

天山南坡科其喀尔冰川流域水化学侵蚀及大气 CO₂ 沉降量分析

王建^{1,2}, 许君利², 张世强^{1,2}, 刘时银², 韩海东^{1,2}

(1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所生态水文与流域科学重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要 2004-06-21 ~ 2004-09-10 对天山南坡科其喀尔冰川作用区河水、大气降水及冰川进行水化学采样和分析实验, 计算了地壳源物质的化学侵蚀率和大气 CO₂ 沉降量. 分析结果表明, 大气降水中溶质补给率平均为 60.7 kg · (km² · d)⁻¹, 占流域总溶质通量 791.2 kg · (km² · d)⁻¹ 的 7.7%. 冰川冰中溶质因冰溶解作用补给河水中溶质的补给率平均为 60.2 kg · (km² · d)⁻¹, 占 7.6%. 地壳源水化学侵蚀率为 558.0 kg · (km² · d)⁻¹, 占 70.5%, 是河水中可溶性离子的主要来源. 其中, 流出 SO₄²⁻ 总通量为 171.1 kg · (km² · d)⁻¹, 主要来源于地壳水化学侵蚀补给, 占 90.6%, 其次是大气降水补给, 占 5.6%; 流出 HCO₃⁻ 总通量为 308.9 kg · (km² · d)⁻¹, 其中硫化物氧化作用导致碳酸盐水解补给的 HCO₃⁻ 为 84.2 kg · (km² · d)⁻¹, 在吸收大气 CO₂ 引起的碳酸化作用过程中, 源于大气 CO₂ 的 HCO₃⁻ 与源于碳酸盐的 HCO₃⁻ 相等, 均为 112.3 kg · (km² · d)⁻¹, 相当于暂时性吸收大气 CO₂ 通量为 81.0 kg · (km² · d)⁻¹, 占流域总溶质通量的 14.2%. 利用碳酸盐水解法计算的地壳溶质侵蚀通量为 641.1 kg · (km² · d)⁻¹, 比前者利用物质平衡原理计算过程中考虑与不考虑大气 CO₂ 沉降的结果分别相差 14.9% 和 4.4%. 本研究对于评估我国西部资料匮乏的冰川区的水化学侵蚀和冰川区对碳循环的贡献具有重要的示范意义.

关键词 溶质通量; 化学侵蚀率; CO₂ 沉降; 离子; 科其喀尔冰川

中图分类号: X143; X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-0903-08

Chemical Denudation Rates and Carbon Dioxide Sink in Koxkar Glacierised Region at the South Slope of Mt. Tianshan, China

WANG Jian^{1,2}, XU Jun-li², ZHANG Shi-qiang^{1,2}, LIU Shi-yin², HAN Hai-dong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ecohydrology and Integrated River Basin Science, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Cryosphere Science, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract Chemical denudation rates and carbon dioxide sink were from water samples from ice-melt water, precipitation and river water were collected daily from June 21st to September 10th in 2004 in the Koxkar glacier region, south slope of Mt. Tianshan, China. The law of conservation of mass was applied for calculating chemical denudation fluxes and transient carbon dioxide sink. It is found that: ① There were average of 60.7 kg · (km² · d)⁻¹ and 60.2 kg · (km² · d)⁻¹ solutes supplied by precipitation and ice melt-water respectively which accounted for about 7.7% and 7.6% of the total solutes of bulk river water [791.2 kg · (km² · d)⁻¹]. Consequently, the rate of chemical denudation derived from the crustal flux was 558.0 kg · (km² · d)⁻¹, accounting for 70.5%. ② Carbonation weathering was 308.9 kg · (km² · d)⁻¹, and heavier than that of the other chemical denudations. The crustal concentration of bicarbonates (HCO₃⁻) is attributed chiefly to the carbonation of carbonates (limestone and dolomite) and aluminosilicates/silicates. A further important source of bicarbonates and sulphates is pyrite oxidation coupled with limestone/dolomite dissolution. The transient carbon dioxide sink can be estimated by ion balance law, which is 81.0 kg · (km² · d)⁻¹, accounting for 14.2%. ③ The chemical denudation rates was 641.1 kg · (km² · d)⁻¹ with relationship of specific conductivity to concentrations of dissolved carbonate in water, which is only 4.4% less than that obtained from mass balance method without regard to carbon dioxide sink. The study also implied important to evaluate chemical denudation fluxes of poor data in western mountain area, China. However, because of without chemical analysis and ion partitioning, the transient CO₂ drawdown cannot be established.

Key words solute fluxes; chemical denudation rates; carbon dioxide sink; ion; Koxkar glacier

收稿日期 2009-05-27; 修订日期 2009-09-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB411502); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX-YW-301, KZCX3-SW-345); 国家自然科学基金项目(40601020, 40671041); 科技部科技基础性工作专项项目(2006FY110200)

作者简介: 王建(1979~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为雪冰化学与环境, E-mail: wjshuigong@lzb.ac.cn

IPCC 第 3 次评估报告指出,1861~2000 年全球年平均气温上升了 0.4~0.8℃,20 世纪 90 年代是 20 世纪最暖的 10 a^[1]。在此背景下,我国近 100 年来年平均气温明显增加,达到 0.5~0.8℃,比同期全球增温平均值略高,尤其是我国西北地区^[2],如塔里木河流域内平原地区,从 20 世纪 60 年代到 90 年代升高了 0.6℃,平均每 10 a 上升 0.2℃,同期,山区气温变化整体上呈波动上升趋势^[3]。

气候变暖已经对山地冰川和河川径流产生了显著地影响。近 50 年来,中国西部 82.2% 的冰川处于退缩状态,冰川面积减少了 4.5%^[4]。如塔里木河流域在年均冰川面积减少 36.1 km² 时,冰川径流以 1.27 × 10⁸ m³ 年均速度减少^[5];天山南坡台兰河流域 1957~2000 年间冰川融水占台兰站控制流量比率达 65.3%,期间,温室气体作用导致气候变暖,从而引起径流量增加约 1.24 × 10⁸ m³,占台兰河年径流量 15%^[6]。由于溶质通量主要依靠流域内循环的水量,因此,径流量的增减直接效果是引起地壳源的溶质通量(化学侵蚀率)变化,所以,气候变暖使水化学侵蚀率和 CO₂ 沉降发生变化,从而影响碳循环^[7]。目前,由于冰川区通常难以到达,所以对我国高山冰川区的化学侵蚀率和碳循环的研究还基本没有。

研究通过对 2004-06-21~2004-09-10 天山南坡科其喀尔冰川作用区溶质通量和化学侵蚀率的计算,结合水化学反应原理分析了流域大气 CO₂ 沉降量,这对于评估流域气候变化对山地冰川区化学侵蚀过程和碳循环的影响提供了可靠的参考依据。

1 研究区概况

科其喀尔冰川(又名:科其喀尔巴西冰川、科契卡尔巴西冰川,冰川编目编号:5Y674A5,41°48.77'N 80°10.20'E;图 1)位于新疆温宿县城北,天山托木尔峰南坡。冰川的海拔上限(科其喀尔峰)达到 6342 m,下限 3020 m,冰川作用正差超过 3000 m,物质平衡线海拔约 4650 m 处^[8]。冰川总长 25.1 km,面积 82.89 km²(其中消融区面积约 30.6 km²,长度 19.0 km),占流域控制面积 118.12 km² 的 70.2%;冰储量 15.79 km³。

研究区的降水主要依靠来自大西洋和北冰洋的气流补给^[9],年降水量约 630 mm,主要集中在 5~9 月,占 81% 左右,冷季降水量较少。受区域地形的影响,降水主要以冰雹、霰和米雪等固态降水为主。流域内没有明显的四季之分,冬半年在北大西洋环流

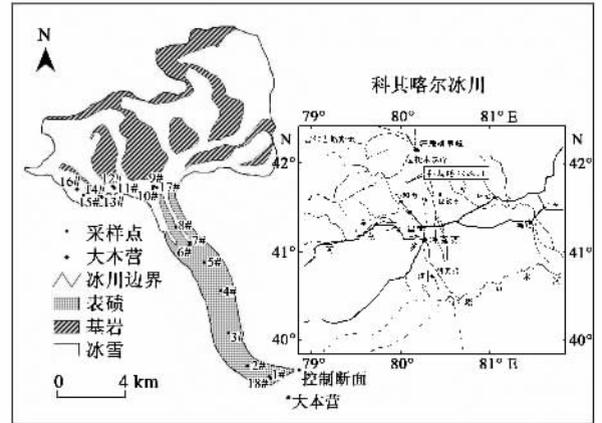


图 1 科其喀尔冰川作用采样点

Fig.1 Sketch map of sampling sites in Koxkar glacier region

和北冰洋环流控制下,寒冷干燥,夏季受区域气候的影响,气候温凉湿润,年平均气温为 0.4℃,仅有 6 个月平均气温在 0℃ 以上。

2003~2006 年间冰川末端水文断面径流监测结果表明,科其喀尔冰川流域年均径流量约为 1.2 × 10⁸ m³,主要集中在暖季(5~10 月),约占全年的 94.5%。2004-06-21~2004-09-10 采样期间,冰川融水、地下水和大气降水是河流主要补给源,分别占径流总量的 77.63%、14.93% 和 7.44%^[10]。

对于科其喀尔冰川流域整个区域地质状况而言,岩层从先寒武纪到第四系均有出露,其特征是以古生代时期海相的陆源碎屑岩和碳酸岩为主,岩浆活动较弱^[11]。从空间分布看,酸性的黑云母花岗片麻岩、眼球状花岗片麻岩在科其喀尔冰川 3900 m 以上区域出露显著;3900~3400 m 主要以副变质岩中的大理岩、页岩、含透闪石和黑云母为主的岩石暴露在冰川两侧山脊上;海相沉积的页岩由古生代的泥-沙岩沉积物组成,存在于山谷内的冰川两侧 3600~3700 m 区域;3300~3400 m 区域有煤层出现,其为碳酸化作用和硫酸物的氧化反应提供了重要物质来源;其它区域主要是以老第三系泥岩、粉沙岩、沙砾岩及冰川末端侧脊垄和冰面上第四系冰碛物、砾石和粘土组成。冰面上表碛物广泛发育,约占消融区总面积的 83%,是可溶性离子和悬浮物质的主要补给源。

2 样品采集与分析

2004-06-21~2004-09-10 期间,河水采样点位于距冰川出口下游 200 m 处。选择这个采样点是因为难以接近入口,也避免了在不同补给源水彻底混合

之前采样. 冰川融水呈灰白色, 降水期间由于对侧脊第三系红土剥蚀作用, 径流呈现红褐色. 对径流有贡献主要是冰川融水, 其次是地下水和大气降水, 如果不彻底混合, 这可能影响样品的代表性.

对科其喀尔冰川作用区河水进行采样, 每天 14:00 采集 1 个, 共 82 个. 在科其喀尔冰川末端 200 m 处大本营气象观测场(观测项目有气温、降水、风速、风向、辐射)设立大气降水采样点(41°42′02.4″N, 80°10′14.2″E, 2996 m), 降水过程开始后立即将事先用超纯水洗净的镀瓷器皿放置于高约 0.8 m 的支柱上收集, 降水过程结束后, 立即用降水将样品瓶冲洗 3 遍后装样(如果为降雪, 则待其在室温下自然融化后重复上述步骤), 共收集 20 个降水样品. 另外, 沿冰川发育主流线方向, 对消融区冰川冰进行了行采样, 共收集 21 个样品. 所有水样采集后, 立即存放于冰箱中制冷. 样品从野外运回后即放入 -15℃ 低温室保存, 在分析前 2 d 将样品取出, 室温下自然融化后进行 pH 值和电导率(EC)测定, 阳离子(Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺)采用 Dinex-600 离子色谱仪测定, 阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻)采用 Dinex-300 离子色谱仪测定. 阳离子的测定误差一般低于 0.1%, 阴离子低于 0.3%. NH₄⁺ 在研究区各水体中浓度较小, 多数样品低于仪器测量下限, 尤其是冰川融水, 所以离子分析和计算过程中, 忽略了 NH₄⁺ 的浓度.

作为离子浓度测试的主要要素, 研究区各水体中测定的所有阳离子与阴离子的电荷不平衡, 河水、降水、冰融水中 $\sum(\text{阳离子})/\sum(\text{阴离子})$ 的比值分别是 1.90、2.32 和 2.78, 说明至少存在一个阴离子没有测定. 鉴于研究区的土壤主要是呈弱碱性, 且附近有露天煤矿的出现, 缺失离子很可能是 CO₃²⁻/HCO₃⁻. 在离子浓度测定过程中, 离子色谱也反映了大量 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 的存在, 但由于试验过程中使用超纯水存在一定的 CO₃²⁻/HCO₃⁻, 所以没有直接进行测定. 研究通过所有阳离子和阴离子的电荷平衡来确定 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 离子浓度^[12,13]. 水在产、汇流过程中, 与之接触的大气中 CO₂ 处于饱和状态^[14], 所以本研究假设降水中 CO₃²⁻ 不存在, 电荷平衡方程为:

$$\text{HCO}_3^- \text{ 电荷} = \sum(\text{阳离子电荷}) - \sum(\text{阴离子电荷})$$

3 结果与分析

3.1 气象和水文

观测期间(2004-06-21 ~ 2004-09-10)日平均气温为 10.1℃, 最高气温发生在 7 月 16 日, 为 19.9℃, 最低气温出现在 9 月 4 日, 为 2.0℃. 在 7 月 16 以后, 气温成明显下降趋势(图 2). 期间降水主要是雨水或雨夹雪, 总降水量为 295.7 mm, 最大日降水发生在 6 月 26 日, 为 52.6 mm.

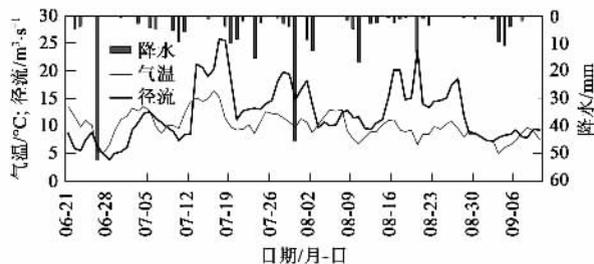


图 2 2004 年科其喀尔冰川流域日平均径流量、日均温和降水量时间序列

Fig. 2 Plot of mean daily discharges with mean daily air temperature and precipitation totals recorded in Koxkar region from June 21st to September 10th in 2004

观测期间, 科其喀尔冰川作用区通过控制断面日平均径流量在 4.0 ~ 25.8 m³ · s⁻¹ 之间(图 2). 7 月 12 日前流域径流的主要依靠冰川融水和地下水补给, 大气降水补给仅占 5.3%, 7 月 13 日 ~ 8 月 27 日的径流量较高, 日平均最大径流量发生在 7 月 17 日, 为 25.8 m³ · s⁻¹, 主要是由气温升高引起冰川消融加剧导致, 期间冰川融水补给占河水径流总量的 79.8%, 因此, 降水过程引起区域气温降低, 导致冰川消融减弱, 径流量减少, 如 6 月 28 日、7 月 20 日和 7 月 30 日, 其日平均径流量分别为 4.0、11.1 和 14.8 m³ · s⁻¹, 这与非冰川流域径流因降水发生而增加有明显区别^[13]. 科其喀尔冰川作用区面积较大, 达 118.12 km², 产、汇流需要一定的时间, 所以径流量减小滞后于降水发生时. 8 月 28 日后, 由于气温下降到 9.7℃ 以下, 流域径流量较小, 平均仅为 8.6 m³ · s⁻¹.

观测期间, 科其喀尔冰川作用区总的径流量为 8.70 × 10⁷ m³, 径流深为 740 mm, 日平均径流为 12.3 m³ · s⁻¹. 7 月平均径流量最大, 较观测期间日平均值高 17%, 8 月径流量次之, 较平均值高出 9%.

3.2 科其喀尔冰川作用区水化学

河水的电导率范围在 87.4 ~ 265.0 μS · cm⁻¹ 之间, 平均为 138.9 μS · cm⁻¹ (如图 3), 高于 2003 年消融季节实测的 95.13 μS · cm⁻¹^[15], 也高于乌

鲁木齐河源($118.57 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[16]和慕士塔格卡尔塔马冰川作用区径流($85.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[17]的电导率. 2个峰值分别出现在7月12日和9月5日,为 $204.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $265.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 研究区发生降水,尤其是当降水时间较长时,引起区域气温降低,冰川融水补给径流量也随之减少,对径流中电导率而言,有2个方面的影响:①科其喀尔冰川作用区冰川冰融水的电导率在 $21.9 \sim 43.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间,算术平均为 $30.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,远低于径流中电导率 $138.9 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,冰融水补给径流量减少,导致稀释冰下、冰内及其它水体的能力降低,引起河水中

电导率偏大;②冰融水是径流的主要补给来源,采样期间,占总径流量的79.8%. 融水补给比例降低,导致径流量较小(图2),流域产、汇流时间增长,可能导致水-岩作用较为充分,间接引起河水中电导率增大.

河水中的pH在7.75~9.03之间波动,平均为8.53,整体呈弱碱性. 研究区冰川冰内 NO_3^- 浓度较小,部分样品低于仪器测量下限,因此,区域大气降水、冰川冰和河水中可溶性离子主要以 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主,阴离子遵循: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$;不同水体阳离子浓度顺序存在差异,冰川冰中为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,与河水和降水中 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 不一致,这主要是因为降水达到冰川表面,在成冰作用过程中与气溶胶中的可溶性物质发生交换,另外,大气粉尘的干、湿沉降也是影响二者离子浓度差异的重要因素. 同时,冰川冰样品采集于科其喀尔冰川消融区,可能是历史时期降水形成,其大气背景值也可能与2004年夏季存在差异,导致冰川冰中阳离子浓度区别于降水. 另外,流域径流虽然主要来源于冰川冰融水,但在产汇流过程中硫化物的氧化作用及碳酸盐的碳酸化作用引起融水中可溶性离子组成发生变化^[13],导致河水中各阳离子的浓度顺序区别于冰川冰.

3.3 水化学侵蚀溶质来源

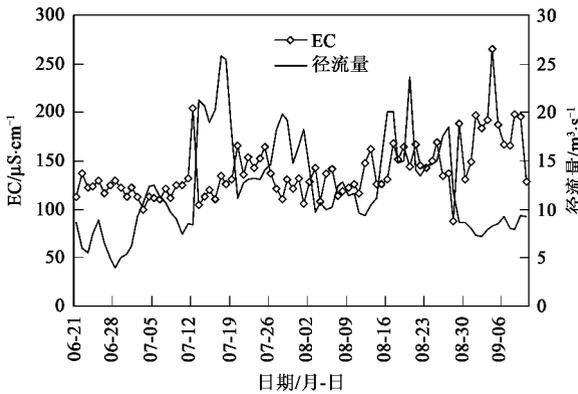


图3 2004年消融季节河水中电导率与日径流量变化趋势
Fig.3 Plot of specific conductivity and mean daily discharges in Koxkar glacier region during melt season in 2004

表1 科其喀尔冰川作用区不同水体水化学组成/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Differences among the ion concentrations of different water in Koxkar basin/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	N ¹⁾	Na ⁺			K ⁺			Mg ²⁺			Ca ²⁺		
		平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小
冰川冰	21	0.29	1.98	0.04	0.11	0.79	0.01	0.34	1.63	0.04	2.74	7.84	1.01
降水	20	1.18	5.67	0.15	0.5	6.94	0.03	0.17	0.53	0.02	4.15	11.92	0.63
河水	82	4.04	5.95	1.88	2.84	4.5	1.32	2.66	4.26	0.97	14.62	24.21	4.29

项目	N	Cl ⁻			NO ₃ ⁻			SO ₄ ²⁻			HCO ₃ ⁻		
		平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小
冰川冰	21	0.21	1.57	0.03	—	—	—	0.52	3.22	0.05	9.96	31.91	3.38
降水	20	2.35	9.56	0.32	1.06	2.64	0.02	3.24	14.32	0.66	8.32	32.34	0.29
河水	82	3.93	8.42	1.99	0.82	2.13	0	18.94	29.36	12	42.32	69.94	5.44

1) N为样品数

对科其喀尔冰川作用区河水中主要可溶性离子进行EOF分析^[18],结果如表2所示. 其中前4个特征向量的累积方差贡献为96.3%,这表明该EOF分析的结果是十分理想. 其中EOF1占主要离子总方差的35.15%,对河水中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 具有较大的载荷,其次是 HCO_3^- . 水化学侵蚀研究一般认为 Na^+ 和 Cl^- 来源与海洋上空气溶胶的输送有关^[19-21],但科其喀尔冰川作用区位于欧亚大陆腹

部,远离海洋,区域河水主要来源于冰川融水消融补给. 范育祥^[22]对西西天山南坡考察结果表明,区域肉红色的碱长花岗岩侵入灰白色的二长花岗岩中形成的变质岩发育广泛,因此,降水和融水在形成产汇流过程中钠长石和钾长石的水解很可能是河水中 Na^+ 和 K^+ 的主要来源[方程(1)~(2)].

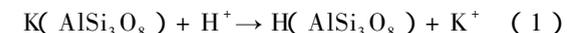


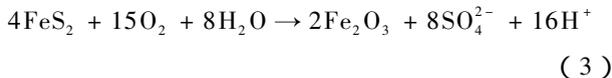
表 2 科其喀尔河源河水中主要离子的主成分分析

Table 2 Joint empirical orthogonal function analysis of the major ion concentrations of the river samples collected in Koxkar region

离子	EOF1	EOF2	EOF3	EOF4
Na ⁺	0.824	0.448	0.181	0.223
K ⁺	0.846	0.325	0.270	0.160
Mg ²⁺	0.823	0.379	0.270	0.207
Ca ²⁺	0.171	0.222	0.959	-0.005
Cl ⁻	0.369	0.807	0.204	0.323
NO ₃ ⁻	0.214	0.254	-0.003	0.942
SO ₄ ²⁻	0.339	0.895	0.133	0.151
HCO ₃ ⁻	0.642	0.042	0.761	0.054
解释方差	35.15	25.22	21.71	14.19

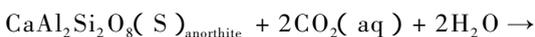
另外,地球化学认为 Mg 元素主要富集于火山变质岩的橄榄石和辉石中,此外,变质岩中碳酸盐(如大理石)及沉积岩中的碳酸盐(如白云岩、菱镁矿)中都含有 Mg 元素,科其喀尔冰川作用区橄榄石和辉石发育较少,但古生代时期海相的陆源碎屑岩和碳酸岩在冰川侧脊上部及表碛物中分布广泛,这不仅是河水中 Mg²⁺ 的主要来源,也是 Cl⁻ 和 Na⁺ 的重要来源.因此可以认为 EOF1 主要代表变质岩中长石和碳酸盐的水解作用补给河水中的溶质.

EOF2 占总方差的 25.22%,主要在 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 方面有较大的载荷,其次是 Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺,同时,Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 阴离子总电荷与 Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 阳离子总电荷比值为 0.94,表明它们水化学侵蚀反应是相互的.研究区黄铁矿石(FeS₂)出现及侧脊煤层的出露(S),为硫化物的氧化提供丰富的来源,如方程(3):



产生的 H⁺ 进一步引起长石类及沉积岩中矿物的水解,导致 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Cl⁻ 浓度增加.因此,EOF2 主要表征酸性物质硫化物的氧化有关的化学侵蚀补给.

EOF3 占总方差的 21.71%,主要对 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 具有较大载荷,表 1 表明二者相关系数高达 0.85,并且河水中 Ca²⁺ 正电荷总和与 HCO₃⁻ 负电荷总和和比值为 0.96,表明二者可能具有相同的离子来源,即钙盐的碳酸化作用所致,如方程(4)和(5)所示.



EOF4 占主要离子总方差的 14.19%,主要在 NO₃⁻ 方面具有较大载荷,而 NO₃⁻ 在科其喀尔河水主要离子中仅占 1.18%.源于大气气溶胶中的 NO₃⁻ 通过干湿沉降、气液界面交换及降水作用,到达地面补给到河水中.它是冰下细菌数目维持的主要控制因素之一,在大气中的含量主要受区域性人类活动的影响,如工业、交通,及牧业(牦牛、羊或马的粪便自然分解或为了取暖或做饭的燃烧)等^[23].

3.4 水化学侵蚀总量估算

科其喀尔冰川作用区河水的溶质通量主要包括大气降水中溶质补给、冰川冰中溶质因冰溶解作用补给、干湿沉降溶于冰面水体补给、气-液界面物质交换补给和冰川作用区水化学侵蚀补给.因此,流出的溶质通量(河水中的可溶性离子)减去大气降水中溶质补给、冰川冰中溶质因冰溶解作用补给、干湿沉降溶于冰面水体补给、气-液界面物质交换补给,即为水化学侵蚀量.但是由于干湿沉降量和气-液界面交换补给量比较小,因此,本研究计算过程中忽略了二者.根据离子平衡方程,具体计算的结果如图 4 所示.2004-06-21 ~ 2004-09-10 期间,科其喀尔冰川作用区地壳溶质侵蚀总通量为 670.3 kg · (km² · d)⁻¹ (总量为 6.43 × 10⁶ kg),其中 HCO₃⁻ 侵蚀量最大,为 308.9 kg · (km² · d)⁻¹ (2.96 × 10⁶ kg),其次是硫化物氧化(SO₄²⁻)和 Ca²⁺ 侵蚀,分别为 155.1 kg · (km² · d)⁻¹ (1.49 × 10⁶ kg) 和 105.4 kg · (km² · d)⁻¹ (1.01 × 10⁶ kg); Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 化学侵蚀量较小,分别为 29.1、22.8、21.6 和 24.6 kg · (km² · d)⁻¹,NO₃⁻ 侵蚀量最小仅为 3.0 kg · (km² · d)⁻¹ (2.84 × 10⁴ kg).大气降水中溶质补给为 60.7 kg · (km² · d)⁻¹ (5.72 × 10⁵ kg),占流域总溶质通量的 7.7%;冰川冰中溶质因冰溶解作用补给河水总量为 60.2 kg · (km² · d)⁻¹ (5.77 × 10⁵ kg),占 7.6%.因此,流域输出的溶质主要来源于水化学侵蚀,占

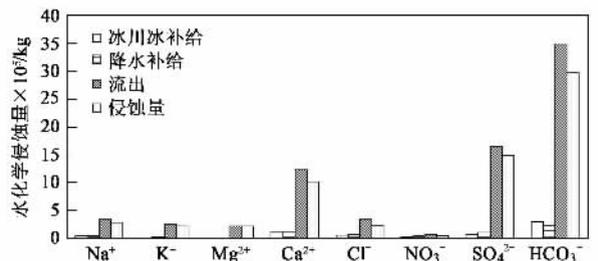


图 4 2004-06-21 ~ 2004-09-10 溶质补给及水化学侵蚀量

Fig. 4 Solute provenances and amounts of chemical denudation in Koxkar region

84.7%, 远高于海洋性冰川作用区水化学侵蚀能力^[24-26].

4 讨论

4.1 硫化物的侵蚀量

地壳中的硫酸盐(SO_4^{2-})通过河水中总的硫酸盐减去大气降水和冰川消融补给水体中的部分来获得,物质的量(摩尔)关系式:

$$\text{cru}\text{SO}_4^{2-} = \text{tot}\text{SO}_4^{2-} - \text{pre}\text{SO}_4^{2-} - \text{ice}\text{SO}_4^{2-}$$

科其喀尔冰川作用区 SO_4^{2-} 通量如图5所示,流出总通量为 $171.1 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ($1.64 \times 10^6 \text{ kg}$),主要来源于地壳水化学侵蚀补给,占90.6%,其次是大气降水补给,占5.6%,冰川冰内 SO_4^{2-} 补给量最小,平均为 $25.0 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ (消融区面积 30.6 km^2),仅占3.8%.一般河流,降水量增加促进地表水化学侵蚀,引起 SO_4^{2-} 通量增加,而科其喀尔冰川流域,由于夏季河流水量主要依靠冰川融水补给,降水过程中伴随气温降低,直接导致冰川消融减少,进而区域水化学侵蚀量降低,引起 SO_4^{2-} 通量下降,如7月20日和8月10日等,在一定程度上降低了流域水化学侵蚀率^[13,15].

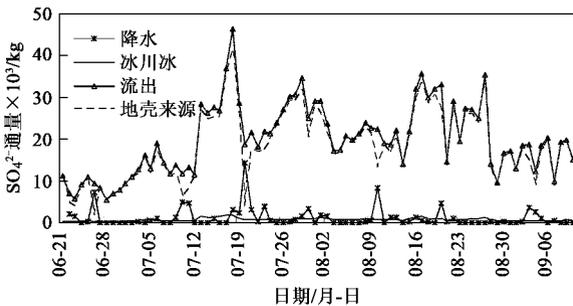


图5 2004-06-21 ~ 2004-09-10 SO_4^{2-} 流出及各来源通量

Fig.5 Daily flux of SO_4^{2-} in in Koxkar region from June 21st to September 10th in 2004

4.2 采样期间流域大气 CO_2 沉降量

科其喀尔冰川作用区由于古生代时期海相的陆源碎屑岩和碳酸岩分布广泛,岩浆活动较弱,且冰川消融区表碛物分布广泛.因此,研究区水化学侵蚀地壳来源的重碳酸盐(HCO_3^-)主要来源于流域碳酸盐或铝硅酸盐(硅酸盐)的碳酸化作用(石灰岩和白云岩),还有一个重要来源是硫化物氧化作用引起的石灰岩和白云岩的分解形成的 HCO_3^- .由于科其喀尔冰川地处欧亚大陆腹部,大气降水中的 $\text{pre}\text{SO}_4^{2-}$ 来

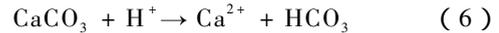
自于海洋源补给很少,人类活动对冰川流域影响较弱,因此,硫化物(黄铁矿)的氧化是 SO_4^{2-} 主要的来源,其产生的 H^+ 如方程(3),物质的量(摩尔)可以用下面关系式获得:

$$\text{pyr}\text{H}^+ = 2 \times \text{cru}\text{SO}_4^{2-}$$

产生的 H^+ 使易分解的钠长石和钾长石发生水解[如方程(1)~(2)],消耗的 H^+ 为:

$$*\text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+$$

剩余的 H^+ 进一步引起变质岩或沉积岩中方解石等碳酸盐矿物水解,产生 HCO_3^- ,具体水化学方程为:



因此, H^+ 作用产生的 $*\text{HCO}_3^-$ 物质的量(摩尔)为:

$$*\text{HCO}_3^- = \text{pyr}\text{H}^+ - *\text{H}^+$$

另外,冰川表面或内部水-岩-气界面发生物质交换,导致气态 CO_2 溶解于(液态)水中,产生 H^+ 也可以促进碳酸盐矿物发生分解,如方程(4).这种现象主要发生在喀斯特岩溶地区,但科其喀尔冰川作用区分布的变质岩中大理岩、页岩、含透闪石和黑云母发育广泛,同时冰川消融区表碛物大量分布,所以,吸收大气 CO_2 的碳酸化作用过程中,源于碳酸盐的 HCO_3^- 物质的量(摩尔)为:

$$\text{car}\text{HCO}_3^- = 0.5(\text{tot}\text{HCO}_3^- - *\text{HCO}_3^-)$$

吸收的大气 CO_2 物质的量:

$$\text{dra}\text{CO}_2 = \text{car}\text{HCO}_3^-$$

根据以上方程,科其喀尔冰川流域断面径流中 HCO_3^- 的主要来源有:因硫化物氧化来源于地壳中的 HCO_3^- 、暂时性吸收大气 CO_2 的碳酸盐水解 HCO_3^- (源于地壳)和暂时性吸收大气 CO_2 结果如图6.流域水化学侵蚀 HCO_3^- 为 $308.9 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ($2.96 \times 10^6 \text{ kg}$),其中硫化物氧化作用导致碳酸盐水解补给的 HCO_3^- 为 $84.2 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ($8.08 \times 10^5 \text{ kg}$),暂时性吸收大气 CO_2 引起的碳酸化作用中源于大气 CO_2 的 HCO_3^- 与源于碳酸盐的 HCO_3^- 相等,为 $112.3 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ($1.08 \times 10^6 \text{ kg}$),暂时性吸收大气 CO_2 为 $81.0 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ($7.77 \times 10^5 \text{ kg}$).因此,流域水化学侵蚀的 HCO_3^- 源于地壳部分为 $196.6 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ($1.89 \times 10^6 \text{ kg}$),地壳溶质侵蚀总通量为 $558.0 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,相对于上面计算的 $308.9 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ($2.96 \times 10^6 \text{ kg}$)和 $670.3 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 更接近于真值.

然而,由于科其喀尔冰川流域面积较大(118.12 km²),降水到达地表经产汇流过程汇集到断面位置,时间上存在一定的滞后。另外,降水达到地表后,发生下渗形成壤中流,继续补给河水,也存在一定的时间滞后性。同时,因降水发生,导致气温

降低,冰川冰融水中溶质及其水化学侵蚀的溶质补给河流减少,间接引起区域硫化物的氧化及大气 CO₂ 沉降等发生变化,因此,导致图 6 中个别 HCO₃⁻ 和 CO₂ 通量出现暂时性的负值。这很可能是计算过程中没有考虑降水产汇流的时间滞后性引起的。

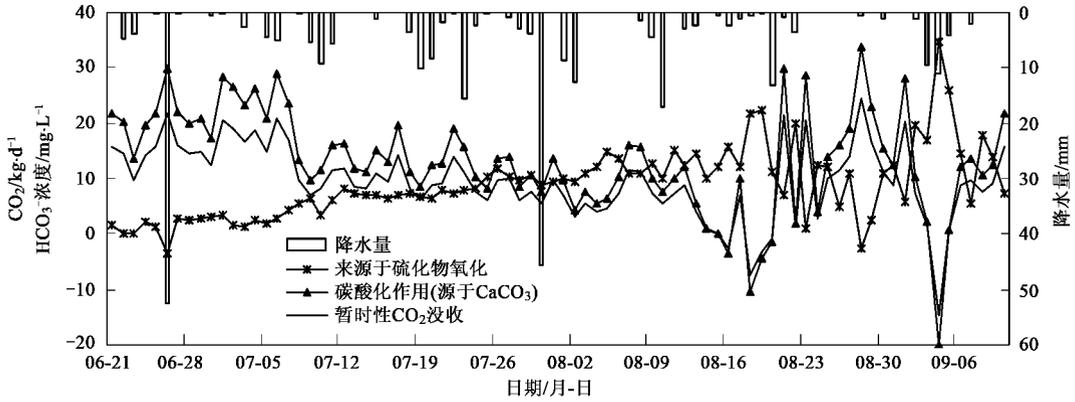


图 6 2004-06-21 ~ 2004-09-10 地壳来源中的 HCO₃⁻ 浓度和大气 CO₂ 沉降量

Fig. 6 Daily flux of HCO₃⁻ and carbon dioxide drawdown in Koxkar region during the sampling period

4.3 化学侵蚀率结果与其它方法计算结果对比

计算流域水化学侵蚀方法较多,但存在很多的限制性^[27-29]。碳酸盐水解法,即石灰岩或铝矽酸盐广泛分布的冰川作用区,河水中的溶质可以假设为含有 Na⁺ 和 Cl⁻ 的 Ca²⁺-HCO₃⁻-SO₄²⁻ 溶液的稀释^[27],同时,碳酸盐和铝矽酸盐中 Ca²⁺ 的溶解速率大于其它单价离子,因此,河水中阳离子主要是 Ca²⁺,阴离子主要是 HCO₃⁻,所以,此方法的计算原理是假设流域主要的化学侵蚀为石灰岩或铝矽酸盐的水解,通过水体中 Ca²⁺ 的含量,反演流域 CaCO₃ 的侵蚀量,并利用 CaCO₃ 侵蚀量与电导率之间关系,计算流域水化学侵蚀,方程为:

$$\text{CaCO}_3(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.53 \cdot \text{EC} - 1.64 \quad (7)$$

这个方程可以在科其喀尔冰川作用区应用,主要是因为研究区岩浆活动较弱,古生代时期海相的陆源碎屑岩和碳酸岩广泛分布,尤其是海拔3 900 ~ 3 400 m区的页岩,它是海相沉积的重要部分,主要由古生代的泥-沙岩沉积物组成,且河水的类型是 (HCO₃⁻ + SO₄²⁻)-Ca²⁺,与石灰岩喀斯特地区和地球上其它非冰川作用区水化学组成类似。河水可以假设为含有 Na⁺、Cl⁻ 等可溶性离子的 Ca²⁺-HCO₃⁻-SO₄²⁻ 溶液的稀释^[27]。冰川作用区水体中阳离子主要是 Ca²⁺,这不仅限于石灰岩或铝矽酸盐地区,火成岩和变质岩地区也是如此,这是因为碳酸盐和铝矽酸盐中 Ca²⁺ 的溶解速率大于其它单价离子。

利用碳酸盐水解法计算的地壳溶质侵蚀通量为 641.1 kg · (km² · d)⁻¹,比利用物质平衡原理计算的结果 558.0 kg · (km² · d)⁻¹ 大 14.9%。在不考虑大气 CO₂ 沉降情况下,二者仅相差 4.4%,类似的结果在北极地区 Londonelva 流域(相差 2.2%)^[30] 和 Scottbreen 流域(相差 1.1%)^[24] 也得到。同时,鉴于水体中电导率(EC)比较容易得到,在流域水化学侵蚀评估中一定程度上可以替代了水化学采样、过滤和分析等,因此,碳酸盐水解法的应用对未来水化学侵蚀研究至关重要,毕竟估算冰川作用区化学侵蚀率只需要获得电导率数据。但是,由于没有水化学组成分析和离子来源划分,此方法无法计算短期的 CO₂ 沉降量。

5 结论

(1) 采样期间,科其喀尔冰川作用区的河水溶质通量为 791.2 kg · (km² · d)⁻¹,其中,大气降水中溶质补给为 60.7 kg · (km² · d)⁻¹,占流域总溶质通量的 7.7%;冰川冰中溶质因冰溶解作用补给河水中溶质总量为 60.2 kg · (km² · d)⁻¹,占 7.6%;地壳源水化学侵蚀率为 558.0 kg · (km² · d)⁻¹,是河水中可溶性离子的主要来源,其中 HCO₃⁻ 侵蚀量最大,为 196.6 kg · (km² · d)⁻¹,其次是硫化物氧化(SO₄²⁻)和 Ca²⁺ 侵蚀,分别为 155.1 kg · (km² · d)⁻¹ 和

$105.4 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

(2) 2004-06-21 ~ 2004-09-10, 科其喀尔冰川作用区暂时性吸收大气 CO_2 通量为 $81.0 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 主要是因为碳酸盐的水解反应过程中吸收大气 CO_2 .

(3) 利用碳酸盐水解法计算的地壳溶质侵蚀通量为 $641.1 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 比考虑和不考虑大气 CO_2 沉降的物质平衡原理计算的结果分别相差 14.9% 和 4.4%, 说明在不考虑大气 CO_2 沉降时, 碳酸盐水解法方便易行, 毕竟水体中电导率(EC)比较容易得到, 对研究我国西部资料匮乏的西部山区水化学侵蚀至关重要, 但由于没有水化学组成分析和离子来源划分, 此方法无法计算区域短期的 CO_2 沉降和评估大气 CO_2 沉降对地壳溶质侵蚀的影响.

参考文献:

- [1] IPCC, Climate Change. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Inter governmental Panel on Climate Change [R]. Cambridge University Press, 2001. 195-205.
- [2] 魏凤英, 曹鸿兴, 王丽萍. 20 世纪 80 ~ 90 年代我国气候变暖进程的统计事实[J]. 应用气象学报, 2003, 14(1) : 79-86.
- [3] 王顺德, 王彦国, 王进, 等. 塔里木河流域近 40 年来气候、水文变化及其影响[J]. 冰川冻土, 2003, 25(3) : 325-320.
- [4] 刘时银, 丁永建, 李晶, 等. 中国西部冰川对近期气候变暖的响应[J]. 第四纪研究, 2006, 26(5) : 762-771.
- [5] 刘时银, 丁永建, 张勇, 等. 塔里木河流域冰川变化及其对水资源影响[J]. 地理学报, 2006, 61(5) : 482-490.
- [6] 沈永平, 刘时银, 丁永建, 等. 天山南坡台兰河流域冰川物质平衡变化及其对径流的影响[J]. 冰川冻土, 2003, 25(2) : 124-128.
- [7] Krawczyk W E, Lefaconnier B, Petterson L E. Chemical denudation rates in the Bayelva Catchment, Svalbard, in the Fall of 2000[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2003, 28 : 1257-1271.
- [8] 中国科学院登山科学考察队. 天山托木尔峰地区的冰川与气象[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1985. 143-156.
- [9] 康尔泗, 朱守森, 黄明敏. 托木尔峰地区的冰川水文特征[A]. 见: 天山托木尔峰地区的冰川与气象[C]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1985. 99-119.
- [10] 王建. 天山南坡科其喀尔冰川作用区水化学过程研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州寒区旱区环境与工程研究所, 2007.
- [11] 中国科学院登山科学考察队. 天山托木尔峰地区的地质与古生物[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1985. 1-40.
- [12] 孙俊英, 秦大河, 任贾文, 等. 乌鲁木齐河源区水体和大气气溶胶化学成分研究[J]. 冰川冻土, 2002, 24(2) : 186-191.
- [13] 武小波, 李全莲, 宋高举, 等. 祁连山七一冰川融水化学组成及演化特征[J]. 环境科学, 2008, 29(3) : 613-618.
- [14] 王明星. 大气化学[M]. 北京: 气象出版社, 1999. 246-318.
- [15] 王建, 丁永建, 许君利, 等. 西天山科其喀尔冰川消融径流的水化学分析[J]. 环境科学, 2006, 27(7) : 1305-1311.
- [16] 李翠林, 侯书贵, 秦大河. 天山乌鲁木齐河源径流水化学空间差异及其控制因素[J]. 冰川冻土, 2003, 25(1) : 72-76.
- [17] 赵华标, 姚檀栋, 徐柏青. 慕士塔格卡儿塔马克冰川作用区的水文与水化学特征[J]. 冰川冻土, 2006, 28(1) : 269-275.
- [18] 侯书贵. 乌鲁木齐河源区大气降水的化学特征[J]. 冰川冻土, 2001, 23(1) : 80-84.
- [19] Hodson M E, Langan S J, Kennedy F M, *et al.* Variation in soil surface area in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland and its implications for mineral weathering rate calculations[J]. Geoderma, 1998, 85(1) : 1-18.
- [20] Tranter M, Brown G H, Hodson A, *et al.* Hydrochemistry as an indicator of subglacial drainage structure: a comparison of alpine and sub-polar environments[J]. Hydrological Processes, 1996, 10 : 541-556.
- [21] Tranter M, Huybrechts P, Munhoven G, *et al.* Direct effect of ice sheets on terrestrial bicarbonate, sulphate and base cation fluxes during the last glacial cycle: minimal impact on atmospheric CO_2 concentrations[J]. Chemical Geology, 2002, 190(1-4) : 33-44.
- [22] 范育祥. 花岗岩类[A]. 见: 天山托木尔峰地区的地质与古生物[C]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1985. 37-62.
- [23] Galloway J N, Zhao D W, Xiong J L, *et al.* Acidrain: China, United states, and a remote area[J]. Science, 1987, 236 : 1559-1562.
- [24] Krawczyk W E, Bartoszewski S A. Crustal solute fluxes and transient carbon dioxide drawdown in the Scottbreen Basin, Svalbard in 2002[J]. Journal of Hydrology, 2008, 362 : 206-219.
- [25] Hodson A, Porter P, Lowe A, *et al.* Chemical denudation and silicate weathering in Himalayan glacier basin: Batura Glacier, Pakistan[J]. Journal of Hydrology, 2002, 262 : 193-208.
- [26] Jacob C Y, Knudsen N T, Nielsen O B. Glacier hydrochemistry, solute provenance, and chemical denudation at a surge-type glacier in Kuannersuit Kuussuat, Disko Island, West Greenland[J]. Journal of Hydrology, 2005, 300 : 172-187.
- [27] Tranter M. Geochemical weathering in glacial and proglacial environments[J]. Treatise on Geochemistry, 2007, 5 : 189-205.
- [28] Sharp M, Brown G H, Tranter M, *et al.* Comments on the use of chemically based mixing models in glacier hydrology[J]. J Glaciol, 1995, 41 : 241-246.
- [29] Krawczyk W E, Ford D C. Correlating specific conductivity with total hardness in limestone and dolomite karst waters[J]. Earth Surface Processes and Landforms, 2006, 31 : 221-234.
- [30] Krawczyk W E, Petterson L E. Chemical denudation rates and carbon dioxide drawdown in an ice-free polar karst catchment: Londonelva, Svalbard[J]. Permafrost and Periglacial Processes, 2007, 18 : 337-350.