅酸盐岩}}) / ([Na]_{\text{河水}} + [K]_{\text{河水}} + 2 \times [Ca]_{\text{河水}} + 2 \times [Mg]_{\text{河水}}) \quad (8)$$

由于其他输入源对水体离子贡献很小, 可忽略^[30], 因此:

$$X_{\text{碳酸盐岩}} = 1 - X_{\text{硅酸盐岩}} \quad (9)$$

使用硫酸和碳酸溶解的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 离子浓度计算碳酸盐岩风化速率, 假定 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 没有受到人为活动的影响, 如果硫酸和碳酸同时参加反应, 可以得到方程式 (10):

$$TDS_{\text{碳酸盐岩}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + 1/4[HCO_3]_{\text{碳酸}} + [SO_4]_{\text{硫酸}} \quad (10)$$

而仅有硫酸参加反应时, 方程式为 (11):

$$TDS_{\text{碳酸盐岩}} = [Ca]_{\text{碳酸盐岩}} + [Mg]_{\text{碳酸盐岩}} + 1/2[HCO_3] \quad (11)$$

根据方程 (8) 可的方程 (12):

$$TDS_{\text{硅酸盐岩}} = [Na]_{\text{硅酸盐岩}} + [K]_{\text{硅酸盐岩}} + [Ca]_{\text{硅酸盐岩}} + [Mg]_{\text{硅酸盐岩}} + [SiO_2]_{\text{硅酸盐岩}} = 1.4 \times [Na]_{\text{硅酸盐岩}} + 2[K]_{\text{硅酸盐岩}} + [SiO_2]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (12)$$

与碳酸盐岩相比, 硅酸盐岩与硫化物氧化生成的氢离子反应活性很低^[31], 在计算时不考虑硫酸对硅酸盐岩的溶蚀, 仅考虑碳酸溶解的硅酸盐岩。在计算中假设硅酸盐岩溶蚀产生的阳离子是平衡的, 得到方程 (13):

$$CO_{2\text{硅酸盐岩}} = [HCO_3]_{\text{硅酸盐岩}} + [Na]_{\text{硅酸盐岩}} + [K]_{\text{硅酸盐岩}} + 2[Ca]_{\text{硅酸盐岩}} + 2[Mg]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (13)$$

2 结果

2.1 水化学特征

漾弓江流域各取样点水体主要离子水化学特征见表 1。

漾弓江流域河水 pH 值为 7.59~8.85, 平均值为 8.26, 呈弱碱性。水样品的阳离子总当量浓度 ($TZ^{+} = Na^{+} + K^{+} + 2Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$) 变化范围为 1.38~14.44 meq·L⁻¹, 平均值 4.33 meq·L⁻¹, 其中 YGS1 高达 14.44 meq·L⁻¹。阴离子的总当量浓度 ($TZ^{-} = Cl^{-} + 2SO_4^{2-} + HCO_3^{-} + NO_3^{-}$), 变化范围为 1.59~7.38 meq·L⁻¹, 平均值 3.79 meq·L⁻¹, 其中 YGS1 高达 7.38 meq·L⁻¹。TZ⁺ 和 TZ⁻ 的平衡关系 (图 2)。由于 YGS1 的 TZ⁺ 远远超过 TZ⁻, 故绘制图 2 时去除 YGS1。

表 1 漾弓江流域水体离子化学组成（雨季和旱季平均值）

Table 1 Ionic chemical compositions of water in the Yanggong river basin (averages of rainy and dry seasons)

名称	性质	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TDS	H ₂ SiO ₃	TZ ⁺	TZ ⁻
			mmol·L ⁻¹							mg·L ⁻¹				
YGS1	支流	8.27	2.27	2.77	3.90	0.45	6.04	0.06	0.03	0.03	980.50	23.55	14.44	7.38
YGS2	支流	8.09	1.17	0.35	0.12	0.01	2.74	0.11	0.03	0.03	148.00	31.10	3.16	3.03
YGS3	干流	7.59	1.61	0.67	1.05	0.19	4.34	0.34	0.97	0.30	319.50	13.65	5.82	6.29
YGS4	支流	8.34	0.95	0.36	0.06	0.03	2.44	0.08	0.10	0.03	150.00	10.70	2.71	2.72
YGS5	支流	8.40	0.86	0.43	0.04	0.01	2.34	0.04	0.02	0.00	264.00	6.66	2.63	2.44
YGS6	泉水	8.81	0.69	0.46	0.05	0.01	2.05	0.04	0.03	0.01	129.00	5.20	2.35	2.18
YGS7	暗河出口	7.85	0.80	0.56	0.02	0.02	2.52	0.04	0.01	0.01	181.50	6.62	2.74	2.62
YGS8	泉水	8.28	0.97	0.58	0.19	0.04	3.18	0.17	0.02	0.01	185.00	3.84	3.34	3.55
YGS9	泉水	7.75	1.10	0.42	0.05	0.02	2.86	0.04	0.01	0.00	149.00	9.22	3.11	2.95
YGS10	干流	7.86	1.14	0.62	0.40	0.09	3.08	0.22	0.45	0.11	219.00	5.17	4.01	4.09
YGS11	总出口	8.47	1.37	0.79	0.39	0.09	3.60	0.33	0.42	0.11	336.00	9.32	4.79	4.79
YGS12	泉水	8.70	1.44	0.81	0.31	0.05	2.93	0.49	0.27	0.07	251.00	39.90	4.86	4.25
YGS13	支流	8.37	1.58	0.97	0.46	0.15	3.82	0.50	0.54	0.12	341.50	11.45	5.72	5.49
YGS14	泉水	8.85	0.42	0.50	0.02	0.01	1.47	0.05	0.03	0.00	160.00	1.65	1.86	1.59
YGS15	支流	8.22	1.17	0.46	0.09	0.03	2.34	0.55	0.03	0.02	207.00	12.55	3.38	3.49

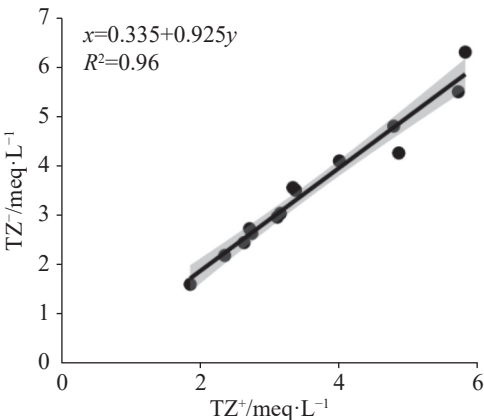


图 2 漾弓江流域水体阴阳离子平衡图
Fig. 2 Water anion and cation equilibrium in Yanggong river basin

漾弓江水体阳离子平均浓度大小依次为: Ca²⁺(1.17 mmol·L⁻¹)>Mg²⁺(0.72 mmol·L⁻¹)>Na⁺(0.48 mmol·L⁻¹)>K⁺(0.08 mmol·L⁻¹), Ca²⁺为主要的阳离子, 占阳离子组成的 48%, 其次是 Mg²⁺, 占阳离子组成的 29.5%。漾弓江水体阴离子平均浓度大小依次为: HCO₃⁻(3.05 mmol·L⁻¹)>SO₄²⁻(0.24 mmol·L⁻¹)>Cl⁻(0.20 mmol·L⁻¹)>NO₃⁻(0.06 mmol·L⁻¹), HCO₃⁻为主要的阴离子, 占阴离子组成的 86%。其他阴阳离子含量较少, 水化学类型为 HCO₃-Ca 型或 HCO₃-Ca·Mg 型, 反映了水化学特征主要受碳酸盐岩化学风化作用的影响。河水溶解

SiO₂ 浓度为 1.65~39.90 mg·L⁻¹, 平均值为 12.70 mg·L⁻¹, 高于世界河流平均值 8.71 mg·L⁻¹[32]。相对偏低的 K⁺ 和 Na⁺ 浓度反映出河水水化学组成受硅酸岩风化的影响相对偏小。

2.2 漾弓江流域岩石风化源物质鉴别

图 3 为漾弓江流域采样点的水化学 Piper 三线图。阳离子以 Ca²⁺+Mg²⁺ 为主, 占阳离子组成的 53%~97%, 平均为 86%。Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 是漾弓江水系的主要阳离子, 表明水化学类型以 HCO₃-Ca 型或 HCO₃-Ca·Mg 型为主, 水化学类型较为简单。阴离子以 HCO₃⁻ 为主, 占阴离子组成的 72%~98%, 平均为 88%。YGS10 和 YGS13 的 Cl⁻ 含量较高, 分别占阴离子总量的 11.7% 和 10.8%, 其对应的 Na⁺+K⁺ 为 22% 和 19%, 显示了具有硅酸盐岩风化作用的特点。SO₄²⁻ 在漾弓江水系阴离子中占 1.3%~12.9%, 平均为 6%, 是漾弓江水系中的第二大阴离子 (YGS10、YGS12 和 YGS13 除外)。在整个漾弓江流域中, NO₃⁻ 离子含量较低, 平均仅占阴离子浓度的 1%, 因此本项目未考虑硝酸对岩石风化的影响。

Gibbs 图(图 4)可以表示河流的离子特征及成因。从图中可以看出, 各水点的 Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺) 比值在 0.01~0.50 范围内, 说明各水点离子成分主要来源于岩石的风化过程。其中 YGS1 的 Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺) 和

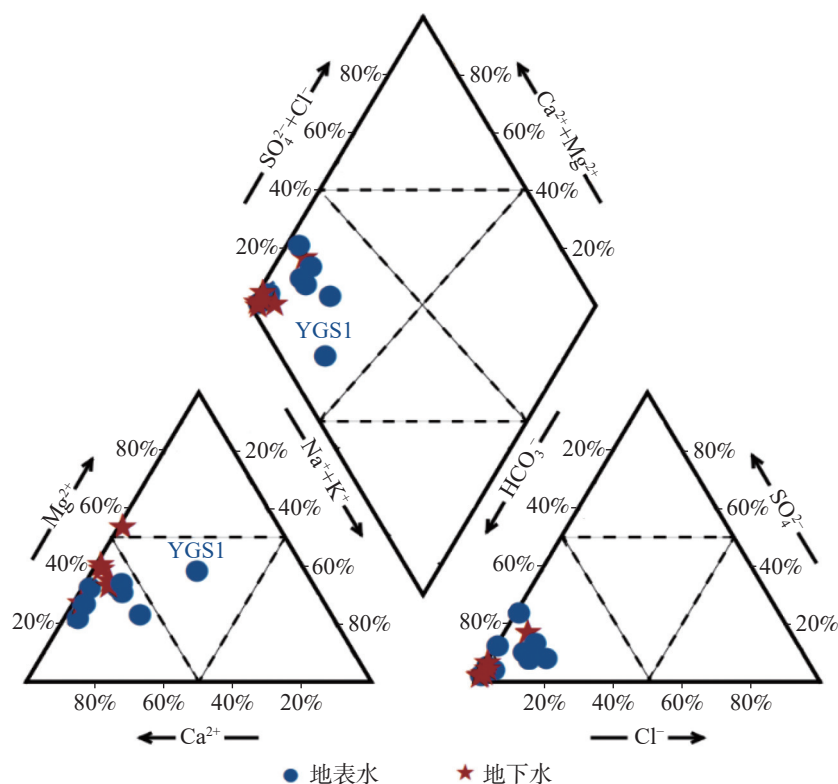
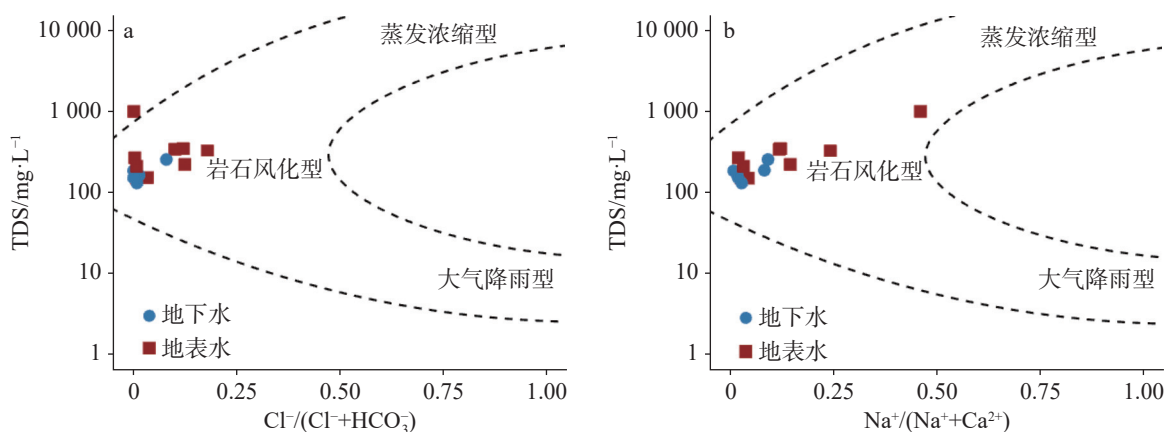


图3 漾弓江流域水化学组成 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of the hydrochemical compositions of the Yanggong river basin

图4 漾弓江采样点处河水 Gibbs 图 a: $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 与 TDS 的关系; b: $\text{Na}^+/(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ 与 TDS 的关系Fig. 4 Gibbs plot of river water at the sampling points. a: the relationship between $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ and TDS.b: the relationship between $\text{Na}^+/(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$ and TDS

TDS 略高,但 $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$ 浓度极低(图 4a,图 4b),说明其受岩石风化过程影响,同时受到强烈的人为活动因素的影响。

从水点的 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的摩尔比关系(图 5)可见,地下水点 YGS7、YGS14、YGS9、YGS6 及地表水点 YGS2、YGS4、YGS5、YGS15 靠近碳酸盐岩端元,表明以碳酸盐岩溶蚀为主要特征;地表水点 YGS1 和 YGS3 靠近硅酸盐岩风化端元,表明以硅

酸盐岩溶蚀为主要特征,其他点位于碳酸盐岩和碎屑岩之间。

结合流域的水文地质条件分析:YGS7 受到碳酸盐岩区水的补给,水点靠近碳酸盐端元;YGS8 和 YGS12 受到碎屑岩区水的补给,水点位于碳酸盐岩端元与碎屑岩端元之间;YGS2、YGS4、YGS5、YGS15 除了流经碎屑岩外,还经过了碳酸盐岩区,所以水点靠近碳酸盐岩端元。漾弓江总出口 YGS11

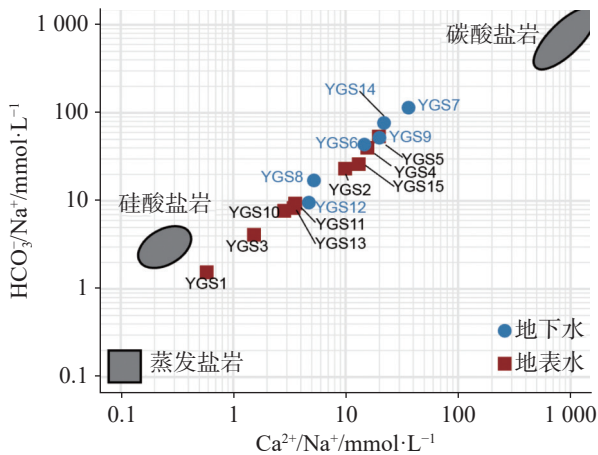


图 5 漾弓江水点中 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的关系图

Fig. 5 Relationship between $[\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+]$ and $[\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+]$ in the water points of Yanggong river

位于碳酸盐岩和碎屑岩端元之间,表明硅酸盐岩风化对流域水体离子也有一定的贡献。

2.3 岩石风化速率及大气CO₂消耗通量估算

选择水文地质条件较清楚,资料齐全的水点进行岩石风化消耗大气/土壤 CO₂ 估算,本次选择木家桥(YGS3)(控制丽江境内流域)和漾弓江总出口金河断面(YGS11)(控制整个漾弓江流域)。漾弓江流域的化学组成主要源于碳酸盐岩和硅酸盐岩风化的混合,笔者利用 Galy 方法^[29] 以及简化模型^[33] 估算岩石风化消耗大气 CO₂ 通量及侵蚀速率。从水化学数据可见,各水点的硫酸根 SO_4^{2-} 平均值为 $16.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,因此本次计算需考虑扣除硫酸的影响。

漾弓江流域平均岩石风化速率为 $39.26\text{ mm}\cdot\text{ka}^{-1}$,其中碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化速率分别为 $34.84\text{ mm}\cdot\text{ka}^{-1}$ 和 $4.41\text{ mm}\cdot\text{ka}^{-1}$ 。碳酸盐岩的风化速率是硅酸盐岩风化速率的 8 倍,表明该流域以碳酸盐岩风化为主。漾弓江流域由于岩石风化消耗大气 CO₂ 通量为 $25.54\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,其中硅酸盐岩风化消耗的大气 CO₂ 通量为 $1.15\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,低于长

江(宜昌) $3.88\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,高于金沙江(石鼓) $0.37\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[9];碳酸盐岩风化消耗的大气 CO₂ 通量为 $24.39\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,高于长江(宜昌) $16.59\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 及金沙江(石鼓) $8.62\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[9]。碳酸盐岩风化消耗的大气 CO₂ 通量占总量的 95.5%。表明漾弓江流域碳酸盐岩风化消耗的大气 CO₂ 通量占绝对优势。

根据表 2 计算结果表明,如果仅考虑碳酸作用时,漾弓江流域岩石风化的 CO₂ 消耗量为 $38.35\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,而当考虑硫酸参与时,岩石风化碳汇量为 $25.54\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,扣除约 33%,高于金沙江(石鼓) 14% 和长江(宜昌) 11%^[9],略低于怒江 37.4%^[34]。在不考虑硫酸参与下,丽江境内岩石风化的 CO₂ 消耗量为 $23.11\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,而考虑了硫酸参与时降至 $18.92\text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,扣除约 18%。因此如果不考虑硫酸的作用,将大大高估了流域岩石风化作用 CO₂ 消耗量。上游木家桥断面与漾弓江总出口的计算结果对比,表明下游鹤庆境内有大量的硫酸参与岩石风化,这与松桂组煤系地层硫化物和矿床硫化物的氧化有关。目前,已有大量研究表明青藏高原河流中的硫酸盐主要来自硫化物氧化^[34-36],流域的地质背景特别是富含硫化物矿物的基岩会显著影响流域岩石风化和碳汇通量。

3 讨 论

3.1 碳酸和硫酸参与漾弓江流域岩石风化的水化学证据

碳酸溶解碳酸盐岩的反应方程式如下:

$$\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow (1-x)\text{Ca}^{2+} + x\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \quad (14)$$

根据化学方程式(14),只有碳酸作用时,碳酸盐岩的溶蚀产物主要为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、和 HCO_3^- ,理论上,

表 2 漾弓江流域碳汇通量估算

Table 2 Estimation of carbon flux in the Yanggong river basin

名称	流量	流域面积	HCO_3^- 通量	硅酸盐岩风化		碳酸盐岩风化		岩石风化速率	碳通量合计
				溶蚀速率	碳酸溶蚀硅酸盐岩 CO ₂ 消耗	溶蚀速率	碳酸溶蚀碳酸盐岩 CO ₂ 消耗量	碳酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩 CO ₂ 消耗量	
	$10^8\text{ m}^3\cdot\text{a}^{-1}$	km^2	$\text{t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\text{mm}\cdot\text{ka}^{-1}$	$\text{t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\text{mm}\cdot\text{ka}^{-1}$	$\text{t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\text{t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\text{t CO}_2\cdot\text{a}^{-1}$
木家桥	1.81	820	37.32	2.30	4.31	19.86	18.38	14.62	15 528.92
金河断面	7.60	1 670	59.49	4.41	1.15	24.40	33.94	24.39	42 667.04

$[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值应为 1, 河水的化学类型为 Ca-Mg- HCO_3 型。但是, 漾弓江流域大部分水点的 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值大于 1, $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 当量相关性系数为 0.75, 表明水中除了 HCO_3^- , 还有其他阴离子来平衡 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (图 6a)。而图 6b 中, 大部分水点的 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/$

$[\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}]$ 的当量比值接近 1 (最小值为 0.88, 最大值为 1.37, 平均为 1.05), $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}]$ 当量相关性系数为 0.92, 说明河水中多余的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 应当是 SO_4^{2-} 来加以平衡的, 表明除了碳酸参与流域碳酸盐岩的侵蚀以外, 硫酸也参与了碳酸盐岩的风化过程。

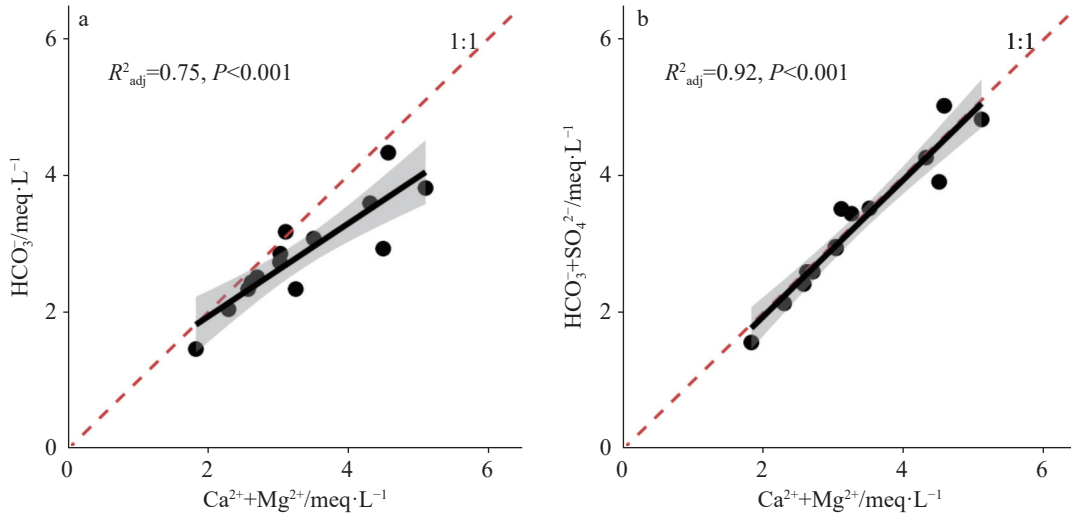
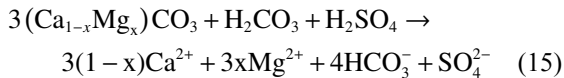


图 6 硫酸参与漾弓江流域岩石风化的证据 a: $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 化学当量浓度的变化关系;
b: $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 化学当量浓度的变化关系

Fig. 6 Participation of sulfuric acid in the rock weathering. a: relationship between changes in chemical equivalent concentrations of $[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-]$. b: relationship between changes in chemical equivalent concentrations of $[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})]$

硫酸和碳酸共同溶解碳酸盐岩的反应方程式如下:



根据化学方程式(14), 只有碳酸作用时, $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值应为 1, $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ 当量比值应为 0。而根据化学方程式(15), 硫酸和碳酸共同作用时, $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值应为 1.5, $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ 当量比值应为 0.5。

大气酸沉降或煤系地层中黄铁矿氧化形成的硫酸, 溶蚀碳酸盐岩, 把 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子带到地下水、地表水中, 利用 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比关系图可以判断硫化物氧化对水体离子的影响(图 7), 大部分水点都靠近 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 为 1, $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ 为 0~0.1 的点上, 表明水中的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子主要来源于碳酸溶蚀碳酸盐岩和硅酸盐岩。YSG15、YGS12 和 YGS13 靠近碳酸和硫酸同时侵蚀碳酸盐岩和硅酸盐

岩, 较高浓度的 SO_4^{2-} 主要源于含煤系地层中硫化物的氧化, 因为其上游有大面积分布的三叠系松桂组煤系地层。YGS1 的 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 超过 1.5, 而 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ 接近 0, 该点为文海的出水口, 周边

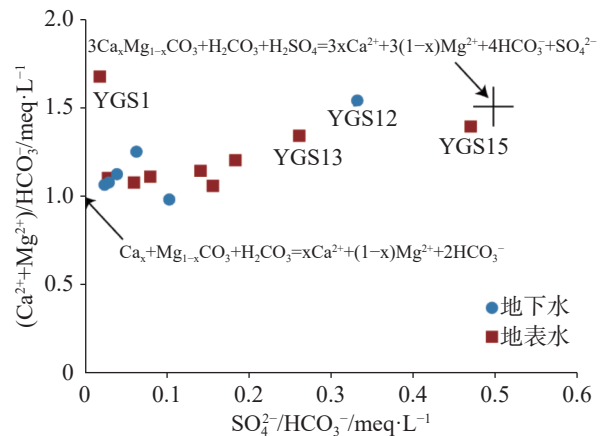


图 7 水点 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比关系图

Fig. 7 Equivalence ratios between $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ and $[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-]$

为大片牧场,其离子含量高可能是水体流动性差,受蒸发浓缩影响和放牧活动影响。

3.2 碳酸和硫酸参与漾弓江流域岩石风化的碳同位素证据

根据化学反应计量和水体无机碳(DIC)来源可以确定碳酸风化碳酸盐岩端元和硫酸风化端元。碳酸盐岩的碳酸风化形成的水地球化学组成特征为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (摩尔比)比值为0, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}=-12\text{‰}$, 碳酸盐岩的硫酸风化形成的水地球化学组成特征为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (摩尔比)比值为0.5, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}=0\text{‰}$; 硅酸岩的碳酸风化形成的水地球化学组成特征为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (摩尔比)比值为0, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}=-24\text{‰}$ 。

由图8可看出,水点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值为 -7.27‰ , $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (摩尔比)平均比值为0.13, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值基本落在碳酸溶蚀碳酸盐岩和硫酸溶蚀碳酸盐岩的端元之间,但靠近碳酸溶解碳酸盐岩端元,表现为碳酸为主硫酸参与的碳酸盐岩风化过程,与长江、金沙江、怒江、拉萨河等流域的岩石风化端元一致^[9,25,32-33]。

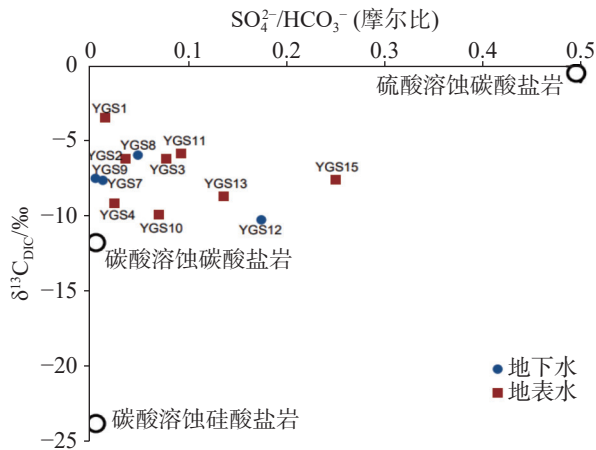


图8 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (摩尔比) 关系

Fig. 8 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $[\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-]$

4 结论

对漾弓江流域进行水化学分析和碳汇通量估算,得出以下结论:

(1) 漾弓江流域离子成分主要源于岩石风化过程。阳离子以 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 为主,水化学类型为 HCO_3^- -Ca 型或 HCO_3^- -Ca-Mg 型。

(2) 离子组成关系、 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 当量比关系、及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数值表明硫酸和碳酸共同参

与了漾弓江流域的岩石风化过程。

(3) 漾弓江流域硅酸盐岩和碳酸盐岩风化消耗的大气 CO_2 通量分别为 $1.15 \text{ t CO}_2 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $24.39 \text{ t CO}_2 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 碳酸盐岩风化消耗的大气 CO_2 通量占总量的 95.5%, 表明漾弓江流域碳酸盐岩风化消耗的大气 CO_2 通量占绝对优势。

(4) 如果仅考虑碳酸作用时,漾弓江流域岩石风化的 CO_2 消耗量为 $38.35 \text{ t CO}_2 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 而当考虑了硫酸参与时,岩石风化碳汇量将至 $25.54 \text{ t CO}_2 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 扣除约 33%, 大大提高了计算精度。漾弓江流域岩石风化产生的净碳汇量为 $42\,667.04 \text{ t CO}_2 \cdot \text{a}^{-1}$ 。

总之,硫酸的参与极大地增强了流域碳酸盐岩的风化,改变了区域碳循环,可能对全球碳循环产生深远的影响。同时,有必要将区域地质背景,特别是富含硫化物矿物类型,考虑到流域岩石风化碳源/汇效应的研究中。

参考文献

- [1] 刘再华, Wolfgang Dreybrodt, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO_2 汇[J]. 科学通报, 2007, 52(20): 2418-2422.
- [2] Bufe A, Hovius N, Emberson R, et al. Co-variation of silicate, carbonate and sulfide weathering drives CO_2 release with erosion[J]. Nature Geoscience, 2021, 14(4): 211-216.
- [3] Kantzas E P, Val Martin M, Lomas M R, et al. Substantial carbon drawdown potential from enhanced rock weathering in the United Kingdom[J]. Nature Geoscience, 2022, 15(5): 382-389.
- [4] 王威, 郭庆军, 杜陈军, 邓义楠. 长江流域水环境碳循环研究进展[J]. 生态学杂志, 2023, 42(3): 736-747.
WANG Wei, GUO Qingjun, DU Chenjun, DENG Yinan. Research advances in water environmental carbon cycle in the Yangtze River Basin[J]. Chinese Journal of Ecology, 2023, 42(3): 736-747.
- [5] 张信宝, 罗景城, 王小国, 唐家良, 彭韬, 朱波. 河流泥沙输移过程中矿物风化的碳汇效应初探: 以长江干流为例[J]. 地质学报, 2023, 97(7): 2378-2385.
ZHANG Xinbao, LUO Jingcheng, WANG Xiaoguo, TANG Jialiang, PENG Tao, ZHU Bo. A preliminary study on the inorganic carbon sink function of mineral weathering during sediment transport in the Yangtze River mainstream[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(7): 2378-2385.
- [6] 周忠发, 张结, 潘艳喜, 殷超, 汪炎林, 田衷琛. 双河洞洞穴系统岩溶地表水-地下水主要离子化学特征及其来源分析[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(6): 5-13.
ZHOU Zhongfa, ZHANG Jie, PAN Yanxi, YIN Chao, WANG Yanlin, TIAN Zhonghui. Chemical characteristics and source analysis of main ions in karst surface water and groundwater in Shuanghe cave system[J]. Science Technology and Engineering,

- 2018, 18(6): 5-13.
- [7] 王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安. 长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(10): 4687-4697.
WANG Qi, YU Shi, JIANG Pingping, SUN Ping'an. Water chemical characteristics and influence of exogenous acids in the Yangtze River Basin[J]. Environmental Science, 2021, 42(10): 4687-4697.
- [8] An Y L, Hou Y L, Wu Q X, Qing L, Li L B. Chemical weathering and CO₂ consumption of a high-erosion-rate karstic river: A case study of the Sanchahe river, Southwest China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015, 34: 601-609.
- [9] 张连凯, 覃小群, 刘朋雨, 黄奇波. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气 CO₂ 消耗[J]. 地质学报, 2016, 90(8): 1933-1944.
ZHANG Liankai, QIN Xiaoqun, LIU Pengyu, HUANG Qibo. Chemical denudation rate and atmospheric CO₂ consumption by H₂CO₃ and H₂SO₄ in the Yangtze River Catchment[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(8): 1933-1944.
- [10] 李朝君. 全球碳酸盐岩与硅酸盐岩风化碳汇估算[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2021.
LI Chaojun. Estimation of weathering carbon sinks in global carbonate and silicate rocks[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2021.
- [11] Horan K, Hilton R G, Dellinger M, et al. Carbon dioxide emissions by rock organic carbon oxidation and the net geochemical carbon budget of the Mackenzie river basin[J]. *American Journal of Science*, 2019, 319(6): 473-499.
- [12] 李朝君, 王世杰, 白晓永, 谭秋, 李汇文, 李琴, 邓元红, 杨钰杰, 田诗琪, 胡泽银. 全球主要河流流域碳酸盐岩风化碳汇评估[J]. 地理学报, 2019, 74(7): 1319-1332.
LI Chaojun, WANG Shijie, BAI Xiaoyong, TAN Qiu, LI Huiwen, LI Qin, DENG Yuanhong, YANG Yujie, TIAN Shiqi, HU Zeyin. Estimation of carbonate rock weathering-related carbon sink in global major river basins[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2019, 74(7): 1319-1332.
- [13] 蒋忠诚, 袁道先, 曹建华, 覃小群, 何师意, 章程. 中国岩溶碳汇潜力研究[J]. 地球学报, 2012, 33(2): 129-134.
JIANG Zhongcheng, YUAN Daoxian, CAO Jianhua, QIN Xiaoqun, HE Shiyi, ZHANG Cheng. A study of carbon sink capacity of karst processes in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, 33(2): 129-134.
- [14] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J]. 科学通报, 2012, 57(Suppl.1): 95-102.
LIU Zaihua. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(Suppl.1): 95-102.
- [15] 蒲俊兵, 蒋忠诚, 袁道先, 章程. 岩石风化碳汇研究进展: 基于 IPCC 第五次气候变化评估报告的分析[J]. 地球科学进展, 2015, 30(10): 1081-1090.
PU Junbing, JIANG Zhongcheng, YUAN Daoxian, ZHANG Cheng. Some opinions on rock-weathering-related carbon sinks from the IPCC fifth assessment report[J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(10): 1081-1090.
- [16] 刘旭, 张东, 高爽, 吴婕, 郭建阳, 赵志琦. 青藏高原小流域化学风化过程及其 CO₂ 消耗通量: 以尼洋河为例[J]. 生态杂志, 2018, 37(3): 688-696.
LIU Xu, ZHANG Dong, GAO Shuang, WU Jie, GUO Jianyang, ZHAO Zhiqi. Chemical weathering and CO₂ consumption flux in Tibetan Plateau: A case of Niyang river catchment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(3): 688-696.
- [17] 黄奇波, 覃小群, 程瑞瑞, 李腾芳, 刘朋雨. 硫酸型酸雨参与碳酸盐岩溶蚀的研究进展[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 149-156.
HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, CHENG Ruirui, LI Tengfang, LIU Pengyu. Research progress of sulfuric acid rain participating in the dissolution of carbonate rocks[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(2): 149-156.
- [18] 任梦梦. 漓江流域外源酸(硝酸、硫酸)对岩溶碳汇的影响研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
REN Mengmeng. Study on effects of allogenic acids on karst carbon sink in Lijiang river catchment, Southwest China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [19] 谢银财, 于爽, 缪雄谊, 李军, 何师意, 孙平安. 青藏高原流域岩石风化机制及其 CO₂ 消耗通量: 以拉萨河为例[J]. 地学前缘, 2023, 30(5): 510-525.
XIE Yincui, YU Shi, MIAO Xiongqi, LI Jun, HE Shiyi, SUN Ping'an. Chemical weathering and its associated CO₂ consumption on the Tibetan Plateau: A case of the Lhasa river basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2023, 30(5): 510-525.
- [20] 苏丹, 周忠发, 黄静, 石亮星, 龚晓欢, 张恒, 闫利会. 外源酸对喀斯特流域碳汇效应的影响[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 1957-1969.
SU Dan, ZHOU Zhongfa, HUANG Jing, SHI Liangxing, GONG Xiaohuan, ZHANG Heng, YAN Lihui. Influence of exogenous acid on carbon sink effect in a karst watershed[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(6): 1957-1969.
- [21] Xie Y C, Huang F, Yang H, Yu S. Role of anthropogenic sulfuric and nitric acids in carbonate weathering and associated carbon sink budget in a karst catchment (Guohua), Southwestern China[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 599: 126287.
- [22] 曹敏, 蒋勇军, 蒲俊兵, 张兴波, 邱述兰, 杨平恒, 汪智军, 李欢欢. 重庆南山老龙洞地下河流域岩溶地下水 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及其流域碳汇变化特征[J]. 中国岩溶, 2012, 31(2): 145-153.
CAO Min, JIANG Yongjun, PU Junbing, ZHANG Xingbo, QIU Shulan, YANG Pingheng, WANG Zhijun, LI Huanhuan. Variations in DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of the karst groundwater and in carbon sink of Laolongdong subterranean stream basin at Nanshan, Chongqing[J]. *Carsologica Sinica*, 2012, 31(2): 145-153.
- [23] 张远瞩. 外源酸(硫酸、硝酸)对岩溶碳循环的影响: 以重庆南山老龙洞地下河流域为例[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
ZHANG Yuanzhu. Effects of exogenous acids (sulfuric acid and nitric acid) on karst carbon cycle: A study from Laolongdong subterranean catchment, Chongqing[D]. Chongqing: Southwest

- University, 2017.
- [24] Zondervan J R, Hilton R G, Dellinger M, Clubb F J, Roylands T, Ogrič M. Rock organic carbon oxidation CO₂ release offsets silicate weathering sink[J]. *Nature*, 2023, 623(7986): 329-333.
- [25] 陶正华, 赵志琦, 张东, 李晓东, 王宝利, 吴起鑫, 张伟, 刘丛强. 西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域化学风化过程[J]. *生态学报*, 2015, 34(8): 2297-2308.
- TAO Zhenghua, ZHAO Zhiqi, ZHANG Dong, LI Xiaodong, WANG Baoli, WU Qixin, ZHANG Wei, LIU Congqiang. Chemical weathering in the three rivers (Jingshaji, Lancangjiang, and Nujiang) watershed, Southwest China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(8): 2297-2308.
- [26] 李宗省, 何元庆, 温煜华, 庞洪喜, 贾文雄, 和献中, 蒲焱. 我国典型海洋型冰川区高海拔区输出水量变化对气候变暖的响应[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2010, 35(1): 43-50.
- LI Zongxing, HE Yuanqing, WEN Yuhua, PANG Hongxi, JIA Wenxiong, HE Xianzhong, PU Tao. Response of runoff in high altitude area over the typical Chinese monsoonal temperate glacial region to climate warming[J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2010, 35(1): 43-50.
- [27] 方金鑫, 蒲焱, 史晓宜, 王世金, 牛贺文. 气候变化背景下玉龙雪山漾弓江流域径流变化及其影响因素分析[J]. *冰川冻土*, 2019, 41(2): 268-274.
- FANG Jinxin, PU Tao, SHI Xiaoyi, WANG Shijin, NIU Hewen. Runoff variation and its influence factors in the Yanggong river basin of Mt. Yulong region due to climate change[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2019, 41(2): 268-274.
- [28] Hong Y, Zhang H, Zhu Y, et al. Sulfur isotopes of atmospheric precipitation in China[J]. *Progress in Natural Science*, 1994, 4: 741-745.
- [29] Galy A, France Lanord C. Weathering process in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159: 31-60.
- [30] Ji H B, Jiang Y B. Carbon flux and C, S isotopic characteristics of river waters from a karstic and a granitic terrain in the Yangtze River system[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 57: 38-53.
- [31] Anderson S P, Drever J I, Frost C D, Holden P. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(7): 1173-1189.
- [32] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers[A]//Holland Heinrich D, Turekian Karl K, Holland Heinrich D. Treatise on geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2003: 207-223.
- [33] 韩贵琳, 刘丛强. 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[J]. *地球科学进展*, 2005, 20(4): 394-406.
- HAN Guilin, LIU Congqiang. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou Province, China: Constraints on crustal weathering in karst terrain[J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20(4): 394-406.
- [34] 刘文景, 孙会国, 李源川, 徐志方. 怒江水化学与碳同位素组成对青藏高原岩石风化碳汇效应的指示[J]. *中国科学: 地球科学*, 2023, 53(12): 2992-3009.
- LIU Wenjing, SUN Huiguo, LI Yuanchuan, XU Zhifang. Hydrochemistry and carbon isotope characteristics of Nujiang river water: Implications for CO₂ budgets of rock weathering in the Tibetan Plateau[J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2023, 53(12): 2992-3009.
- [35] Guo Z F, Wilson M, Dingwell D B, Liu J Q. India-Asia collision as a driver of atmospheric CO₂ in the Cenozoic[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3891.
- [36] Zhang M L, Zhang L H, Zhao W B, Guo Z F, Xu S, Sano Y, Lang Y C, Liu C Q, Li Y. Metamorphic CO₂ emissions from the southern Yadong-Gulu rift, Tibetan Plateau: Insights into deep carbon cycle in the India-Asia continental collision zone[J]. *Chemical Geology*, 2021, 584: 120534.

Rock weathering and carbon sink effects under exogenous acid action: A case study of the Yanggong river

LI Xueyan, LI Canfeng, YANG Kehao, CHEN Rui, XIONG Yinhong, WANG Xingrong, WANG Chuanyu
(*Kunming General Survey Center for Natural Resources, China Geological Survey/Technology Innovation Center for
Natural Ecosystem Carbon Sink, Ministry of Natural Resources, Kunming, Yunnan 650100, China*)

Abstract Rock weathering in the river basin is not only an essential carbon source and sink mechanism, but also an important link in the global carbon cycle. Rivers are indispensable components of water bodies, and the hydrochemistry of rivers is a representation of the degree to which weathering and denudation occur at the surface of the river basin. Therefore, it is possible for us to collect information on rock weathering in the river basin by conducting an analysis of the chemical compositions of rivers. In turn, the analytical results can be used for the estimation of weathering rates and the amount of carbon dioxide that is consumed by the Earth's atmosphere. The presence of exogenous acids in the process of rock weathering in the river basin has an impact on the geochemical

cycling of carbon as well as the carbon source/sink effect. The chemical weathering rate of carbonatite is accelerated by sulfuric acid, but the weathering does not consume atmospheric carbon dioxide. As a result, the effect of sulfuric acid on carbonatite weathering should be taken into consideration when the amount of atmospheric carbon dioxide that is consumed by rock weathering in the basin is calculated.

The Yanggong river is a part of the Jinsha river system located in the upper reaches of the Yangtze river. The process of rock weathering and the influence of carbon sinks in the Yanggong river basin are not yet fully understood. As a result of climate warming, the considerable increase in water output from the high-altitude area of this basin has accelerated the water cycle there. This will undoubtedly exert a strong influence on rock weathering rates and geochemical cycling processes that occur within the Yanggong river basin. In addition, a large number of coal layers are distributed in this basin, so the sulfuric acid produced by sulfide oxidation or the dissolution of carbonate rocks by sulfuric acid caused by human activities would also alter rock weathering rates in this basin. For this reason, it is necessary for us to do more research in order to quantify the effect of exogenous acids on rock weathering as well as on the carbon source and sink in the Yanggong river basin.

In this study, water samples from main streams and major tributaries of the Yanggong river were collected during the dry and rainy seasons of 2023. The major concentrations of anion and cation, metasilicic acid, and total dissolved solids (TDS) in these water samples were examined. Additionally, different types of rock weathering in the Yanggong river basin were analyzed by the water chemical equilibrium method and the Galy estimation model. Finally, the amount of carbon dioxide that was consumed by rock weathering under the combined effect of carbonic acid and sulfuric acid was estimated. The findings indicated that the ionic compositions of the water system in the Yanggong river basin were mostly derived from the weathering of silicate and carbonate rocks, and the hydrochemical types were either the $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ type or the $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ type. Sulfuric acid and carbonic acid worked together to contribute to the process of rock weathering in this basin. The atmospheric CO_2 consumption of rock weathering in this basin was $38.35 \text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ when sulfuric acid was not taken into consideration. However, when sulfuric acid participation was taken into consideration, the carbon sink of rock weathering was reduced to $25.54 \text{ t CO}_2\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, with a reduction of approximate 33%, which significantly improved the accuracy of the calculation. The atmospheric CO_2 flux consumed by carbonatite weathering contributed 95.5% of the total, which indicated dominance of the atmospheric CO_2 flux consumed by carbonatite weathering in the Yanggong river basin. The quantity of atmospheric CO_2 consumed by rock weathering in the Yanggong river basin is $4.27\times 10^4 \text{ t CO}_2\cdot\text{a}^{-1}$, suggesting a process of carbon sink. That sulfuric acid participated in the process of rock weathering in the river basin changed the regional carbon cycle is a significant link that cannot be overlooked in the model of the global carbon cycle. Meanwhile, in studies on the carbon source/sink effect of rock weathering in the river basin, it was essential for us to consider the regional geological background, particularly the types of minerals rich in sulfides.

Key words rock weathering, carbon sink effect, sulfuric acid, carbonic acid

(编辑 张玲)