

中文核心期刊 CSCD核心期刊 中科双效期刊 中国科技核心期刊 Caj-cd规范获奖期刊

长江干流水化学成因与风化过程CO,消耗通量解析

张 鸿,周权平,姜月华,金 阳,杨国强,顾 轩,梅世嘉,王晓龙

Hydrochemical origins and weathering-controlled CO₂ consumption rates in the mainstream of the Yangtze River

ZHANG Hong, ZHOU Quanping, JIANG Yuehua, JIN Yang, YANG Guoqiang, GU Xuan, MEI Shijia, and WANG Xiaolong

在线阅读 View online: https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202106027

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

湘西峒河流域水化学特征及无机碳通量计算

Hydrochemical characteristics and estimation of the dissolved inorganic carbon flux in the Donghe River Basin of western Hunan 霍俊伊, 于, 张清华, 李亮 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 64-72

滦河三角洲地区深层地下水化学演化规律及成因分析

Characteristics and causes of hydrochemical evolution of deep groundwater in the Luanhe Delta 牛兆轩, 蒋小伟, 胡云壮 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 27-27

云南勐海县勐阿街温泉水化学和同位素特征及成因

Hydrochemical and isotopic characteristics and formation of the Mengajie hot spring in Menghai county of Yunnan 谭梦如, 周训, 张齐, 刘海生, 余鸣潇, 海阔 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 70-70

贵州洪家渡盆地泉水水化学和碳同位素特征及成因

Characteristics and controls of the hydrochemistry and carbon isotope of thespring water in the Hongjiadu Basin of Guizhou 任坤,潘晓东, 焦友军, 黄宇, 曾洁, 彭聪, 梁嘉鹏 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 9–9

基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究

Evolutional processes of groundwater in Xinglong County based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes 杨楠, 苏春利, 曾邯斌, 李志明, 刘文波, 康伟 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 154–162

京津冀水源涵养区水化学环境分析——以承德市兴隆县为例

Hydrochemical environment in a typical conservation area in the Beijing–Tianjin–Hebei region: A case study in Xinglong County of Chengde

鲁重生, 刘文波, 李志明, 武雄, 康伟, 任玉祥 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 132-141



关注微信公众号,获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202106027

张鸿,周权平,姜月华,等.长江干流水化学成因与风化过程 CO₂ 消耗通量解析 [J]. 水文地质工程地质, 2022, 49(1): 30-40. ZHANG Hong, ZHOU Quanping, JIANG Yuehua, *et al.* Hydrochemical origins and weathering-controlled CO₂ consumption rates in the mainstream of the Yangtze River[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2022, 49(1): 30-40.

长江干流水化学成因与风化过程 CO2 消耗通量解析

张 鸿^{1,2},周权平^{1,2},姜月华^{1,2},金 阳^{1,2},杨国强^{1,2},顾 轩^{1,2,3},梅世嘉^{1,2},王晓龙⁴ (1. 中国地质调查局南京地质调查中心,江苏 南京 210016;2. 自然资源部流域生态地质过程重点实 验室,江苏 南京 210016;3. 中国地质科学院研究生院,北京 100037;4. 中国科学院南京地理与湖泊 研究所湖泊与环境国家重点实验室,江苏 南京 210008)

摘要: 长江流域面积巨大,岩性多变,加之三峡大坝等重大水利工程的影响,干流河水的水化学成因存在较大争议。此外, 以往研究中流域矿物风化过程的碳汇通量估算一般基于阳离子来源分析,但该算法通常涉及多种矿物端元的参数选取,结 果具有不确定性。本次研究对长江干流水化学的时空演变进行了整体分析,并基于上游河水样品HCO₃含量的校正与计 算,提出了一种计算矿物风化过程碳汇通量的新方法。研究结果表明,蒸发盐溶解、循环盐作用、矿物风化及硫酸盐溶解 是控制长江干流河水离子组成的主要水文地球化学作用,而人类活动主要影响了离海距离 3 000 km 以内河水NO₃含量;长 江上游干流硅酸盐风化消耗 CO₂速率为 1.16×10⁵ mol/(km²·a),碳酸盐风化消耗 CO₂速率为 4.75×10⁵ mol/(km²·a)。本研究有 助于加深对长江干流主要水文地球化学作用的认识,丰富和完善碳循环研究理论。

关键词:长江干流;三峡大坝;多元统计分析;水化学成因;大气 CO2 消耗

中图分类号: P641.3; P342 文献标志码: A 文章编号: 1000-3665(2022)01-0030-11

Hydrochemical origins and weathering-controlled CO₂ consumption rates in the mainstream of the Yangtze River

ZHANG Hong^{1,2}, ZHOU Quanping^{1,2}, JIANG Yuehua^{1,2}, JIN Yang^{1,2}, YANG Guoqiang^{1,2}, GU Xuan^{1,2,3}, MEI Shijia^{1,2}, WANG Xiaolong⁴

(1. Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing, Jiangsu 210016, China; 2. Key Laboratory of Watershed Eco-Geological Processes, Ministry of Natural Resources, Nanjing, Jiangsu 210016, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Science, Nanjing, Jiangsu 210008, China)

Abstract: Because river water in the Yangtze River watershed with a huge area is influenced by variable lithologies and large-scale water projects such as the Three Gorges Dam, the hydrochemical origins of the main stream are still controversial. Furthermore, previous estimations on the carbon sink in the watershed caused by mineral weathering are mostly based on the mass-balance calculations of cations, but this method generally involves the selection of parameters of various mineral end-members, which causes the uncertainty of results. In

收稿日期: 2021-06-17; 修订日期: 2021-08-14 投稿网址: www.swdzgcdz.com

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20190260)

第一作者: 张鸿(1992-), 男, 工程师, 主要从事水文地质调查研究工作。E-mail: ZhanghongCGS@163.com

通讯作者:周权平(1982-),男,高级工程师,主要从事水文地质、工程地质和环境地质调查研究工作。E-mail:18951757339@163.com

this study, the temporal and spatial evolutions of hydrochemistry of the main stream are determined, and a new method for the determination of CO_2 consumption rates during mineral weathering processes are proposed based on the mass-balance calculations of HCO_3^- of the upper reaches. The results show that dissolution of evaporites, circulating salts, minerals weathering and sulfate dissolution are the main hydrogeochemical reactions controlling the ionic compositions of river water of the mainstream of the Yangtze River, while human activities mainly control the contents of NO_3^- in the river water within 3 000 km from the estuary. The CO_2 consumption rates of silicate weathering and carbonate weathering in the upper reaches of the Yangtze River are $1.16 \times 10^5 \text{ mol/(km}^2 \cdot a)$ and $4.75 \times 10^5 \text{ mol/(km}^2 \cdot a)$, respectively. This study may provide a better understanding of the major hydrochemical processes, enriches and promotes the theory of carbon cycle.

Keywords: mainstream of the Yangtze River; Three Gorges Dam (TGD); multivariate statistical analysis; hydrochemical origin; CO₂ consumption

河水的水化学组分蕴含了矿物风化/溶解、人类活动、CO₂ 消耗以及区域气候变化等过程的重要信息^[1-2]。 河水沿河道运移过程中,由于岩性、水-岩相互作用时 间等差异,离子组成会产生相应的变化。因此,对河 水水化学组成的分析不仅能够揭示各种水文地球化 学作用,还能进一步确定各种作用的贡献率及其影 响,为水资源的开发利用和生态环境保护提供科学 依据^[3]。

岩石风化过程不仅是造成河水水化学差异的重要成因,也是影响全球碳"汇"的重要过程。Gaillardet等^[1]基于典型端元离子比值的平衡方程对世界上大 江大河的离子成因进行了来源分析,并给出了矿物风 化过程对大气 CO₂的消耗速率。吴卫华等^[4]、Wu 等^[5]、陶正华等^[6]基于阳离子来源分析计算出了金沙 江等河流流域的矿物风化过程 CO₂ 消耗通量。张连 凯等^[7]同样借助阳离子来源分析计算了长江流域各 水文站点的矿物风化速率及相应的大气 CO₂ 消耗通 量。事实上基于水体中HCO₃的来源分析与合理校 正,计算对应的大气 CO₂ 消耗量,能够有效避免以往 计算过程中典型端元参数选取问题,为流域矿物风化 过程定量计算提供新思路。

本次研究深刻挖掘长江干流河水离子信息,借助 传统端元对比和多元统计方法揭示控制长江河水水 化学组分的主要作用,基于离子平衡关系对上游河水 离子成因和矿物风化过程碳汇通量进行了定量分析 与计算。

1 研究区概况

长江西起西藏高原,东至东海,总长约6300 km, 占地面积约1.8×10⁶ km²。长江盆地属典型亚热带季 风气候,4-8月降雨量占全年的60%,年平均降水量 约1100 mm^[8]。

基于地貌、地质条件以及气候背景,通常以湖北 宜昌和江西湖口为界将长江划分为上游、中游以及下 游。长江上游山丘众多,中游水网密布,下游以河漫 滩平原为主。由于具有得天独厚的地形条件,长江中 下游是中国最发达的地区之一,人类活动频繁。

长江流域分布自太古界至第四系地层^[3]。长江上 游有4条主要支流,即雅砻江、岷江、嘉陵江以及乌 江,流域面积约1.0×10⁶ km²,主要分布有砂岩、页岩、 碳酸盐岩和火成岩;长江中下游主要支流包括洞庭 湖、汉江以及鄱阳湖,区内分布古生界海相和第四系 河流沉积物、火成岩和变质岩。总体上看,长江上游 岩性以碳酸盐岩和蒸发盐岩为主,中下游以硅酸盐岩 为主(图1)。

2 材料与方法

2019—2020年丰水期,在长江干流采集河水样品 37组,所有水样现场过滤,测试了水温、pH值、电导 率等指标,碱度值采用酸碱滴定法确定;用于阳离子 测试的水样加入 HNO₃调节 pH至2。为了全面对比 长江不同地区的河水样品水化学组成,收集了前 人^[5,8,10-14]研究的219个长江丰水期河水样品。在本 次研究中,总计256个长江干流河水样品用于分析计 算,其中101个样品位于长江上游,71个样品位于长 江中游,84个样品位于长江下游。按照自上游至下游 的顺序将水样编号为 R1 至 R256。

离子测试主要在中科院南京地理与湖泊研究所 湖泊与环境国家重点实验室完成。Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺及 Na⁺采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES,利曼 Prodigy)进行测定,而Cl⁻、NO₃及SO₄²⁻借助离子色谱仪 (ICs2000, Thermo)测定,所有样品的电荷平衡误差



图 1 长江流域水样点及岩石类型分布图(据文献 [9] 修改)

Fig. 1 Location of the water samples and rock types in the Yangtze River watershed (modified from Ref. [9])

(CBE)在 10% 以内。本次研究采用配备 llnl.dat 热力学数据库的 PHREEQC 软件对长江河水的白云石、方解石、菱镁矿、石膏以及岩盐的饱和指数进行计算^[15-16]。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

本次研究统计了河水样品点距长江入海口的距

离,分析了河水流动过程中水化学组分的变化规律。如图2所示,长江河水的Na⁺+K⁺和Cl⁻含量随流程先减小后增加;在离海距离约3000km时NO₃含量发生陡增现象;TDS均小于1000mg/L,且含量随流程不断下降。

河水流动过程中, Na⁺+K⁺和Cl⁻含量的变化主要 受到蒸发盐溶解与循环盐的影响。长江源区及上游 支流蒸发盐溶解作用强烈,上游河水富集蒸发盐离



Fig. 2 Distance-dependent hydrochemistry of the water samples

子,流动过程中由于雨水、地下水等外源水的补给汇入,蒸发盐离子组分不断被稀释^[11-12]。近海河水 Na⁺+K⁺和Cl⁻含量的增大主要受循环盐控制,蒸发作 用将海水中的高盐度物质输向大气,大气中的海盐通 过降雨方式影响了近海河水离子含量,这一作用的贡 献随着与海洋距离的增大而减小^[17-18]。

李丹等^[18]指出循环盐对长江离子质量浓度的影响上界可达江西九江,陈静生等^[17]通过Cl⁻与离海距离关系发现,循环盐对长江离子质量浓度的影响上界可达湖北武汉。基于图2(a)(b)中方程拐点计算发现,循环盐对长江离子质量浓度的影响可达入海口以上约1500~1600 km,对应湖北荆州市江陵县范围,该处Na⁺+K⁺及Cl⁻含量最低,分别为7.59,4.97 mg/L,这一含量与长江中下游雨水离子含量已较为接近^[19]。

从离子组成看,长江河水水化学类型以HCO₃--Ca型为主,仅在长江源区和下游人类活动频繁区域出现少量Cl--Na型、HCO₃--Na型及SO₄--Ca型水(图3)。

河水的矿物饱和指数计算结果见图 4,上游河水 方解石饱和指数(SI-方解石)大于 0,下游大部分样品



的 SI-方解石值小于 0, 表明上游河水呈现方解石沉淀 趋势, 下游河水呈现方解石溶解趋势。类似地, 长江 河水呈现菱镁矿、石膏以及岩盐溶解趋势。





3.2 三峡大坝修建对长江水化学的影响

三峡大坝修建对河流环境的影响一直是有关政 府部门、学术界以及公众关注的焦点和难点问题。然 而,目前关于三峡大坝修建对长江水化学组分影响的 研究仍非常有限,有必要进一步分析研究。

三峡大坝于2009年全线完工,因此依据采样时间 将河水数据分成2007年以前和2013年以后两组样 品,以对比三峡大坝修建前后长江中下游水化学组分 的变化。 如图 5 所示, 三峡大坝正式运行后长江中下游河水水化学类型并无显著变化, 仍以 HCO3-Ca 型水为主。

Chetelat 等^[20] 对比三峡大坝首次蓄水前后长江中 下游河水离子含量发现,三峡大坝影响下河水中的 Na⁺+K⁺、SO²⁻以及CI⁻摩尔浓度显著上升;Wang等^[21] 对比三峡大坝运行前后长江下游河水离子含量发现, 除HCO₃外,其他主要离子质量浓度在大坝运行后都 有所上升。本次研究发现,三峡大坝运行后中下游河 水中的Na⁺+K⁺、SO²⁻、CI⁻以及NO⁻₃含量均值基本都







Fig. 5 Stiff diagrams of the river water in the middle reaches and lower reaches of the Yangtze River during 1958—2007(a) and 2013—2020(b)

有所增长, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 以及 HCO_3 含量均值都有所下降(表 1)。

中下游河水中Na⁺+K⁺、SO₄²⁻、Cl⁻以及NO₃含量的

上升一般归因于两种主要因素:(1)河水滞留时间的 增加使得水-岩相互作用更为充分^[11];(2)清水下泄对 河床沉积物的冲刷使得更多离子进入水中^[21]。

表 1 长江中游与下游河水水化学参数的统计特征值

Table 1 Statistics of hydrochemical parameters of the river water in the middle and lower reaches of the Yangtze River /(mg·L⁻¹)

		Mg^{2+}	Ca ²⁺	$Na^+ + K^+$	SO_4^{2-}	HCO ₃	Cl⁻	NO_3^-
中游 (2007年前)	变化范围	4.46 ~ 13.28	30.42 ~ 73.40	4.60 ~ 16.30	12.30 ~ 66.24	85.40 ~ 210.50	4.30 ~ 17.70	2.54 ~ 9.26
	平均值	8.84	45.97	10.32	33.51	144.19	10.56	5.27
中游 (2013年后)	变化范围	5.60 ~ 9.10	$29.30 \sim 44.28$	$10.10 \sim 17.60$	13.49 ~ 43.10	78.97 ~ 133.60	4.51 ~ 17.30	$4.19 \sim 47.23$
	平均值	7.14	36.34	13.36	33.02	113.32	12.45	9.01
下游 (2007年前)	变化范围	$2.11 \sim 11.08$	10.52 ~ 53.54	$5.00 \sim 25.64$	$10.02 \sim 51.40$	$24.40 \sim 165.60$	4.20 ~ 32.10	$0.05 \sim 10.60$
	平均值	7.66	40.19	10.48	30.10	120.94	11.50	6.16
下游 (2013年后)	变化范围	$2.72 \sim 7.40$	18.23 ~ 39.70	6.72 ~ 35.40	6.79 ~ 63.81	46.17 ~ 137.50	$3.05 \sim 34.90$	1.88 ~ 12.97
	平均值	6.33	33.52	14.02	35.68	98.60	15.20	6.91

中下游河水中Mg²⁺、Ca²⁺及HCO₃离子含量的下降 主要受大坝阻挡作用和方解石沉淀的影响。Ding 等^[13]对长江河水悬浮颗粒物进行矿物测试发现,方解 石(CaCO₃)是河水悬浮物的重要组成矿物,但三峡大 坝运行后上游大量的沉积物与悬浮颗粒被阻挡,使得 中下游河水中方解石含量降低。此外,对比大坝修建 前后河水离子当量浓度变化发现,中游河水Ca²⁺与 HCO₃当量浓度均值分别下降了 0.48,0.50 meq/L,离子 变化基本对应;下游河水Ca²⁺与HCO₃含量均值分别下 降了 0.33,0.36 meq/L,离子变化同样基本对应。因此 方解石沉淀过程可能是造成中下游河水Ca²⁺和 HCO₃含量减少的重要因素,且方解石沉淀过程不可 避免地会沉淀一部分Mg^{2+[22]}。

从整体上看,三峡大坝修建一定程度上改变了长 江中下游河水的离子含量,但水化学类型并无变化。 通过分析发现,三峡大坝对离子含量的影响主要体现 在滞留时间和水动力条件上,并未产生新的水文地球 化学作用。因此在接下来的讨论中,主要从空间上对 河水数据进行划分与对比。

3.3 主要控制作用

3.3.1 基于传统端元确定主要控制作用

Gibbs 图基于离子比值及 TDS 对水体中水化学组成的控制作用进行了分类,并在地表水和地下水等多种水体中得到证实与应用^[23-24]。长江河水样品点基本位于岩性控制范围内,上游河水样品有相对较高的 Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺)比值,其中最上游的两个河水样品点(R1 和 R2)已显著偏向蒸发控制(图 6)。

Gaillardet 等^[1] 通过收集文献中流过单一岩性的河 水数据,得到了分别受硅酸盐、碳酸盐以及蒸发盐类 矿物控制的典型端元参数。如图 7 所示,河水样品点 基本都位于碳酸盐、硅酸盐及蒸发盐三端元范围内, 上游河水部分样品点偏向蒸发盐和硅酸盐端元,经统





计发现Ca²⁺/Na⁺比值低于 0.8 的样品基本都位于四川 省攀枝花市上游。

含量和 TDS 值归因于蒸发作用、强烈的矿物风化以及蒸发盐溶解^[5,26]。

上述端元对比结果与前人研究结论相对应,长江 源区雨水的 Na⁺和Cl⁻含量很低^[25],河水的高 Na⁺、Cl⁻ 3.3.2 通过多元统计方法分析作用贡献率 多元统计分析方法是定量判断水化学影响机制

 SO_4^{2-}

<u>0.94</u>

的一种重要手段。长江上游与中下游的水化学组成 控制因素存在一定差异。因此将河水分为上游与中 下游两组,分别采用 SPSS 软件中相关分析模块对离 子含量进行分析,相关系数类型选择 Pearson 相关系 数。在本次研究中,认为相关系数在 0.8 以上的 2 组 数据显著相关,并对具有显著相关的数据进行 95% 置信度检测,置信区间下限值低于 0.8 的相关关系不 具有可信度,因此排除。

基于上述筛选分析过程发现,长江上游河水的 Na⁺+K⁺与Cl⁻有可靠的相关性,表明长江上游存在显 著的蒸发盐溶解。长江中下游河水呈显著相关的水 化学组分分别为Ca²⁺与HCO₃、TDS与Ca²⁺、TDS与 HCO₃,表明长江中下游碳酸盐岩风化作用较上游更 显著,且TDS主要受该作用的影响。

为了找出变量中隐藏的具有代表性的因子,采用 因子分析法对水化学数据进行详细解译。为保证因 子分析中相关性矩阵为正定矩阵,与众多离子呈显著 相关的 TDS 不参与因子分析过程。在进行数据分析 之前,对数据进行标准化处理,并采用 KMO 和 Bartlett 检验确认了因子分析的适用性。对长江上游水化学 组分的解释提取了4个影响因子,解释了94.63%的数 据变化。因子1的主要变量为Ca²⁺, Mg²⁺及HCO₃,归 因为碳酸盐岩风化;因子2的主要变量为Na⁺+K⁺和 Cl⁻,归因为蒸发盐溶解;因子3的主要变量为NO₃,归 因为人类活动影响;因子4的主要变量为SO₄²⁻,归因为 硫酸盐溶解(表2)。

上游河水部分样品的因子2得分显著高于中下游,受到更为显著的蒸发盐溶解影响,统计发现这些样品全部位于攀枝花市上游;中下游河水样品因子

表 2 旋转后的成分矩阵表 Table 2 Eigenvalue matrix after rotation 成分 变量 因子1 因子2 因子3 因子4 HCO₂ <u>0.94</u> -0.21 -0.11 0.11 Ca²⁺ 0.92 -0.030.12 0.18 -0.10 Mg^{2+} 0.12 <u>0.83</u> 0.32 0.14 -0.100.18 <u>0.96</u> $Na^+ + K^-$ Cl-0.13 -0.040.19 <u>0.96</u> NO_3^- -0.09 -0.09 <u>0.99</u> 0.06

3 得分大于 0 的比例较上游显著增多, 受到更强烈的 人类活动影响(图 8)。

0.30

0.07

经多元统计分析发现,控制长江水化学的主要作 用为碳酸盐岩风化、蒸发盐溶解、人类活动及硫酸盐 溶解,贡献率分别为 45.47%、24.62%、16.16%和 8.38%。碳酸盐岩风化和人类活动主要发生在长江中 下游,蒸发盐溶解主要发生在长江上游,硫酸盐溶解 过程在长江的上中下游均有发生。

3.4 上游干流河水离子成因

0.10

长江上游蒸发盐溶解与矿物风化作用强烈,人类 活动影响较小,是定量探究河水离子成因的理想地 区^[11-12]。上游河水水量主要来自于3端元,即源区河 水端元、上游支流端元和外源水端元。将源区河水端 元与上游支流端元并称为河水端元,该端元是上游河 水蒸发盐离子的主要来源,借助来源单一且不受风化 作用影响的 CI⁻能够有效地指示河水端元的水量贡献 率。具体方程如下:

 $f \times [C\Gamma]_{j_{\forall K \# \pi}} + (1 - f) \times [C\Gamma]_{j_{\# \# K \# \pi}} = [C\Gamma]_{j_{\# \# \pi}}$ (1) 式中: f — 来自河水端元的水量百分比;



[Cl⁻]_{外源水端元}采用拟合方程得到的河水 Cl⁻含量最 小值,即 4.97 mg/L,见图 2(b)。[Cl⁻]_{河水端元}受干流和 支流的共同影响,该值的求取应作为动态端元进行分 段考虑。

获取合理可靠的干支流河水流量及离子组成是 计算河水端元的必要前提。如图 9 所示,雅砻江、岷 江、嘉陵江以及乌江为长江上游的 4 条主要支流^[7,27-28], 图 9 中干流与支流的径流量采用 2019 年《中国河流泥 沙公报》^[29]公布的 2010-2019 年干支流径流量平均值。



図 9 KIL工会 1 加与文加性加重分和示意図 Fig. 9 Sketch map of runoff amounts in mainstream and tributaries of the Yangtze River

前人研究中给出了大量雅砻江、岷江、嘉陵 江以及乌江4条长江上游主要支流的离子含量数 据^[7,12,17,20,27-28,30],经变异系数检验后,采用文献中支 流离子数据的均值代表各支流离子含量(表 3)。

表 3 长江上游主要支流离子含量 Table 3 Contents of elements carried by tributaries to the upper reaches of the Yangtze River //(mg·[-¹)

	the upp	er reache	s or the l	angeze	IUIVEI	,(ing L)
支流	$Na^{+}+K^{+}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl	SO_{4}^{2-}	HCO ₃
雅砻江	9.62	26.11	8.84	3.20	6.83	103.00
岷江	7.42	32.97	8.45	5.17	20.89	102.86
嘉陵江	9.53	38.48	9.49	6.95	37.62	128.23
乌江	6.91	41.00	9.59	4.03	37.92	127.60

本次研究将长江上游分为5段(雅砻江上游段、 雅砻江一岷江段、岷江一嘉陵江段、嘉陵江一乌江段 以及乌江一宜昌段),分别计算河水端元离子含量,具 体计算公式如下:

$$[ion]_{\exists \pi, \#\pi} = \frac{R_{\mp, \pi} \times [ion]_{\mp, \pi} + R_{z, \pi} \times [ion]_{z, \pi}}{R_{\mp, \pi} + R_{z, \pi}}$$
(2)

式中: [*ion*]_{河水端元}——河水端元离子含量/(mg·L⁻¹); *R*_{干流}——干流流量/(10⁸m³·a⁻¹); *R*_{支流}——支流流量/(10⁸m³·a⁻¹); [*ion*]_{干流}——干流河水离子含量/(mg·L⁻¹); [*ion*]_{支流}——支流河水离子含量/(mg·L⁻¹)。

雅砻江上游段河水端元离子含量用图 2(b) 拟合 线上离海距离 5 450 km 样品点的离子含量代表。雅 砻江一岷江段干流离子含量即为雅砻江上游段河水 端元离子含量,干流流量用石鼓水文站径流量代表, 支流雅砻江的径流量和离子含量如图 9 和表 3 中所 示。将上述参数代入式(2)即可得到雅砻江一岷江段 的河水端元离子含量。岷江一嘉陵江段、嘉陵江一乌 江段以及乌江一宜昌段的河水端元离子含量采用类 似方法进行计算,其中岷江一嘉陵江段干流流量用向 家坝水文站与岷江径流量之和代表。

将通过式(2)计算得到的 [Cl⁻]_{河水端元}代入式(1) 即可得到河水端元的水量贡献率*f*,计算结果发现*f*的 平均值为 28.71%,表明长江上游河水主要水量来源为 外源水的补给汇入。

河水端元是长江上游河水蒸发盐离子的主要来源,不可避免地影响了其他离子含量。借助计算出的 f值能够排除河水端元对Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻以及HCO₃ 离子含量的影响,具体方程如下:

$$\frac{[ion]_{\perp \ddot{m} \exists n \star} - f \times [ion]_{\exists n \star \ddot{m} \pi}}{1 - f} = [ion]^*_{\perp \ddot{m} \exists n \star}$$
(3)

式中: $[ion]_{河水端元}$ —河水端元离子含量/(mg·L⁻¹);

 $[ion]_{上游河水}$ ——上游河水离子含量/(mg·L⁻¹);

[ion]^{*}上游河水</sub>一校正后上游河水离子含量/(mg·L⁻¹)。 如前所述,长江干流水化学控制因素主要为碳酸 盐岩风化、蒸发盐溶解、硫酸盐溶解及人类活动影 响。其中蒸发盐溶解过程的影响已借助式(3)进行了 校正,而人类活动主要影响河水的NO₃含量。因此 [Ca²⁺]^{*}、[Mg²⁺]^{*}、[SO₄²⁻]^{*}以及 [HCO₃]^{*}应主要受碳酸盐 岩风化和硫酸盐溶解的影响。然而,长江上游河水存 在大量γ([Ca²⁺]^{*}+[Mg²⁺]^{*}-[SO₄²⁻]^{*})/γ([HCO₃]^{*})小于1的 样品点(图 10),表明岩盐溶解、碳酸盐岩风化及硫酸 盐溶解并不能完全解释上游河水的水化学成因。结 合前面端元对比可知,长江上游河水的HCO₃可能还来 自于硅酸盐风化作用,该作用的影响可能是造成图 10 中大量上游河水样品点位于1:1均衡线下方的主要原因。



图 10 长江上游河水[Ca²⁺]*+[Mg²⁺]*-[SO₄²⁻]*与[HCO₃]*关系图 Fig. 10 Bivariate plot of [Ca²⁺]*+[Mg²⁺]*-[SO₄²⁻]* and [HCO₃]* of the upper reaches of the Yangtze River

通过定量计算发现,上游干流河水的 Na⁺、K⁺及 Cl⁻主要来自于长江源区和支流的蒸发盐溶解,在流动 过程中不断被雨水、地下水等外源水稀释; Ca²⁺、 Mg²⁺、SO₄⁻以及HCO₃主要受矿物风化及硫酸盐溶解 的控制; NO₃含量较低,表明人类活动稀少。

3.5 矿物风化过程的大气 CO2 消耗通量

流域矿物风化过程不仅显著影响了全球气候变化,也是全球碳循环不可忽视的重要组成部分^[1]。长 江上游河水的HCO₃来自于碳酸盐岩风化和硅酸盐风 化的共同作用,且人类活动影响较小,是分析流域矿 物风化过程对大气 CO₂消耗通量的理想区域。

本次研究对长江上游河水样品的HCO₃进行了 矿物来源划分与计算,计算过程中离子单位采用 meq/L。 图 10 中位于1:1均衡线下方的样品,其HCO₃应来自 于碳酸盐岩风化和硅酸盐风化的共同作用,通过[HCO₃]*-([Ca²⁺]*+[Mg²⁺]*-[SO₄²⁻]*)能够确定来自于硅酸盐矿物 风化作用的HCO₃含量,记为[HCO₃]_{si},来自于碳酸盐 岩 矿 物 的 HCO₃含量 为 [HCO₃]*-[HCO₃]_{si},记 为 [HCO₃]_{Carb}。位于1:1均衡线上方的样品,其HCO₃应 完全来自于碳酸盐岩矿物的风化过程,即有[HCO₃]_{Carb} = [HCO₃]*。

计算结果发现, [HCO₃]_{sil}的范围为0.00~1.78 mmol/L, 均值为0.27 mmol/L,而[HCO₃]_{Carb}的范围为0.34~3.69 mmol/L,均值为2.23 mmol/L。表明长江上游碳酸盐岩 矿物对HCO₃含量的贡献率为89.13%,而硅酸盐矿物 的贡献率仅为10.87%。

矿物风化过程消耗的 CO₂ 量与生成的HCO₃量间存在着对应关系。对于硅酸盐矿物来说,风化产物HCO₃中的碳完全来自于大气 CO₂,而碳酸盐岩则存在 2 种风化模式:

碳酸参与的碳酸盐风化:

 $\mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + (\mathrm{Ca}, \mathrm{Mg})\mathrm{CO}_3 \rightleftharpoons \left(\mathrm{Ca}^{2+}, \mathrm{Mg}^{2+}\right) + 2\mathrm{H}\mathrm{CO}_3^- (4)$

硫酸参与的碳酸盐风化:

 $H_2SO_4 + 2(Ca, Mg)CO_3 \rightleftharpoons 2(Ca^{2+}, Mg^{2+}) + SO_4^{2-} + 2HCO_3^{-}$ (5)

当碳酸盐风化完全受碳酸或硫酸控制时,水体中 [Ca²⁺Mg²⁺]/[HCO₃]的摩尔比值分别为 0.5 或 1.0。长江 上游河水的([Ca²⁺]*+[Mg²⁺]*)/[HCO₃]*均值为 0.60, 表 明碳酸盐岩风化主要由碳酸控制,硫酸风化的影响较 小。因此假定本次研究中碳酸盐矿物风化得到的 HCO₃中仅有 1/2 的碳来自于大气 CO₂。

计算发现, 硅酸盐消耗的 CO₂ 量为 0~1.78 mmol/L, 均 值 为 0.27 mmol/L, 而 碳 酸 盐 岩 消耗 的 CO₂ 量 为 0.17~1.85 mmol/L, 均 值 为 1.11 mmol/L。据 2019 年《 中国河流泥沙公报》^[29], 长江上游年径流量为 4.28× 10^{14} L/a, 流域面积为 1.00×10^{6} km², 代入本次研究得到 的 矿 物 消耗 CO₂ 量发现, 硅酸盐矿 物风化消耗 CO₂ 速 率 为 $0.00 \times 10^{5} \sim 7.62 \times 10^{5}$ mol/(km²·a), 均 值 为 $1.16 \times$ 10^{5} mol/(km²·a), 碳酸盐岩矿物风化消耗 CO₂ 速率为 $0.73 \times$ $10^{5} \sim 7.92 \times 10^{5}$ mol/(km²·a), 均 值 为 4.75×10^{5} mol/(km²·a)。

表4中列出了以往研究得到的长江上游矿物风化 过程消耗大气 CO₂速率。其中 Gaillardet 等^[1]和张连 凯等^[7]研究对象分别为长江全流域和长江上游,包括 了干流与支流的共同影响;吴卫华等^[4]、Wu 等^[5]以及 陶正华等^[6]研究对象为金沙江,基本不受支流影响。 通过与以往研究结果的对比,不仅能够验证本次研究 计算过程的合理性与可靠性,也能有效地对比长江上 游干流与支流矿物风化强度的差异。

本次研究中硅酸盐及碳酸盐岩风化对大气 CO₂ 消耗速率在吴卫华等^[4]、Wu 等^[5] 以及陶正华等^[6] 的 结果范围内,表明了计算结果的可靠性;与 Gaillardet 等^[1]和张连凯等^[7] 的计算结果相比,本次研究得到的 硅酸盐风化对大气 CO₂ 消耗速率显著较大,表明长江

表 4 长江流域 CO₂ 消耗通量

Table 4 Carbon sinks evaluation of

	the Yang	tze River /(1	$/(10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot a^{-1})$	
位置	硅酸盐风化的CO ₂ 消耗通量	碳酸盐岩风化的CO2 消耗通量	数据来源	
金沙江	3.70	1.30	吴卫华等 ^[4]	
金沙江	0.78 ~ 1.83	4.17 ~ 7.98	Wu等 ^[5]	
金沙江	0.34	1.40	陶正华等[6]	
N.A.	0.60	5.51	Gaillardet等 ^[1]	
宜昌	0.88	4.46	张连凯等[7]	
宜昌(长江干流)	1.16	4.75	本次研究	

上游硅酸盐风化过程主要发生在干流,而碳酸盐岩风 化对大气 CO₂ 消耗速率与以往研究结果相接近,表明 干流与支流的碳酸盐岩风化强度差异不大。

4 结论

(1)长江河水的 Na⁺、K⁺和 Cl⁻来源以荆州市江陵 县为界,上游主要来自于蒸发盐溶解,下游主要来自 于循环盐。

(2) 三峡大坝运行后长江中下游河水的 Mg²⁺、 Ca²⁺及HCO₃含量受大坝阻挡和沉淀作用影响有所下 降,其他离子含量有所上升,水化学类型总体无显著变化。

(3)长江河水的主要控制作用包括矿物风化、蒸 发盐溶解、硫酸盐溶解及人类活动。碳酸盐岩风化主 要发生在长江中下游,蒸发盐溶解主要发生在以攀枝 花市为界的长江上游,硫酸盐溶解在上中下游均有发 生,而人类活动主要影响了离海距离 3 000 km 以内河 水的NO₃。

(4)长江上游河水水量来源为源区河水、支流河 水及外源水,其中源区河水与支流河水的水量贡献率 为28.71%,表明上游河水主要来自于外源水的补给汇入。

(5)长江上游矿物风化过程以碳酸盐岩风化为主,上游干流河水的硅酸盐风化消耗 CO₂速率为 1.16×10⁵ mol/(km²·a),碳酸盐岩风化消耗 CO₂速率为 4.75×10⁵ mol/(km²·a)。

参考文献(References):

- GAILLARDET J, DUPRÉ B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, 159(1/2/3/4): 3 30.
- [2] 霍俊伊,于奭,张清华,等.湘西峒河流域水化学特征及无机碳通量计算[J].水文地质工程地质,2019,46(4):64 72. [HUO Junyi, YU Shi, ZHANG Qinghua, et al. Hydrochemical characteristics and estimation of the dissolved inorganic carbon flux in the Donghe River Basin of western Hunan[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2019, 46(4):64 72. (in Chinese with English abstract)]
- [3] 张敏,平建华,禹言,等.同位素技术解析安阳河与地下水相互作用[J].水文地质工程地质,2019,46(6):31-39.[ZHANG Min, PING Jianhua, YU Yan, et al. Isotope analyses of the interaction between the Anyang River and groundwater[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2019, 46(6):31-39.(in Chinese with English abstract)]

- [4] 吴卫华,杨杰东,徐士进.青藏高原化学风化和对大气 CO₂的消耗通量[J].地质论评,2007,53(4):515-528.
 [WU Weihua, YANG Jiedong, XU Shijin. Chemical weathering and atmospheric CO₂ consumption of Qinghai—Xizang(Tibet) plateau[J]. Geological Review, 2007, 53(4): 515 - 528. (in Chinese with English abstract)]
- [5] WU W H, YANG J D, XU S J, et al. Geochemistry of the headwaters of the Yangtze River, Tongtian He and Jinsha Jiang: silicate weathering and CO₂ consumption[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(12): 3712 3727.
- [6] 陶正华,赵志琦,张东,等.西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域化学风化过程[J].生态学杂志,2015,34(8):2297-2308. [TAO Zhenghua, ZHAO Zhiqi, ZHANG Dong, et al. Chemical weathering in the Three Rivers (Jingshajiang, Lancangjiang, and Nujiang) watershed, southwest China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2015, 34(8):2297-2308. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 张连凯, 覃小群, 刘朋雨, 等. 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, et al. 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. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 汪齐连,刘丛强,赵志琦,等.长江流域河水和悬浮物的锂同位素地球化学研究[J].地球科学进展,2008,23(9):952 958. [WANG Qilian, LIU Congqiang, ZHAO Zhiqi, et al. Lithium isotopic composition of the dissolved and suspended loads of the Yangtze River, China[J]. Advances in Earth Science, 2008, 23(9):952 958. (in Chinese with English abstract)]
- [9] LUO C, ZHENG H B, TADA R, et al. Tracing Sr isotopic composition in space and time across the Yangtze River basin[J]. Chemical Geology, 2014, 388; 59 – 70.
- [10] WANG Z L, ZHANG J, LIU C Q. Strontium isotopic compositions of dissolved and suspended loads from the main channel of the Yangtze River[J]. Chemosphere, 2007, 69(7): 1081 – 1088.
- [11] CHEN J S, WANG F Y, XIA X H, et al. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River)[J]. Chemical Geology, 2002, 187(3/4): 231 – 255.
- [12] 简慧敏,姚庆祯,张经,等.长江流域常量元素的分布 特征[J].长江流域资源与环境,2010,19(1):93-97.
 [JIAN Huimin, YAO Qingzhen, ZHANG Jing, et al. Distribution characteristics of major element in the Changjiang river[J]. Resources and Environment in the

Yangtze Basin, 2010, 19(1): 93 – 97. (in Chinese with English abstract)]

- [13] DING T P, GAO J F, TIAN S H, et al. Chemical and isotopic characteristics of the water and suspended particulate materials in the Yangtze River and their geological and environmental implications[J]. Acta Geologica Sinica - English Edition, 2014, 88(1): 276 – 360.
- [14] 李小倩,刘运德,周爱国,等.长江干流丰水期河水硫酸盐同位素组成特征及其来源解析[J].地球科学,2014,39(11):1647-1654. [LI Xiaoqian, LIU Yunde,ZHOU Aiguo, et al. Sulfur and oxygen isotope compositions of dissolved sulfate in the Yangtze River during high water period and its sulfate source tracing[J]. Earth Science, 2014, 39(11): 1647 1654. (in Chinese with English abstract)]
- [15] DELANY J M, LUNDEEN S R. The LLNL thermochemical database[R]. Lawrence Livermore National Laboratory Report (UCRL-21658), 1990.
- [16] PARKHURST D L, APPLO C A J. User's guide to PHREEQC: A computer program for speciation, batchreaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]. 2nd ed. Reston: US Geological Survey, 1999.
- [17] 陈静生,王飞越,夏星辉.长江水质地球化学[J].地学前缘,2006,13(1):74-85. [CHEN Jinsheng, WANG Feiyue, XIA Xinghui. Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin[J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(1):74-85. (in Chinese with English abstract)]
- [18] 李丹,邓兵,张国森,等.近年来长江口水体主离子的 变化特征及影响因素分析[J].华东师范大学学报(自 然科学版), 2010(2): 34 - 42. [LI Dan, DENG Bing, ZHANG Guosen, et al. Change characteristics of major ions and their influence factors in Yangtze Estuary in recent years[J]. Journal of East China Normal University (Natural Science), 2010(2): 34 - 42. (in Chinese with English abstract)]
- [19] WU Q X, HAN G L. Sulfur isotope and chemical composition of the rainwater at the Three Gorges Reservoir[J]. Atmospheric Research, 2015, 155: 130 – 140.
- [20] CHETELAT B, LIU C Q, ZHAO Z Q, et al. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(17): 4254 4277.
- [21] WANG X D, YANG S Y, RAN X B, et al. Response of the Changjiang (Yangtze River) water chemistry to the impoundment of Three Gorges Dam during 2010-2011[J].

Chemical Geology, 2018, 487: 1 – 11.

- [22] MAVROMATIS V, GAUTIER Q, BOSC O, et al. Kinetics of Mg partition and Mg stable isotope fractionation during its incorporation in calcite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 114: 188 – 203.
- [23] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170(3962): 1088 1090.
- [24] 杨楠,苏春利,曾邯斌,等.基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究[J].水文地质工程地质,2020,47(6):154-162.[YANG Nan, SU Chunli, ZENG Hanbin, et al. Evolutional processes of groundwater in Xinglong County based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2020, 47(6): 154 162.(in Chinese with English abstract)]
- [25] LI Z J, LI Z X, SONG L L, et al. Precipitation chemistry in the Source Region of the Yangtze River[J]. Atmospheric Research, 2020, 245: 105073.
- [26] JIANG L G, YAO Z J, LIU Z F, et al. Hydrochemistry and its controlling factors of rivers in the source region of the Yangtze River on the Tibetan Plateau[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 155: 76 – 83.
- [27] 夏学齐,杨忠芳,王亚平,等.长江水系河水主要离子 化学特征[J].地学前缘,2008,15(5):194-202.
 [XIA Xueqi, YANG Zhongfang, WANG Yaping, et al. Major ion chemistry in the Yangtze River[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5):194-202. (in Chinese with English abstract)]
- [28] 吴文涛,冉祥滨,李景喜,等.长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送[J].环境科学,2019,40(11):4900-4913. [WU Wentao, RAN Xiangbin, LI Jingxi, et al. Sources, distribution, and fluxes of major and trace elements in the Yangtze River[J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4900 4913. (in Chinese with English abstract)]
- [29] 中华人民共和国水利部.中国河流泥沙公报 (2019)[M].北京:中国水利水电出版社, 2019.
 [Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. China river sediment bulletin (2019)[M]. Beijing: China Water Resources and Hydropower Press, 2019. (in Chinese)]
- [30] 许越先,谢明,张永忠.长江上游离子径流量的估算及时空变化特征[J].地理研究,1991,10(4):19-28.
 [XU Yuexian, XIE Ming, ZHANG Yongzhong. Calculation of amount of the chemical flow at the upper reaches of Changjiang River and analysis of its temporal and spatial variation[J]. Geographical Research, 1991, 10(4):19-28. (in Chinese with English abstract)]

编辑:张若琳