

# 西江流域化学风化过程及其 CO<sub>2</sub> 消耗通量

张勇<sup>1)</sup>, 吴福<sup>1)</sup>, 刘振宇<sup>1)</sup>, 于爽<sup>2)\*</sup>, 张婉军<sup>2)</sup>, 黄桂强<sup>3)</sup>,  
岳志升<sup>1)</sup>, 翟国军<sup>1)</sup>

1)广西壮族自治区地质环境监测站, 广西南宁 530029;

2)中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004;

3)广西壮族自治区地质调查院, 广西南宁 530015

**摘要:** 为深入评估中国南方陆地风化过程及河流物质循环过程, 通过测定西江主要干、支流丰水期及枯水期水体主要离子和锶及其同位素比值, 结合 Galy 模型对西江流域化学风化特征及 CO<sub>2</sub> 消耗通量进行计算。结果表明: (1)西江流域化学风化受人类活动的影响较小, 流域化学风化过程主要受到碳酸的控制。(2)河水阳离子的主要物质来源为硅酸盐岩和碳酸盐岩风化, 硅酸盐岩在丰水期和枯水期的阳离子物质来源摩尔占比均为 0.04, 碳酸盐岩中石灰岩占比分别为 0.79 和 0.78, 白云岩分别为 0.17 和 0.18。(3)西江流域在丰水期和枯水期的化学风化过程具有一定的差异性, 由于硫酸参与白云岩的风化作用影响碳酸盐岩风化过程中的 CO<sub>2</sub> 消耗通量, 导致各个化学风化过程所涉及的 CO<sub>2</sub> 通量有所差别。(4)碳酸风化碳酸盐岩在丰水期和枯水期所消耗的 CO<sub>2</sub> 通量分别为  $(0.78\sim 244.25) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$  和  $(0.10\sim 49.16) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$ , 硫酸风化碳酸盐岩所产生的 CO<sub>2</sub> 通量分别为  $(0.25\sim 42.16) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$  和  $(0.01\sim 13.90) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$ , 碳酸风化硅酸盐岩所消耗 CO<sub>2</sub> 通量的分别为  $(0.05\sim 17.83) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$  和  $(0.02\sim 6.07) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$ 。

**关键词:** 锶同位素; Galy 模型; 碳酸盐岩; 化学风化; 西江

中图分类号: P734.5; P722.6 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2022.042102

## Chemical Weathering Process and Its CO<sub>2</sub> Consumption Flux in the Xijiang River Basin

ZHANG Yong<sup>1)</sup>, WU Fu<sup>1)</sup>, LIU Zhen-yu<sup>1)</sup>, YU Shi<sup>2)\*</sup>, ZHANG Wan-jun<sup>2)</sup>, HUANG Gui-qiang<sup>3)</sup>,  
YUE Zhi-sheng<sup>1)</sup>, ZHAI Guo-jun<sup>1)</sup>

1) Guangxi Geoenvironmental Monitoring Station, Nanning, Guangxi 530029;

2) Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi Zhuang Autonomous Region, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004;

3) Guangxi Geological Survey Institute, Nanning, Guangxi 530015

**Abstract:** To evaluate the process of terrestrial weathering and river material cycling in south China, the main ions, strontium (Sr) content, and Sr isotopic ratio of river water were measured in the main streams and tributaries of Xijiang River during wet and dry periods. By combining the Galy model, the chemical weathering characteristics and CO<sub>2</sub> consumption flux of Xijiang River basin were calculated. The results show that: (1) Chemical weathering in the Xijiang River Basin is less influenced by anthropogenic activities and mainly controlled by carbonic acid. (2) The main sources of cations in river water are silicate and carbonate. The molar proportion of cation materials in silicate during the high and low water periods remains at 0.04. Meanwhile, the respective molar proportions of

本文由广西重点研发专项(编号: 2021AB28002)、国家自然科学基金项目(编号: 42177075)、中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20190452)和中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研费(编号: 2020004)联合资助。

收稿日期: 2021-07-27; 改回日期: 2022-04-19; 网络首发日期: 2022-04-22。责任编辑: 闫立娟。

第一作者简介: 张勇, 男, 1992年生。硕士研究生。长期从事水文地质研究, 近年来重点探讨流域风化问题。通讯地址: 530029, 南宁市青秀区中心路2号。E-mail: 1020689104@qq.com。

\*通讯作者: 于爽, 男, 1983年生。博士, 副研究员, 博士生导师。长期从事化学风化研究, 近年来重点讨论流域化学风化问题。通讯地址: 541004, 桂林市七星区七星路50号。E-mail: yushihydrogeo@163.com。

limestones in carbonate are 0.79 and 0.78, while those of dolomites are 0.17 and 0.18. (3) The chemical weathering process of the Xijiang River Basin shows discrepancy during the high and low water periods. The participation of sulfuric acid in dolomite weathering impacts the CO<sub>2</sub> flux during the carbonate weathering process, causing the CO<sub>2</sub> flux to be different in each chemical weathering process. (4) The CO<sub>2</sub> fluxes of the chemical weathering process between carbonate and carbonic acid are  $(0.78\sim 244.25)\times 10^6$  and  $(0.10\sim 49.16)\times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr during the high and low water periods, respectively. The respective CO<sub>2</sub> fluxes between carbonate and sulfur acid are  $(0.25\sim 42.16)\times 10^6$  and  $(0.01\sim 13.90)\times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr, and those between silicate and carbonic acid are  $(0.05\sim 17.83)\times 10^6$  and  $(0.02\sim 6.07)\times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr.

**Key words:** strontium isotopes; Galy model; carbonate rocks; chemical weathering; Xijiang

化学风化是发生在岩石圈、生物圈、水圈和大气圈界面上的重要过程,其中流域化学风化是作用于地球表面最重要而普遍的地质作用。在这个过程中,碳酸盐岩化学风化消耗大气 CO<sub>2</sub> 是其重要的驱动力(蒋忠诚等, 2012; 刘再华, 2012), 是流域风化的主要物质来源。全球碳酸盐岩面积约为  $2200\times 10^4$  km<sup>2</sup>, 占陆地面积的 15%(曹建华等, 2017), 分布面积大且广泛, 其中中国喀斯特分布面积约为  $344\times 10^4$  km<sup>2</sup>(宋贤威等, 2016), 而中国南方喀斯特面积约占整个中国喀斯特面积的 55%(袁道先等, 2007), 因此, 明确中国南方喀斯特陆地风化过程的空间分布以及演变特征对于解决物质循环收支不平衡问题具有重要意义。

针对岩石风化空间分布具有不均一性且受到外源酸的影响程度不同, 全球科学家在流域化学风化的评估方面愈发重视。在流域风化过程中, 河水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子来源于岩石风化, 一般可通过河流的主要离子通量较为准确的评定大气 CO<sub>2</sub> 的消耗量(Suchet and Probst, 1995; Galy and France-Lanord, 1999)。全球尺度上, 来自大气 CO<sub>2</sub> 的碳通过陆地风化作用及大气-生物圈中转移到海洋中的量约达到  $0.7\times 10^9$  t(李晶莹和张经, 2002)。Gaillardet et al.(1999) 通过全球范围内 60 条大河的水化学数据进行计算并对流域中硅酸盐岩和碳酸盐风化速率及消耗大气 CO<sub>2</sub> 的能力进行了研究, 发现全球大陆硅酸盐岩和碳酸盐风化所消耗的 CO<sub>2</sub> 约为  $12\times 10^{12}$  mol/yr 和  $12.3\times 10^{12}$  mol/yr。对于国内主要流域, 长江中上游地区由于酸雨的作用使得水质出现酸化的趋势, 在考虑硫酸作用时, 长江流域岩石风化消耗 CO<sub>2</sub> 通量为  $467.18\times 10^3$  mol/km<sup>2</sup>/yr, 未考虑硫酸作用时, 岩石消耗 CO<sub>2</sub> 的通量为  $541.12\times 10^3$  mol/km<sup>2</sup>/yr(张连凯等, 2016)。黄河流域的风化率属世界平均水平, 但由于其主要物质是蒸发盐和碳酸盐占主导, 致使黄河流域的 CO<sub>2</sub> 消耗通量为  $143.18\times 10^3$  mol/km<sup>2</sup>/yr, 比世界平均值低约 41%(李晶莹和张经, 2003)。珠江流域, 由于人为扰动和硫化地层较少, 加之碳酸盐岩分布面积交广, 岩石风化所消耗的 CO<sub>2</sub> 通量为

$620.36\times 10^3$  mol/km<sup>2</sup>/yr(覃小群等, 2015)。这些研究为明确区域乃至全球岩石风化的空间分布做出了巨大的贡献, 但从各个研究结果来看, 无论是全球尺度还是区域尺度, 其结果具有较大的差别, 并且研究重点主要集中在流域化学风化中碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化演变特征及规律上, 对此过程中石灰岩和白云岩不同时空尺度上风化特点亦未明确。为此, 通过对中国南方喀斯特典型碳酸盐岩风化的研究, 探索其空间分布及演变特征可以为解决碳循环系统来源不明、碳收支不平衡及河流物质循环过程等问题提供技术及理论支撑。

基于上述两点, 本研究选取中国南方喀斯特典型流域——西江流域作为研究对象, 基于锶同位素及 Galy 模型, 对西江流域的化学风化过程进行深入评估, 明确河流的物质循环过程, 充分了解西江流域风化的空间分布特征。本文对西江流域的化学风化的空间分布特征进行分析, 并进一步对碳酸盐岩风化进行细分, 确定石灰岩和白云岩的风化占比。为明确其演变特征, 利用渐变趋势分析方法对西江流域不同时节的风化演变规律进行讨论, 获取研究区流域化学风化特征, 推进流域风化的细致过程, 以期在中国南方喀斯特风化过程的机理研究中提供理论依据。

## 1 研究区概况及样品采集

### 1.1 西江自然条件概况

西江为珠江主要干流, 发源于云南雷益县马雄山, 是中国较为典型的岩溶流域, 流域面积为  $3.5\times 10^5$  km<sup>2</sup>。西江流域气候为亚热带气候, 东南临南海, 气候温和多雨, 多年平均温度处于 14~22℃ 之间, 多年平均降雨量介于 1200~2200 mm (Zhang et al., 2021), 降雨量分布总体由西向东逐渐增加, 降雨区域分布及年际变化较大。西江流域下伏岩层以沉积岩和岩浆岩为主, 其中浅海相沉积碳酸盐面积最大, 占流域面积的 44%, 由于西江流域自身所有水热同期、温暖湿润的特点, 对于岩石化学风化十分有利, 气候因素(降雨、气温)作用于水动

力条件的控制使其成为对碳循环影响的重要因素。

### 1.2 样品采集和实验分析

于2014年6月和2015年1月对西江干、支流的20个采样点采集水样(图1),为了更好的对比分析干流和支流间的差异,采样点遍及黔江、红水河、浔江及西江等主要河段,桂江、郁江及贺江等主要支流也设有采样点。采样时,利用GPS(全球定位系统, Global Position System)测定采样点的经纬度,使用法国 Ponsel 公司 ODEON 便携式水质仪现场测定 pH 和水温,其测量精度分别为 0.01 pH 单位和 0.1℃。采用德国 MercK 公司生产碱度试剂盒现场滴定碱度,滴定精度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>。采集水样过程中,现场用 0.45 μm 的醋酸纤维脂膜对水样进行过滤,取过滤后的 500 mL 水样储存于用水样润洗采样瓶 3~4 次的高密度聚乙烯瓶内。对于测定阳离子(K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)的水样中加入 1:1 浓度 HNO<sub>3</sub> 酸化至 pH<2, 测定阴离子(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)不作处理,所采样品装入便携式冰袋中保存,12 h 内运至室内 4℃ 保存直到测试。对于锶同位素取样,样品装入 1:1 HNO<sub>3</sub> 溶液中浸泡过 24 h 和用 Millpore 超纯水(电阻为 18.2 MQ/cm)清洗过的 500 mL 的聚乙烯瓶中,加入 1~2 mL HNO<sub>3</sub> 酸化。

所采水样阴阳离子指标测试送至中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶地质与资源环境测试中心进行分析,阳离子使用 ICP-OES 光谱仪测定(IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA),阴离子采用离子色谱仪测定(861 Advanced Compact IC Metrohm, Swiss)。阴阳离子电荷平衡之差<5%。SiO<sub>2</sub> 用硅钼黄比色法测定(DZ/T0064.62-1993),测

试精度均为 0.01 mg/L。Sr 及 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 指标送至中国地质调查局宜昌地质矿产研究所同位素实验室进行测试,首先取适量的水样于聚四氟乙烯溶样器中蒸干,加入适量 HCl 溶解后蒸干,用 1 mol/L HCl 浸取清液过 Dowex50x8(200-400)阳离子交换柱交换,分离和纯化 Sr 备作质谱同位素分析。同位素分析在 MAT-263 质谱上完成。用 NBS987 和 GBW04411 标准物质对仪器和分析流程进行监控。Sr 含量及同位素比值与证书值在测定误差范围内完全一致。同位素分析样品制备的全过程均在超净化实验室内完成,与样品同时测定的全流程 Sr 空白本底分别 <5×10<sup>-9</sup> g(Zhang et al., 2021)。

## 2 结果与分析

### 2.1 西江干支流河水主要离子组成及变化

西江干支流水化学组成和锶元素及其同位素检测结果见表 1, 并利用变异系数对各指标的变异特征进行表征, 变量变幅越大, 则变异系数越大, 说明河水成分形成及演化过程复杂, 反之亦然; 较小的变异系数说明河水形成机理稳定, 受到影响因素较小(BlacKmer and Green, 1995; Salinas-Garcia et al., 1997)。

结果表明, 随季节变化河水中仅 pH、水温和 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的变异系数小于 15%, 其余指标变幅较大。丰水期西江干支流河水 pH 处于 7.76~8.78 之间, 均值为 8.21, 变异系数是 3.69%; 枯水期 pH 处于 7.68~8.07 之间, 均值为 7.88, 变异系数是 1.38%, 河水丰水期和枯水期水体整体上呈偏碱性, 碳酸盐岩地区水体 pH 相较碎屑岩区变幅不大。

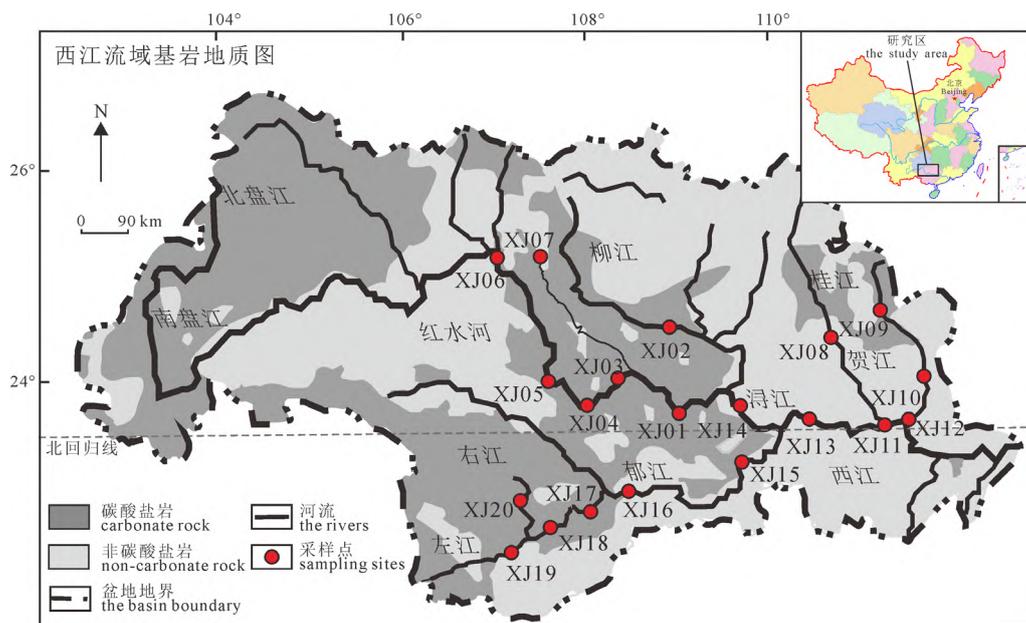


图 1 研究流域及采样站位图  
Fig. 1 Map of the study area showing sampling locations

表 1 西江干支流各采样点主要离子的化学组成  
Table 1 Chemical compositions of the main ions at each sampling point of the mainstream and tributaries of Xijiang River

河流	样品编号	采样日期	pH	水温 /°C	K <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	Sr (mg/L)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
红水河	XJ01		7.83	24.47	1.24	2.65	57.65	6.11	3.23	12.37	177.85	6.82	5.82	0.170	0.709 909
红水河	XJ02		7.83	24.44	1.34	3.04	60.32	6.67	4.05	24.13	187.42	8.87	5.65	0.170	0.708 452
红水河	XJ03		7.76	23.69	1.32	3.10	60.72	6.88	4.10	27.18	187.42	8.18	6.10	0.180	0.708 453
红水河	XJ04		7.81	24.00	1.40	3.51	59.40	7.45	3.56	19.94	183.59	7.01	5.09	0.200	0.708 454
红水河	XJ05		8.55	28.63	1.21	2.74	45.72	5.18	2.89	13.24	133.87	10.20	4.30	0.140	0.708 457
红水河	XJ06		8.78	29.58	1.64	4.73	36.29	9.08	4.76	35.95	118.57	6.68	2.06	0.240	0.708 448
红水河	XJ07		7.77	24.24	1.81	5.32	59.44	10.69	5.40	39.96	175.94	8.28	5.37	0.280	0.708 902
桂江	XJ08		8.40	28.30	1.03	1.57	27.71	3.42	3.05	10.09	87.97	<0.05	7.45	0.044	0.711 541
贺江	XJ09		8.44	25.80	1.56	2.95	43.58	6.12	6.70	15.26	145.34	<0.05	6.33	0.062	0.711 493
贺江	XJ10		8.36	27.50	1.26	2.21	21.87	3.28	3.62	10.23	72.67	6.67	9.82	0.040	0.711 459
桂江	XJ11	2014年6月	8.31	26.80	0.92	1.37	25.79	3.16	2.93	9.70	84.15	4.73	7.62	0.040	0.710 887
西江	XJ12		8.23	27.10	1.15	1.97	29.42	3.65	3.53	11.92	87.97	<0.05	8.52	0.060	0.712 861
西江	XJ13		7.91	27.10	1.54	2.20	34.38	3.97	4.65	14.40	103.27	<0.05	8.18	0.083	0.708 783
黔江	XJ14		8.28	25.50	1.22	2.28	36.82	4.42	4.14	16.22	107.09	<0.05	8.07	0.100	0.709 618
郁江	XJ15		8.23	28.70	2.34	3.90	51.94	5.36	8.49	16.56	160.64	<0.05	8.80	0.083	0.710 329
郁江	XJ16		8.20	28.10	1.81	2.59	56.27	5.07	6.36	15.52	166.38	<0.05	8.13	0.087	0.710 605
左江	XJ17		8.25	27.80	1.02	1.61	59.86	4.70	4.40	13.70	179.77	8.12	7.96	0.076	0.711 363
左江	XJ18		8.34	28.80	1.53	1.85	8.22	4.16	4.87	12.36	145.34	9.75	8.35	0.078	0.711 047
左江	XJ19		8.53	29.00	1.16	1.89	48.10	4.42	3.12	10.44	156.82	4.38	9.70	0.080	0.710 306
黑水河	XJ20		8.56	28.00	0.90	2.05	61.54	5.19	3.64	23.93	183.59	8.37	6.16	0.075	0.710 334
变异系数/%			3.69	7.05	25.54	38.96	35.85	36.02	32.94	48.36	27.91	22.93/80.34	27.74	60.780	0.190 000
红水河	XJ01		7.95	17.41	1.56	3.69	57.22	8.26	3.37	32.12	81.88	8.89	3.92	0.247	0.708 426
红水河	XJ02		8.04	17.69	1.54	3.74	58.34	8.50	3.34	30.97	174.44	5.89	4.02	0.229	0.708 449
红水河	XJ03		7.74	17.73	1.55	3.72	56.67	8.53	3.31	30.80	174.44	8.34	2.43	0.213	0.708 454
红水河	XJ04	2015年1月	8.05	18.16	1.54	3.71	56.41	8.54	3.28	30.94	176.22	8.19	4.12	0.230	0.708 451
红水河	XJ05		7.91	17.74	1.58	3.78	56.82	8.64	3.34	31.54	178.00	8.60	1.05	0.248	0.708 457
红水河	XJ06		8.07	17.35	1.63	4.01	56.24	8.96	3.44	32.77	172.66	6.98	3.57	0.267	0.708 456

续表1

河流	样品编号	采样日期	pH	水温 /°C	K <sup>+</sup> / (mg/L)	Na <sup>+</sup> / (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> / (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> / (mg/L)	Cl <sup>-</sup> / (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / (mg/L)	SiO <sub>2</sub> / (mg/L)	Sr / (mg/L)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
红水河	XJ07		7.83	17.28	1.69	4.11	57.25	9.27	3.58	33.92	177.11	8.80	3.67	0.261 0	0.708 440
桂江	XJ08		7.97	14.76	1.70	3.53	32.86	4.06	4.46	11.29	106.80	6.64	2.58	0.053 4	0.712 445
贺江	XJ09		7.75	12.94	1.88	2.81	45.39	7.32	5.44	14.45	149.52	6.80	1.74	0.053 4	0.710 637
贺江	XJ10		7.88	12.74	1.93	4.02	29.28	4.46	6.60	11.60	99.68	6.83	3.23	0.051 4	0.712 348
桂江	XJ11		7.88	13.58	1.77	3.38	31.19	4.04	4.39	11.17	103.24	2.29	3.32	0.056 8	0.712 763
西江	XJ12		7.81	13.54	2.00	4.12	41.43	5.50	4.80	19.78	135.28	<0.05	4.91	0.121 0	0.709 798
西江	XJ13		8.00	15.92	1.97	4.48	48.19	6.71	5.21	23.85	153.08	0.01	4.71	0.156 0	0.708 934
黔江	XJ14	2015年1月	7.90	17.27	1.67	3.85	50.08	7.16	3.94	2.64	174.44	8.52	4.22	0.210 0	0.708 632
郁江	XJ15		7.82	17.56	2.61	6.97	51.84	4.82	8.67	14.15	167.32	<0.05	5.55	0.068 5	0.710 603
郁江	XJ16		7.77	18.85	1.82	3.77	50.10	4.96	4.70	13.99	163.76	6.91	4.86	0.081 7	0.710 054
左江	XJ17		7.68	17.53	1.82	4.06	44.83	4.35	5.03	10.37	142.40	2.01	6.44	0.060 9	0.711 155
左江	XJ18		7.81	17.89	1.44	3.23	39.87	4.40	3.48	2.64	142.40	5.77	6.00	0.060 3	0.711 570
左江	XJ19		7.86	17.20	1.55	3.57	37.93	4.00	2.84	7.45	135.28	4.44	7.78	0.069 6	0.710 364
黑水河	XJ20		7.88	17.12	1.04	2.73	58.77	5.83	2.93	2.64	188.68	10.97	3.87	0.059 4	0.710 248
变异系数/%			1.38	11.45	17.68	21.87	20.25	30.51	32.96	61.41	20.70	42.81/56.53	38.87	62.050 0	0.210 000

河水中主要以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子为主,其含量占离子总数的80%以上。两季节的河水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子平均浓度变化不大,丰水期的平均含量分别为 44.25 mg/L、5.45 mg/L、142.28 mg/L 和 17.66 mg/L,枯水期的分别为 48.04 mg/L、6.42 mg/L、149.83 mg/L 和 18.45 mg/L,枯水期的主要离子平均含量要高于丰水期。而两季的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子均有较高的变异系数,丰水期的分别为 35.85%、36.02%、27.91%和 48.36%,枯水期的分别为 20.25%、30.51%、20.70%和 61.41%。一般而言,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  主要来源于碳酸盐岩矿物的风化溶解(杨平恒等, 2013),在西江流域,两季  $\text{Ca}^{2+}$  含量最高的点出现于碳酸盐岩区域 XJ20,而  $\text{Mg}^{2+}$  含量最高点却出现在碳酸盐岩和碎屑岩交界区域 XJ07,并且  $\text{Mg}^{2+}$  的变异系数大于  $\text{Ca}^{2+}$ ,表明它们的物质来源存在一定的差异。对于主要阴离子  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  在丰水期的变异系数大于枯水期,  $\text{HCO}_3^-$  主要源自于碳酸盐岩矿物的溶解,西江流域碳酸盐岩分布面积广泛,碳酸盐岩区河水中  $\text{HCO}_3^-$  的含量相较于碎屑岩的要高;  $\text{SO}_4^{2-}$  是西江流域主要离子中唯一丰水期变异系数小于枯水期的离子,  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源可以是硫化物的氧化形成的硫酸,也可由大气酸沉降或也可能是人类活动输入(Berner and Berner, 1987; 蒋忠诚等, 2006)。

## 2.2 锶及其同位素组成及变化

西江流域河水中 Sr 含量变化很大,丰水期分布在 0.04~0.28 mg/L 之间,均值为 0.11 mg/L,变异系数为 60.78%,枯水期分布在 0.0514~0.267 mg/L 之间,均值为 0.14 mg/L,变异系数为 62.05%,其中两季大部分样品含量小于 0.1 mg/L,枯水期河水的 Sr 含量普遍高于丰水期。

表 1 得出两季河水样品的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值变化均不大: 丰水期河水中  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值分布在 0.708 448~0.712 861 之间,均值为 0.710 085,变异系数为 0.19%,枯水期分布在 0.708 426~0.712 445 之间,均值为 0.709 934,变异系数为 0.21%。两季河水锶同位素变化较小,丰水期河水的锶同位素值普遍高于枯水期。

在前人研究中, Sr 元素在不同岩石中含量具有较大的差异并且其自身化学性质稳定,而 Sr 同位素自身不受物质分馏的影响,因此河水中  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  可以很好的反映河水环境及含水层特征(Yadav et al., 2010)。一般而言,河水中  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的比值在 0.7045~0.943 之间(洪涛等, 2016; 赵海娟等, 2017),其中流经碳酸盐岩地区的河水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  相对较低(郭芳等, 2014),在 0.706~0.709 之间,但锶元素的

含量较高;而在硅酸盐岩地区,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  相对较高,一般高于 0.710,其锶含量却相对较低。同时人类活动对锶及其同位素有着一定的影响,农业活动输入的锶含量和同位素比值有着较大的变化范围,垃圾沥滤液的锶同位素比值为 0.708 457。研究区的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的在 0.708 4~0.712 9 之间,均值为 0.709 9,低于世界主要河流的平均值(0.711 9)(Brass, 1976);溶解锶的变化范围在 0.46~3.2  $\mu\text{mol/L}$  之间,均值为 1.5  $\mu\text{mol/L}$ ,明显高于世界主要河流的平均水平(0.89  $\mu\text{mol/L}$ )。因此单纯采用锶及其同位素的比值来示踪污染物来源存在一定的困难。此外,河水中  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与  $1/\text{Sr}$  表现成正相关关系时,说明河水中可溶锶的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  变化是由于碳酸盐岩和硅酸盐岩混合锶影响所致(Palmer and Edmond, 1989)。西江干支流河水中  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与  $1/\text{Sr}$ (如由图 2 所示)存在较为显著的正相关性,丰水期的  $R^2$  为 0.602,枯水期的为 0.880,说明西江干支流河水受到碳酸盐岩和硅酸盐岩的影响,并未出现受污染物影响的低溶解锶及其同位素比值低的特征。因此可以证明西江河水系统未受到显著人为活动排放污染物的影响,人类活动的作用可忽略不计。

## 2.3 人类活动对西江河水系统的影响

大量研究证明,河水中  $\text{NO}_3^-$  主要受到人类活动的影响,特别是人类的排泄物、生活污水及农药化肥的使用是主要影响因素(Palmer and Edmond, 1992)。西江流域属于农业发达地区,丰水期由于农药化肥,如  $\text{CO}(\text{NH}_4)_2$ 、 $\text{KNO}_3$  等的大量使用和细菌的消耗作用增强(BlacKmer and Green, 1995),在检出的样品中,丰水期河水的  $\text{NO}_3^-$  离子含量较枯水期高。另外,丰水期采集的水样中有 7 个水样的  $\text{NO}_3^-$  含量未达到检测限,枯水期的仅 2 个。在忽略未达检出限样品情况下,丰水期  $\text{NO}_3^-$  的均值为 7.54 mg/L,

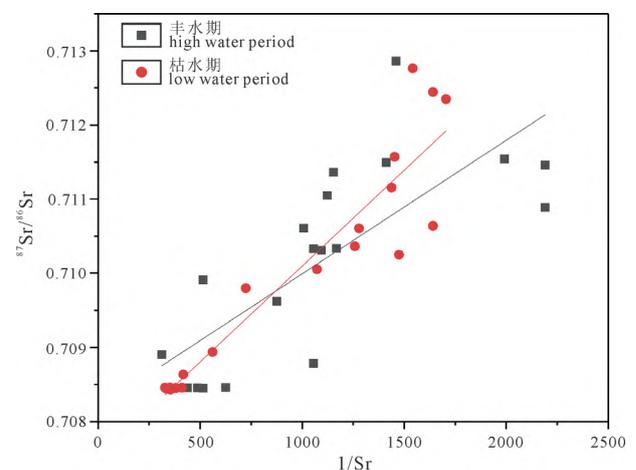


图 2  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与  $1/\text{Sr}$  变化关系图  
Fig. 2 Relationship between  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $1/\text{Sr}$  during the high and low water periods

变异系数为 22.93%，枯水期的均值为 6.49 mg/L，变异系数为 42.81%；在考虑未达检出限样品情况下，丰水期河水样品的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 变异系数为 80.34%，枯水期的为 56.53%。其原因有部分地区人口分布较少，所受人为扰动小；而部分人口密集区域受到地质条件的限制，农业活动程度较低，化肥和农药的使用量较少。并且，采样时可能水体自身中铵根离子(或 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)尚未氧化或不含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，或由于有机质的氧化而消耗了水体中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，导致丰水期河水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度变幅较大，但总体而言 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 受人类活动作用影响较为显著(Li et al., 2019)。

两季河水中 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>含量变化较为稳定，在时空展布具有相似的变化规律(图 3)(赵海娟等, 2017)，但两季的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>却与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>有着不同的相关系数：丰水期，K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的相关系数分别为 0.247、0.166 和 0.386，枯水期的为-0.684、-0.397 和-0.442，除枯水期的 K<sup>+</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>相关性显著，可能有相同的物质来源，其余相关性较差，并且两季离子之间关系相反，说明 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>受人类活动的影响较小。Cl<sup>-</sup>属于保守元素(Huang et al., 1994)，受生物作用和氧化还原反应影响较小，主要受到海盐沉降的控制，人类活动对其影响较小，而水体中 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>存在一定的相关性(丰水期 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>与 Cl<sup>-</sup>皮尔逊相关系数分别为 0.849 和 0.442，枯水期分别为 0.907 和 0.689)，枯水期 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的相关性要比丰水期的显著，K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>具有相同的物质来源，受到人为活动干扰较小。

#### 2.4 水/岩作用与风化物来源判别

研究区的地层以碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)为主，其次是硅酸盐岩，局部地区存在煤层。碳酸盐岩的溶解决定了水化学组成，并且从图 4 可看出，在 Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>之间接近物质的平衡。因西江河水样品中 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>是主要阳离子，且受污染影响小，故可选用 Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>比值与锶同位素组成的变化来判断溶质的来源(郎赞超等, 2005)(图 5)。图 5 中，绝大部分数据点分布在石灰岩和白云岩端元的混合线附近，多数样品接近石灰岩端元，指示西江河水中的溶质主要来源于碳酸盐岩的风化或溶解，特别是石灰岩的风化或溶解，硅酸盐矿物溶解对河水化学组成的影响较小。

硫酸根离子的来源可以是硫化物氧化形成的硫酸或也可能是大气酸沉降，或是人为活动输入。前两者均可与碳酸参与碳酸盐矿物的溶解，人为活动输入的 SO<sub>2</sub> 所形成的硫酸虽然是自然界硫铁矿所产生硫酸浓度的 3~5 倍，但只能使河水中离子浓度增加 13%左右，对岩溶作用消耗的 CO<sub>2</sub> 没有显著影响(Lerman and Mackenzie, 2006)。为此通过 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Na<sup>+</sup>

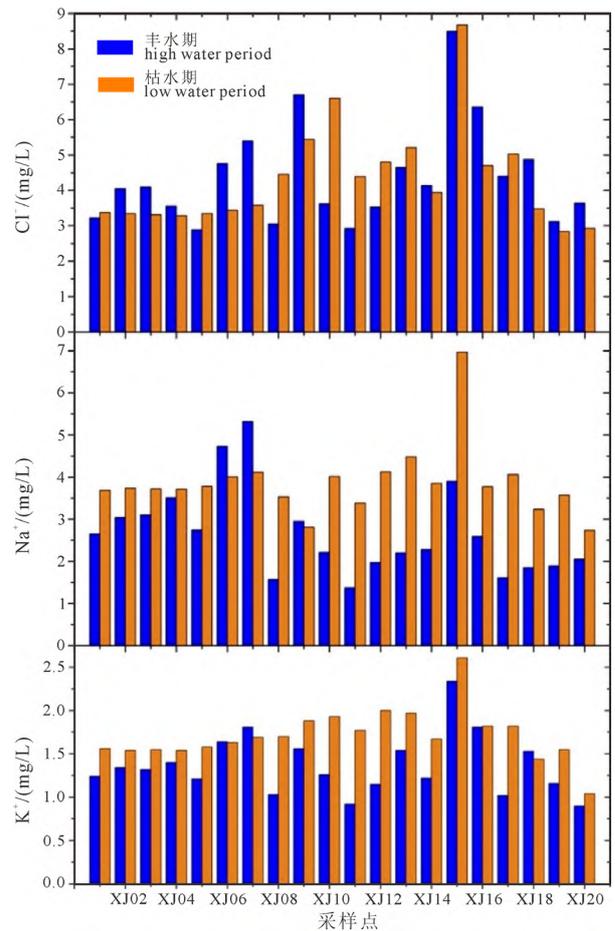
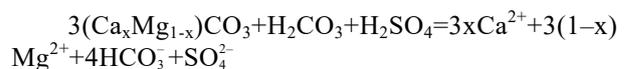


图 3 西江干支流河水丰水期和枯水期 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup> 变化特征

Fig. 3 Variations in the K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and Cl<sup>-</sup> concentrations of the Xijiang River during the high and low water periods

与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值关系(图 6)判别硫酸根离子是否来自于人类活动(韩贵琳和刘丛强, 2005)。研究区水体 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Na<sup>+</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值来并没有明显相关关系，指示 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>来源不一致。由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要源于人类活动输入，并通过对于硫同位素的研究也可以进一步证明西江流域河水中的硫酸盐主要源自于硫化物的氧化(Liu et al., 2017)，加之研究区内含有少量石膏地层，可推断 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要源自于硫化物氧化形成的硫酸或大气酸沉降，而根据前人研究，河水中部分 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>源自于硫化物氧化碳酸盐岩形成，因此西江干支流河水中，溶解于水体中的 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 所形成的酸类物质会引起碳酸盐岩的溶解，可以用下列方程式进行描述。



从化学计量计算的角度考虑，干支流河水中有大量的[Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>]被 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平衡，假设源于硫化物氧化或大气酸沉降输入的硫酸仅仅作用于[Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>]的平衡，那 [Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>] \* ([Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>] \* [Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>]) - [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 就是来源于碳酸或硅酸盐岩的风化。因此 [Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 可以代表碳酸盐

岩与硅酸盐岩风化中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  的相对含量, 且其值应当小于 1。同理, 河水中  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+] / ([\text{Na}^+ + \text{K}^+] + [\text{Cl}^-])$  也能代表碳酸盐岩和硅酸盐岩风化的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  离子。基于此, 绘制反应了碳酸盐岩  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$  与  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+] / [\text{HCO}_3^-]$  的关系变化图(图 7), 反映碳酸盐岩和硅酸盐岩风化对河水溶质的相对贡献率。西江干支流河水样品大部分落入第一象限内, 表明  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  与  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$  均超过  $\text{HCO}_3^-$  含量, 不能归因于碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化, 这超出部分的阳离子可以认为作用于人类活动或大气输入, 那么这些阳离子可能与  $\text{Cl}^-$  或  $\text{NO}_3^-$  离子进行平衡存在。而从上述反应中可知, 3 mol  $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})\text{CO}_3$  需要 1 mol 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  进行反应, 而所生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的当量比为 0.5。西江干支流河水丰水期和枯水期  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的平均当量比分别为 0.161 和 0.162, 远小于理论值, 这表明硫酸参与西

江干支流风化作用, 但主要影响风化的仍是碳酸。

### 3 化学通量及岩石化学侵蚀速率估算

西江干支流河水流经地层复杂, 如红水河流经了白云岩和石灰岩地层, 所得样品也体现了白云岩和石灰岩风化特征, 为更好的估算不同岩石端元对于河水溶质的贡献, 将白云岩和石灰岩归为一类, 即碳酸盐岩, 采用基于化学计量的 Galy 方法进行计算。河水中元素 X 的通量方程可以表示如下(Galy and France-Lanord, 1999):

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

对于河水中元素来说, 通过上文分析可将人类活动产生的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  等阳离子对河水溶质的贡献可忽略不计; 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  有可能是由于硫

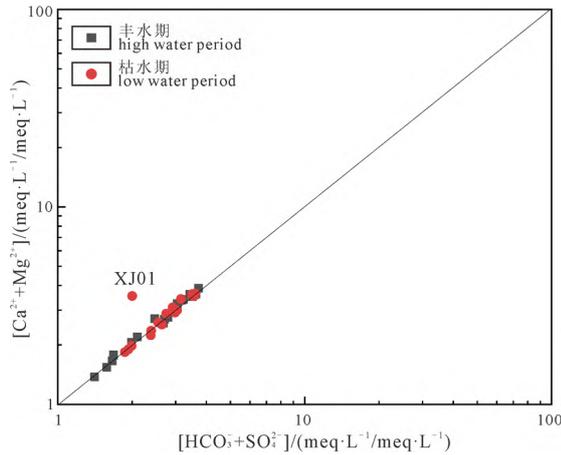


图 4 西江流域河水中溶质  $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$  和  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  的平衡关系

Fig. 4 Equilibrium relationship of solutes  $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$  and  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  in the Xijiang River

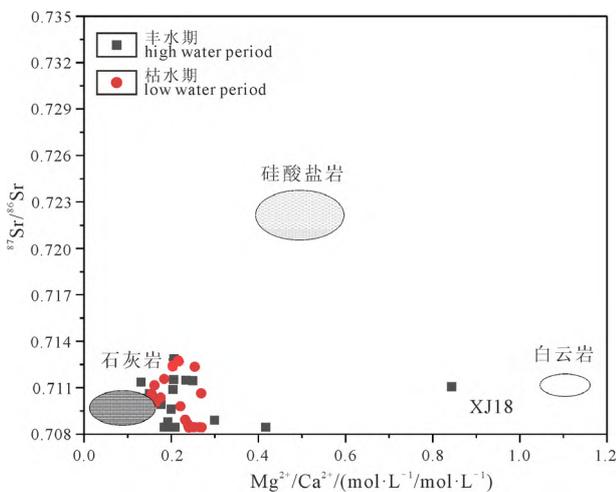


图 5 河水中  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  变化关系

Fig. 5 Relationship between the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  ratios in river water of the mainstream and tributaries

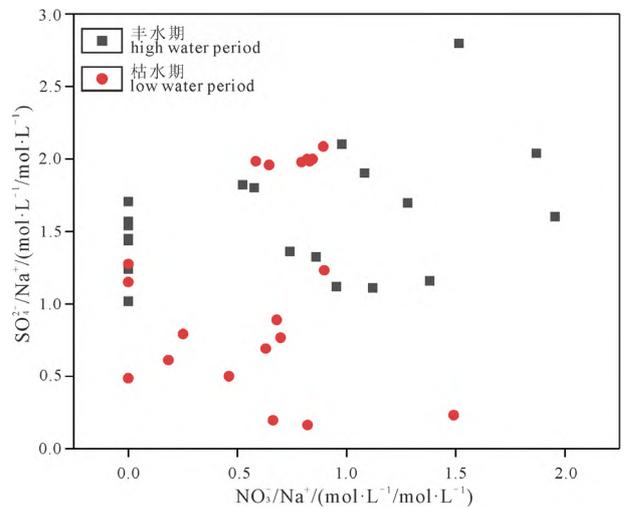


图 6 西江干支流丰水期和枯水期的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  和  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  之间的变化关系

Fig. 6 Relationship between  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  and  $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$  during high and low water periods in the tributaries of the Xijiang River

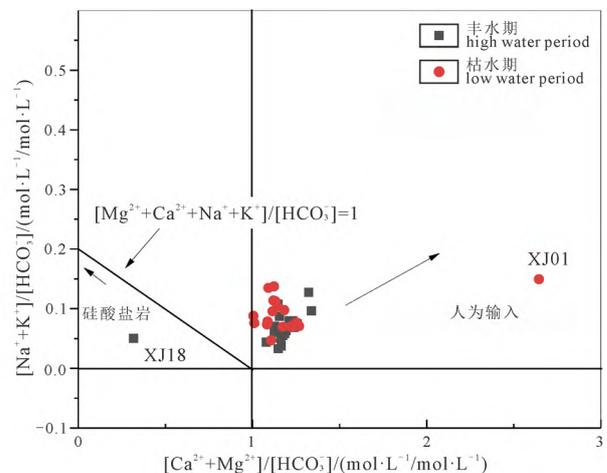


图 7 硅酸盐岩和碳酸盐岩风化的相对贡献

Fig. 7 Elemental ratios of silicate and carbonate weathering for river water from the high and low water periods

化物氧化或者人类活动输入, 极难鉴别区分。因此采用保守元素 Cl 进行分析, 假设 Cl<sup>-</sup>全部来自大气, [Cl<sup>-</sup>]<sub>循环</sub>=0.027 mmol/L, 超过大气源的为人为活动。基于上述假设, 将方程进行简化得:

$$[Cl^-]_{\text{循环}}=0.027 \text{ mmol/L} \quad (2)$$

$$[Cl^-]_{\text{河水}}=[Cl^-]_{\text{循环}}+[Cl^-]_{\text{人类活动}} \quad (3)$$

$$[Na^+]_{\text{河水}}=[Cl^-]_{\text{循环}}+[Cl^-]_{\text{人类活动}}+[Na^+]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (4)$$

$$[SO_4^{2-}]_{\text{河水}}=[SO_4^{2-}]_{\text{硫化物}}+[SO_4^{2-}]_{\text{人类活动}} \quad (5)$$

$$[K^+]_{\text{河水}}=[K^+]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (6)$$

$$[Ca^{2+}]_{\text{河水}}=[Ca^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}}+[Ca^{2+}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (7)$$

$$[Mg^{2+}]_{\text{河水}}=[Mg^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}}+[Mg^{2+}]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (8)$$

根据硅酸盐风化  $Ca^{2+}/Na^+=0.2$  和  $Mg^{2+}/K^+=0.5$  的关系, 河水中的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 可表示:

$$[Ca^{2+}]_{\text{河水}}=[Ca^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}}+0.2 \times [Na^+]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (9)$$

$$[Mg^{2+}]_{\text{河水}}=[Mg^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}}+0.5 \times [K^+]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (10)$$

根据公式(9)和公式(10)可以通过溶解河水溶质的阳离子计算硅酸盐岩与碳酸盐岩溶解的阳离子比例:

$$[X]_{\text{硅酸盐岩}}=(1.4 \times [Na^+]_{\text{硅酸盐岩}}+2 \times [K^+]_{\text{硅酸盐岩}})/([K^+]_{\text{河水}}+[Na^+]_{\text{河水}}+2 \times [Ca^{2+}]_{\text{河水}}+2 \times [Mg^{2+}]_{\text{河水}}) \quad (11)$$

并且其他输入源对水体的贡献很小, 可忽略, 因此:

$$[X]_{\text{碳酸盐岩}}=1-[X]_{\text{硅酸盐岩}}=[X]_{\text{白云岩}}+[X]_{\text{石灰岩}} \quad (12)$$

$$[Mg^{2+}/Ca^{2+}]_{\text{白云岩}}=1.1 \quad (13)$$

$$[Mg^{2+}/Ca^{2+}]_{\text{石灰岩}}=0.1 \quad (14)$$

通过分析, 西江干、支流河水 X<sub>硅酸盐岩</sub>变化摩尔占比为 0.02~0.11, 均值是 0.04, 其中丰水期变化为 0.02~0.11, 均值是 0.04, 枯水期的为 0.02~0.05, 均值是 0.04; X<sub>白云岩</sub>变化为 0.03~0.68, 均值为 0.17, 其中丰水期变化为 0.03~0.68, 均值为 0.17, 枯水期的

为 0.10~0.25, 均值为 0.18; X<sub>石灰岩</sub>变化为 0.21~0.96, 均值为 0.79, 其中丰水期变化为 0.21~0.96, 均值为 0.79, 枯水期的是 0.70~0.88, 均值为 0.78。西江干支流的 X<sub>硅酸盐岩</sub>、X<sub>白云岩</sub>和 X<sub>石灰岩</sub>值明显不一样(图 9), 丰水期与枯水期的 X<sub>硅酸盐岩</sub>变化较为稳定, 而 X<sub>碳酸盐岩</sub>的输入总体虽然稳定, 但 X<sub>白云岩</sub>和 X<sub>石灰岩</sub>却有较大的变化。丰水期内, X<sub>白云岩</sub>值的变化较为波动, 但图 8 中丰水期白云岩的弧段要略短于枯水期的, 表明了枯水期期间西江流域白云岩的阳离子风化量高于丰水期, 也反应了丰水期与枯水期控制碳酸盐岩风化的因素不同。例如丰水期时 X18 的 X<sub>白云岩</sub>值达到 0.68, Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值接近 0.9; 假设 XJ18 点河水的溶质完全来自于白云岩风化, 则 Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值为 1, 但该点分布了大量的石灰岩, 石灰岩的风化会提供大量的 Ca<sup>2+</sup>, 而丰水期较强的人类活动促进了岩石风化, 白云岩风化进一步加强, 致使的 Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值略微低于 0.9, 体现出白云岩在该点风化的主体性; 枯水期期间, 较低的水温能促进白云岩和石灰岩的风化溶解, 特别是白云岩的风化, 但由于白云岩的面积要小于石灰岩的面积, 较低水温下, 石灰岩成为该点的主要物质来源。对于整个西江流域而言, 丰水期较高的水温抑制了白云岩和石灰岩的风化, 虽然人类活动能在一定程度上促进岩石的溶解, 但温度仍然是控制化学风化的主要因素(闫志为等, 2009), 而石灰岩分布面积的差异也造成了各个点物质来源的差异; 枯水期期间, 较低水温促进了白云岩和石灰岩的风化溶解, 特别是白云岩的风化溶解, 造成了整个流域内白云岩物质贡献量的提高, 石灰岩的相对降低。因此, 可以认为不同时节下河水流经地层岩性不同会影响白云岩和石灰岩的风

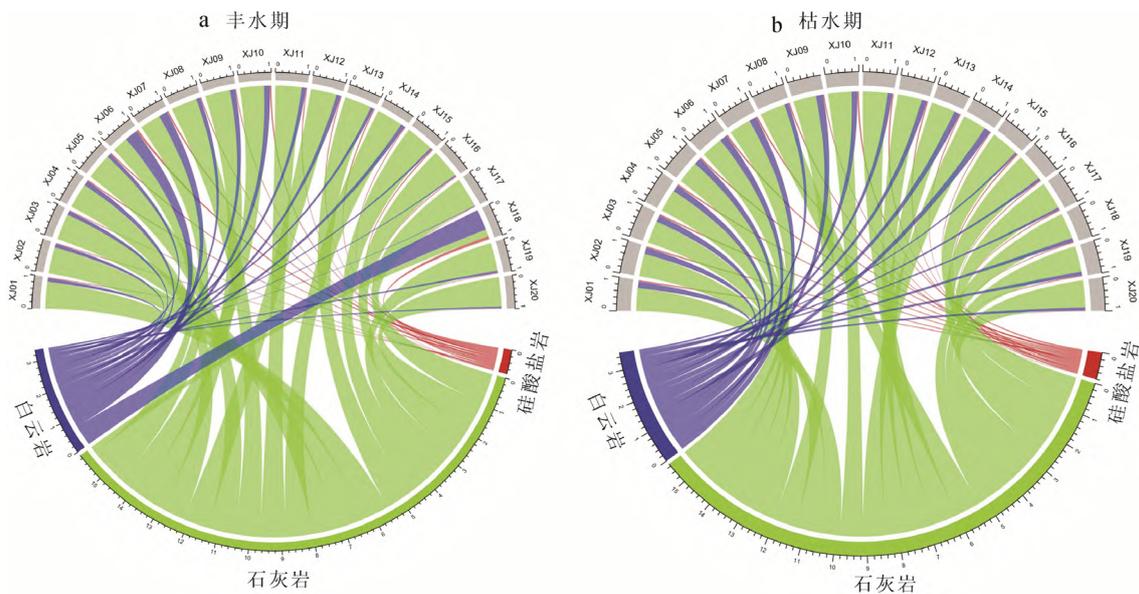


图 8 西江流域各岩性阳离子输入占比的时空演变分布图  
Fig. 8 Spatial-temporal evolution of the proportion of lithological cation input in the Xijiang River Basin

化,但这并不意味着水温是控制化学风化的决定因素,岩石属性、人类活动作用及其岩性的分布面积都会影响流域的岩石化学风化。

根据计算得到的  $X_{\text{硅酸盐岩}}$  和  $X_{\text{碳酸盐岩}}$ , 可以进一步估算西江流域硅酸盐岩和碳酸盐岩的化学侵蚀速率。对于西江干支流的点来说,假定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子只是受到岩性的控制,主要受到碳酸的控制。碳酸风化碳酸盐岩时会溶解生成  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  有二分之一来自于大气中的  $\text{CO}_2$ , 另外的 1/2 源于碳酸盐岩。因此,可以得到如下方程:

$$\text{TDS}_{\text{硅酸盐岩}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}} + 1/2[\text{HCO}_3^-]_{\text{河水}} \quad (15)$$

对于硅酸盐岩端元,由式(11)可以得方程:

$$\begin{aligned} \text{TDS}_{\text{硅酸盐岩}} &= [\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{硅酸盐岩}} \\ + [\text{SiO}_2]_{\text{硅酸盐岩}} &= 1.4 \times [\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐岩}} + 2 \times [\text{K}^+]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{SiO}_2]_{\text{硅酸盐岩}} \end{aligned} \quad (16)$$

对于  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^- > 1$  的样品,表明水体里存在其他的阴离子对超过  $\text{HCO}_3^-$  离子的  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  进行平衡,而且硅酸盐岩风化并不会对水体提供  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ,  $\text{HCO}_3^-$  与  $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$  的摩尔比远小于其他样品。为此,利用化学计量的方法对硫酸是否影响了化学进行判别。硫酸参与碳酸盐岩溶蚀时,其  $[\text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^-]$  应为 0.5, 假定碳酸和硫酸同时溶解碳酸盐岩,得到方程:

$$\text{TDS}_{\text{碳酸盐岩}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{碳酸盐岩}} + 3/4[\text{HCO}_3^-]_{\text{河水}} \quad (17)$$

计算结果见表 2 西江干支流河水碳酸盐岩的风化速率为: 黔江 > 郁江 > 桂江 > 贺江 > 左江 > 红河水 > 西江 > 黑水河, 而硅酸盐的风化速率则表现出相似的趋势, 表明硫酸的存在会加速碳酸盐岩的风化进一步说明硫酸对于岩石溶蚀的重要性。

进一步,可以计算不同岩石风化过程所涉及到的  $\text{CO}_2$  变化量。硅酸盐岩风化相对于碳酸盐岩风化是微不足道, 并且硫酸参与硅酸盐岩溶蚀时, 不会产生碳汇, 因此在估算硅酸盐岩溶蚀过程中仅考虑碳酸的作用, 其  $\text{CO}_2$  计算方程(CSW: Chemical

weathering process between silicate & carbonic acid) 如下(Moon et al., 2007):

$$\text{CSW} = 1.4 \times [\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐岩}} + 2 \times [\text{K}^+]_{\text{硅酸盐岩}} - 2 \times X_{\text{硅酸盐岩}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{河水}} \quad (18)$$

碳酸风化碳酸盐岩吸收大气  $\text{CO}_2$  方程(CCW: Chemical weathering process between carbonate & carbonic acid)为:

$$\text{CCW} = 0.5 \times ([\text{HCO}_3^-]_{\text{河水}} - \text{CSW}) \quad (19)$$

硫酸和碳酸共同参与的碳酸盐岩溶蚀作用, 需要扣除硫酸溶解碳酸盐岩而造成水体中的  $\text{HCO}_3^-$  增量, 而硫酸对碳酸盐岩溶蚀所消耗的  $\text{CO}_2$  通量(SCW: Chemical weathering process between carbonate & sulfur acid)为:

$$\text{SCW} = 0.5 \times 2 \times X_{\text{碳酸盐岩}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{河水}} \quad (20)$$

西江流域岩石风化所涉及到的  $\text{CO}_2$  量处于一个波动变化的过程。为此, 基于当前计算结果, 研究对西江流域岩石风化的  $\text{CO}_2$  变化过程的时空演变进行了探讨(图 9)。

图 9 中展示了西江流域各地在丰水期和枯水期岩石风化过程所涉及的  $\text{CO}_2$  变化量及其在主要风化过程中的占比情况。每个点对应的弧段(灰色)的长度代表了其在研究期内总的  $\text{CO}_2$  通量, 弧段的长度越长代表了其在研究期内的总  $\text{CO}_2$  通量越大, 每一个弧段下对应的 3 条曲线是该时期内主要发生的各端元风化过程的  $\text{CO}_2$  通量, 其宽度越宽说明该过程在研究期内涉及的  $\text{CO}_2$  通量越大。由图 9 可知, 西江流域  $\text{CO}_2$  总通量在研究期间处于波动的状态, XJ12 点是丰水期和枯水期总量最大的区域, 总体而言流量越大所涉及的各端元的  $\text{CO}_2$  通量越大, 但各端元  $\text{CO}_2$  通量并不是沿程发生递增或递减变化的。此外, 虽然已经明确研究期内西江流域主要发生的岩石风化过程是碳酸风化碳酸盐岩(CCW), 其次是硫酸溶蚀碳酸盐岩(SCW), 最后是碳酸风化硅酸盐岩(CSW)。但各点在研究期间的不同化学风化过程所涉及的  $\text{CO}_2$  通量级别差别较大并且具有明显的波动特征, CCW 在丰水期和枯水期所消耗的  $\text{CO}_2$

表 2 西江干支流的化学风化和  $\text{CO}_2$  消耗速率

Table 2 Chemical weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates in the main tributaries of the Xijiang River

河流	级别	年平均流量 ( $10^8 \text{ m}^3/\text{yr}$ )	面积 ( $\text{km}^2$ )	碳酸风化的硅酸盐岩		碳酸和硫酸风化的碳酸盐岩		碳酸风化的碳酸盐岩	
				$10^5 \text{ t/yr}$	$\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{yr})$	$10^5 \text{ t/yr}$	$\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{yr})$	$10^5 \text{ t/yr}$	$\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{yr})$
西江	干	2 240.0	329 700	25.0	8.0	297	90	223	70
红河水	干	696.0	137 769	6.0	5.0	129	93	100	73
黔江	干	1 350.0	198 005	14.0	7.0	208	104	161	81
桂江	1	175.0	19 288	1.0	7.0	18	94	14	73
贺江	1	64.4	9 050	0.5	6.0	8	91	6	70
郁江	1	479.0	90 656	6.0	6.0	86	95	67	73
左江	2	174.0	31 595	1.9	6.0	27	86	21	65
黑水河	3	25.9	66 660	0.2	0.3	5	8	4	6

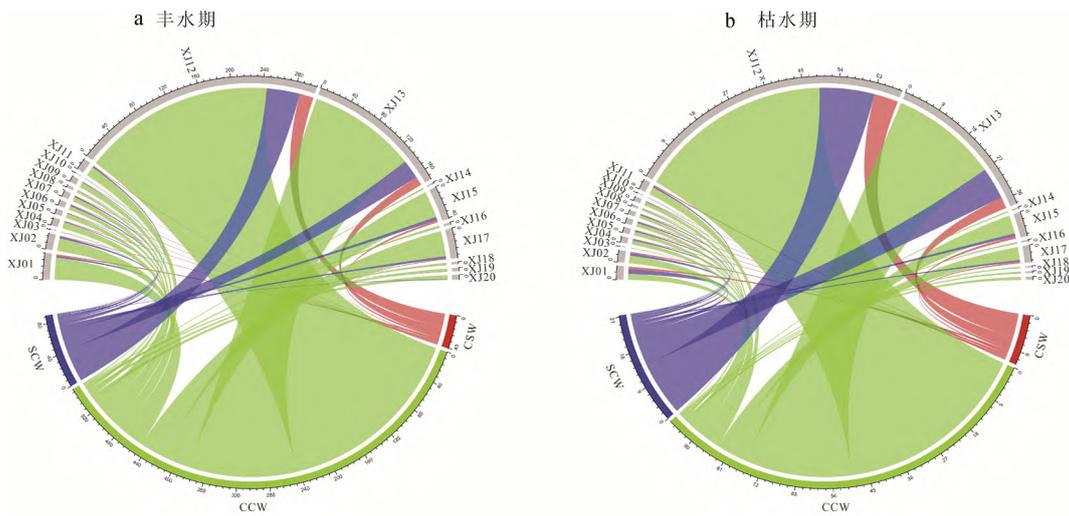


图 9 西江流域岩石风化 CO<sub>2</sub>(10<sup>6</sup> mol/km<sup>2</sup>/yr)时空演变分布图  
 Fig. 9 Spatial-temporal evolution of weathered CO<sub>2</sub> (10<sup>6</sup> mol/km<sup>2</sup>/yr) in rocks in the Xijiang River Basin

通量分别为  $(0.78\sim 244.25) \times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr 和  $(0.10\sim 49.16) \times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr, SCW 的分别为  $(0.25\sim 42.16) \times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr 和  $(0.01\sim 13.90) \times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr, CSW 的分别为  $(0.052\sim 17.83) \times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr 和  $(0.02\sim 6.07) \times 10^6$  mol/km<sup>2</sup>/yr。对于 CCW, 可以发现其在各点的弧段占据较大的比例, 丰水期的 CCW 总比例高于枯水期, 该现象反应了西江流域各点的 CCW 在丰水期与枯水期内碳酸盐岩风化控制因素可能存在略微的差别。类似的, SCW 与 CSW 的总比例有着较小的提高, 其中 SCW 在 XJ12 和 XJ13 两点的比例在不同的研究期内有着较大的波动。为此通过 t 检验, 在 5% 显著性水平下基于丰水期与枯水期的 SCW、CCW 和 CSW 值进行独立样本 t 检验, 显著性分别为 0.038、0.018 和 0.062, 仅仅 CSW 的方差齐次; T 统计量的相伴概率分别为 0.189、0.105 和 0.206, 均大于 0.05, 说明 SCW、CCW 和 CSW 在丰水期和枯水期无显著性差异, 其中 CSW 差异性最小, 可以认为研究期内硅酸盐岩风化是一种相对稳定的过程, 其变化主要是受到径流的控制。而在配对 t 检验中, 丰水期和枯水期相关性的显著性均为 0.00, 相关性分别为 0.990、0.995 和 0.998, 说明线性相关性强, 而配对样本检验的 Sig 分别为 0.052、0.043 和 0.056, CCW 的配对检验说明丰水期与枯水期的数据有着显著性差异, 从而说明丰水期与枯水期发生的岩石风化过程中所涉及的 CO<sub>2</sub> 变化并不是两个独立过程, 其从本质上有着必然的联系, 是某些控制因素的改变致使岩石风化发生了改变。因此, 对于西江流域的岩石风化所涉及的 CO<sub>2</sub> 变化而言, 是由于 CCW 的减少, 才导致 SCW 和 CSW 的占比提高, 并不是由于 SCW 和 CSW 的增加, 导致 CCW 的占比减少, 体现出碳酸风化碳酸盐岩的主体性。

此次研究中, 丰水期的碳酸风化碳酸盐岩的风化能力比枯水期的强, 然而在近地表条件下, 较低的水温能促进碳酸盐岩的风化, 特别是白云岩的风化, 因此造成西江流域这种情况的发生表明某种因素限制了碳酸盐岩的风化特别是白云岩的风化。对于西江流域, 其属于农业发达区域, 枯水期的人类活动影响要弱于丰水期, 可知枯水期的硫酸物质输入量要低于丰水期, SCW 在丰水期和枯水期是一个稳定的过程, 其变化主要受到径流的控制, 其它因素对其的影响较小, 可忽略不计, 然而丰水期与枯水期的硫酸根离子浓度相差不大, 这表明硫酸根离子的物质来源稳定。在硫酸风化过程中, 会与优先风化的白云岩发生反应, 其中枯水期白云岩的风化要强于石灰岩和硅酸盐岩, 这也导致了白云岩在枯水期的阳离子输入比例相对丰水期的要高(图 8), 造成了白云岩发生碳酸风化的能力相对降低, 碳酸风化石灰岩的过程相对白云岩来说要慢, 致使碳酸盐岩受碳酸风化的 CO<sub>2</sub> 量降低。最终可认为西江流域各个岩石风化的差异主要是硫酸与白云岩之间的作用差异造成的。丰水期期间, 较高的水温抑制了白云岩和石灰岩的风化, 硫酸的作用虽然能加速白云岩和石灰岩的风化溶蚀过程, 但西江流域的岩石风化过程主要受到碳酸的控制。枯水期期间, 较低的水温促进白云岩和石灰岩的风化, 致使相对丰水期多的白云岩与硫酸发生风化, 导致白云岩发生碳酸风化的过程相对较少, 致使枯水期 CCW 的比例下降。

#### 4 结论

(1) 西江流域河水中多数样品的溶解态 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 占总离子的 80% 以上, 主要与喀斯特地区碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)的化学风化以

及西江流域系统中水岩反应程度有关。硫化物的氧化和大气酸沉降形成的硫酸对岩石矿物的化学风化是导致水体硫酸盐离子富集的主要因素。

(2)西江流域河水的  $\text{NO}_3^-$  作为人为活动输入来源的主要指标具有较高的空间变异系数,与  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的相关性较差,说明  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{NO}_3^-$  来源存在差异。而根据铈与镧同位素比值可以判断出河水的主要物质来源为碳酸盐岩和硅酸盐岩,人为活动输入影响较小。

(3)通过化学计量平衡和化学通量估算,西江流域的化学风化主要有碳酸风化碳酸盐岩、硫酸风化碳酸盐岩及碳酸风化硅酸盐岩这三个过程,其中西江流域的化学风化主要受到碳酸的影响,人类活动对流域风化的影响较小。基于 Galy 模型可知西江流域的风化主体是碳酸盐岩,其中石灰岩在丰水期和枯水期对于河水阳离子的输入比例分别为 0.79 和 0.78,白云岩的分别为 0.17 和 0.18,硅酸盐岩的均为 0.04。这是由于西江在丰水期和枯水期的流域风化过程并不是独立的,其本质上存在着必然的联系,主要是由于白云岩在丰水期和枯水期受到硫酸风化作用的差异,导致三个主要风化过程所涉及  $\text{CO}_2$  通量过程的差异。CCW 在丰水期和枯水期所消耗的  $\text{CO}_2$  通量分别为  $(0.78\sim 244.25) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$  和  $(0.10\sim 49.16) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$ , SCW 的分别为  $(0.25\sim 42.16) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$  和  $(0.01\sim 13.90) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$ , CSW 的分别为  $(0.05\sim 17.83) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$  和  $(0.02\sim 6.07) \times 10^6 \text{ mol/km}^2/\text{yr}$ 。

### Acknowledgements:

This study was supported by Key Research and Development Program of Guangxi (No. 2021AB28002), National Natural Science Foundation of China (No. 42177075), China Geological Survey (No. DD20190452), and Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (No. 2020004).

### 参考文献:

- 曹建华, 蒋忠诚, 袁道先, 夏日元, 章程. 2017. 岩溶动力系统与全球变化研究进展[J]. 中国地质, 44(5): 874-900.
- 郭芳, 王文科, 姜光辉, 马振杰. 2014. 岩溶地下水污染物运移特征及自净能力——以广西里湖地下河为例[J]. 水科学进展, 25(3): 414-419.
- 韩贵琳, 刘丛强. 2005. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. 地球科学进展, 20(4): 394-406.
- 洪涛, 谢运球, 喻崎雯, 赵一, 赵光帅, 杨丽超. 2016. 乌蒙山重点地区地下水水化学特征及成因分析[J]. 地球与环境, 44(1): 11-18.
- 蒋忠诚, 夏日元, 时坚, 裴建国, 何师意, 梁彬. 2006. 西南岩溶地下水资源开发利用效应与潜力分析[J]. 地球学报, 27(5):

495-502.

- 蒋忠诚, 袁道先, 曹建华, 覃小群, 何师意, 章程. 2012. 中国岩溶碳汇潜力研究[J]. 地球学报, 33(2): 129-134.
- 郎贇超, 刘丛强, 韩贵琳, 赵志琦, 李思亮. 2005. 贵阳市区地表/地下水化学与铈同位素研究[J]. 第四纪研究, 25(5): 655-662.
- 李晶莹, 张经. 2002. 流域盆地的风化作用与全球气候变化[J]. 地球科学进展, 17(3): 411-419.
- 李晶莹, 张经. 2003. 黄河流域化学风化作用与大气  $\text{CO}_2$  的消耗[J]. 海洋地质与第四纪地质, 23(2): 43-49.
- 刘再华. 2012. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J]. 科学通报, 57(Z1): 95-102.
- 宋贤威, 高扬, 温学发, 郭大立, 于贵瑞, 何念鹏, 张进忠. 2016. 中国喀斯特关键带岩石风化碳汇评估及其生态服务功能[J]. 地理学报, 71(11): 1926-1938.
- 覃小群, 蒋忠诚, 张连凯, 黄奇波, 刘朋雨. 2015. 珠江流域碳酸盐岩与硅酸盐岩风化对大气  $\text{CO}_2$  汇的效应[J]. 地质通报, 34(9): 1749-1757.
- 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 2009. 温度及  $\text{CO}_2$  对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. 中国岩溶, 28(1): 7-10, 41.
- 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 谢世友, 陈雪彬, 刘子琦. 2013. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 58(18): 1755-1763.
- 袁道先, 薛禹群, 傅家谟, 郑度, 汪集畅, 林学钰, 陈梦熊. 2007. 我西南岩溶地区地下河面临变成“下水道”威胁加强保护和污染治理需从国家层面尽快做出决策[J]. 科学新闻, 14: 7-9.
- 张连凯, 覃小群, 刘朋雨, 黄奇波. 2016. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气  $\text{CO}_2$  消耗[J]. 地质学报, 90(8): 1933-1944.
- 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军. 2017. 人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响[J]. 环境科学, 38(10): 4108-4119.

### References:

- BERNER E K, BERNER R A. 1987. The global water cycle: geochemistry and environment[M]. New Jersey: Prentice-Hall.
- BLACKMER A M, GREEN C J. 1995. Nitrogen turnover by sequential immobilization and mineralization during residue decomposition in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 59(4): 1052-1058.
- BRASS G W. 1976. The variation of the marine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40(7): 721-730.
- CAO Jian-hua, JIANG Zhong-cheng, YUAN Dao-xian, XIA Ri-yuan, ZHANG Cheng. 2017. The progress in the study of the karst dynamic system and global changes in the past 30 years[J]. Geology in China, 44(5): 874-900(in Chinese with English abstract).
- GAILLARDET J, DUPRÉ B, LOUVAT P, ALLÈGRE C J. 1999. Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 159(1): 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.
- GUO Fang, WANG Wen-ke, JIANG Guang-hui, MA Zhen-jie. 2014. Contaminant transport behavior in a karst subterranean river and its capacity of self-purification: A case study of Lihu, Guangxi[J]. Advances in Water Science, 25(3): 414-419(in

Chinese with English abstract).

- HAN Gui-lin, LIU Cong-qiang. 2005. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou province, China: Constraints on crustal weathering in karst terrain[J]. *Advances in Earth Sciences*, 20(4): 394-406(in Chinese with English abstract).
- HONG Tao, XIE Yun-qiu, YU Qi-wen, ZHAO Yi, ZHAO Guang-shuai, YANG Li-chao. 2016. Hydrochemical characteristics study and genetic analysis of groundwater in a key region of the Wumeng Mountain, Southwestern China[J]. *Earth and Environment*, 44(1): 11-18(in Chinese with English abstract).
- HUANG Ye-tang, ZHANG Hong-bin, ZHU Yong-xuan, PIAO He-chun, JIANG Hong-bo, LIN De-ping. 1994. Sulfur isotopes of atmosphere precipitation in China[J]. *Progress in Natural Science*, 4: 741-745.
- JIANG Zhong-cheng, XIA Ri-yuan, SHI Jian, PEI Jian-guo, HE Shi-yi, LIANG Bin. 2006. The application effects and exploitation capacity of Karst underground water resources in Southwest China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 27(5): 495-502(in Chinese with English abstract).
- JIANG Zhong-Cheng, YUAN Dao-xian, CAO Jian-hua, QIN Xiao-qun, HE Shi-yi, ZHANG Cheng. 2012. A study of carbon sink capacity of karst processes in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(2): 129-134(in Chinese with English abstract).
- LANG Yun-chao, LIU Cong-qiang, HAN Gui-lin, ZHAO Zhi-qi, LI Si-liang. 2005. Characterization of water-rock interaction and pollution of karstic hydrological system: A study on water chemistry and Sr isotope of surface/ground water of the Guiyang area[J]. *Quaternary Sciences*, 25(5): 655-662(in Chinese with English abstract).
- LERMAN A, MACKENZIE F T. 2006. CO<sub>2</sub> air—sea exchange due to calcium carbonate and organic matter storage, and its implications for the global carbon cycle[J]. *Aquatic Geochemistry*, 12(4): 389-390.
- LI Cai, LI Si-liang, YUE Fu-jun, LIU Jing, ZHONG Jun, YAN Zhi-feng, ZHANG Ruo-chun, WANG Zhong-Jun, XU Sen. 2019. Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model[J]. *Science of the Total Environment*, 646: 801-810.
- LI Jing-ying, ZHANG Jing. 2002. Weathering of watershed basins and global climatic change[J]. *Advance in Earth Sciences*, 17(3): 411-419(in Chinese with English abstract).
- LI Jing-ying, ZHANG Jing. 2003. Chemical weathering processes and atmospheric CO<sub>2</sub> consumption in the Yellow River drainage basin[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 23(2): 43-49(in Chinese with English abstract).
- LIU Jing, LI Si-liang, ZHONG Jun, ZHU Xue-tao, GUO Qing-jun, LANG Yun-chao, HAN Xiao-kun. 2017. Sulfate sources constrained by sulfur and oxygen isotopic compositions in the upper reaches of the Xijiang River, China[J]. *Acta Geochimica*, 36(4): 611-618.
- LIU Zai-hua. 2012. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks[J]. *Chinese Science Bulletin*, 57(Z1): 95-102(in Chinese with English abstract).
- MOON S, HUH Y, QIN J H. 2007. Chemical weathering in the Hong (Red) River basin: Rates of silicate weathering and their controlling factors[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(6): 1411-1430.
- PALMER M R, EDMOND J M. 1989. The strontium isotope budget the modern ocean[J]. *Earth and Planet Science Letters*, 92(1): 11-26.
- PALMER M R, EDMOND J M. 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 2099-2111.
- QIN Xiao-qun, JIANG Zhong-cheng, ZHANG Lian-kai, HUANG Qi-bo, LIU Peng-yu. 2015. The difference of the weathering rate between carbonate rocks and silicate rocks and its effects on the atmospheric CO<sub>2</sub> consumption in the Pearl River Basin[J]. *Geological Bulletin of China*, 34(9): 1749-1757(in Chinese with English abstract).
- SALINAS-GARCIA J R, HONS F M, MATOCHA J E, ZUBERER D. 1997. Soil carbon and nitrogen dynamics as affected by long-term tillage[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 25(2): 182-188.
- SONG Xian-wei, GAO Yang, WEN Xue-fa, GUO Da-li, YU Gui-rui, HE Nian-peng, ZHANG Jin-zhong. 2016. Rock-weathering-related carbon sinks and associated ecosystem service functions in the karst critical zone in China[J]. *Acta Geographica Sinica*, 71(11): 1926-1938(in Chinese with English abstract).
- SUCHET P A, PROBST J L. 1995. A global model for present-day atmospheric/soil CO<sub>2</sub> consumption by chemical erosion of continental rocks(GEM-CO<sub>2</sub>)[J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 47(1-2): 273-280.
- YAN Zhi-wei, LIU Hui-li, ZHANG Zhi-wei. 2009. Influences of temperature and PCO<sub>2</sub> on the solubility of calcite and dolomite[J]. *Carsologica Sinica*, 28(1): 7-10, 41(in Chinese with English abstract).
- YANG Ping-heng, YUAN Dao-xian, YE Xu-chun, XIE Shi-you, CHEN Xue-bin, LIU Zi-qi. 2013. Sources and migration path of chemical compositions in a Karst groundwater system during rainfall events[J]. *Chinese Science Bulletin*, 58(18): 1755-1763(in Chinese).
- YIDANA S M, ASCE M. 2010. Groundwater classification using multivariate statistical methods: Birimian Basin, Ghana[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 136(12): 1379-1388.
- YUAN Dao-xian, XUE Yu-qun, FU Jia-mo, ZHENG Du, WANG Ji-chang, LIN Xue-yu, CHEN Meng-xiong. 2007. Suggestion for preventing underground river to sewer in the Karst area of southwest China[J]. *Sciences News Bi-Weekly*, 14: 7-9(in Chinese).
- ZHANG Lian-kai, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, HUANG Qi-bo. 2016. Chemical denudation rate and atmospheric CO<sub>2</sub> consumption by H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Yangtze River catchment[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(8): 1933-1944(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Y, YU S, HE S Y, SUN P A, WU F, LIU Z Y, ZHU H Y, LI X, ZENG P. 2021. New estimate of chemical weathering rate in Xijiang River Basin based on multi-model[J]. *Scientific Reports*, 11: 5728.
- ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, LIU Fan, MIAO Ying, JIANG Yong-jun. 2017. Impact of human activities on water-rock interactions in surface water of Lijiang River[J]. *Environmental Science*, 38(10): 4108-4119(in Chinese with English abstract).