

刘朋雨,张连凯,黄奇波,等.外源水和外源酸对万华岩地下河系统岩溶碳汇效应的影响[J].中国岩溶,2020,39(1):17-23.
DOI:10.11932/karst2019y39

外源水和外源酸对万华岩地下河系统 岩溶碳汇效应的影响

刘朋雨,张连凯,黄奇波,覃小群

(中国地质科学院岩溶地质研究所 / 自然资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室 / 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:流域的岩石化学风化过程是全球碳循环中的重要环节。近年来流域水化学碳汇通量估算已越来越多地关注到外源水(硅酸盐风化)及外源酸对全球碳循环的影响。文章选取万华岩地下河流域为研究区,流域硅酸盐岩和碳酸盐岩分布面积占比为64%和36%,于2017年对洞口进行为期一年的取样监测,并分别于4月和9月对万华岩地下河系统内13个水点的离子组成进行监测,利用水化学平衡法和Galy模型,对流域岩石化学风化速率和CO₂消耗通量进行了计算,对万华岩地下河系统的岩石风化和碳循环过程进行了分析。结果表明,万华岩地下河系统岩石风化消耗CO₂的速率为31.02 t·(km²·a)⁻¹;以碳酸岩风化为主,其风化速率为硅酸盐溶蚀的20倍;流域内碳酸盐岩风化对CO₂消耗量占到整个流域的92.16%;不同岩石风化类型对碳通量的贡献率以碳酸溶解碳酸盐岩最大,为87.06%;流域上游的外源水对岩溶碳汇具有巨大的促进作用,外源水汇入后碳酸盐岩碳汇速率可以达到无外源水汇入流域的2倍;硫酸溶解碳酸盐岩次之,为9.24%;碳酸风化硅酸盐岩最小,为3.7%,在计算流域碳汇量的时候应将硫酸参与岩石风化的影响去除。

关键词:万华岩地下河系统;外源水;外源酸;岩石风化特征

中图分类号:P641.134 文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2020)01-0017-07 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

全球气候变化已成为全世界关注的焦点,因此,对CO₂等温室气体的研究也是全球学者研究的热点。岩石的化学风化作用能够回收大气中的CO₂,产生了巨大的碳汇,可达到大气CO₂减排的效果,因此,岩石的化学风化作用对全球碳循环起着重要作用。岩石风化消耗的CO₂最终以溶解无机碳(主要是HCO₃⁻)的形式由河流带入海洋。河水中的HCO₃⁻主要来自碳酸盐岩和硅酸盐岩溶解消耗的大气/土壤中的CO₂。外源水呈现偏酸性,河水流入岩溶区后增大了碳酸盐岩的溶蚀速率,进而提高了碳汇的强度。同时,流

域中的外源酸与碳酸盐岩反应,将碳酸盐岩中的无机碳带入水体,造成碳汇强度计算结果偏大,因此,在实际计算中应予以扣除。研究外源水和外源酸对于流域碳汇效应的影响,有助于准确地计算流域碳汇通量,提高碳汇计算精度。

本文以湖南省郴州市万华岩地下河流域为研究对象,流域内硅酸盐岩和碳酸盐岩分布面积占比为64%和36%,分别于丰水期和平水期对流域内水点进行取样分析,利用Caly计算法对流域内岩石风化消耗的大气/土壤CO₂的来源、比例及季节性变化等进行估算,对万华岩地下河系统内外源水和外源酸对岩石风化消耗大气/土壤CO₂进行评价。

基金项目:国家自然科学基金项目(典型地下河流域不同岩性外源水碳汇原因及效应研究,41571203)

第一作者简介:刘朋雨(1987-),男,助理研究员,主要从事水文地质环境地质研究。E-mail:liupengyu@karst.ac.cn。

通信作者:覃小群(1961-),女,研究员,主要从事水文地质研究。E-mail:qxq@karst.ac.cn。

收稿日期:2019-08-17

1 研究区概况

万华岩地下河系统位于湖南省郴州市安和乡境内,距郴州市区 17 km,是湖南省著名旅游胜地。万华岩属湘江流域的郴江支流同心河的上游段,南部花岗岩地区以地表水分水岭为界,东西两侧岩溶区以地下水分水岭为界,北部地下河总出口为集中排泄边界。合计汇水面积为 28.49 km²。流域内地势南高北低,西南高东北低。南面为花岗岩低山,高程 920~1 000 m;北部为溶丘洼地、溶丘谷地岩溶地貌。岩溶区总的高程区间 232~700 m。

万华岩地处亚热带,属季风湿润气候。气候温和,四季分明,雨量充沛,多年平均降水量为 1 565.3 mm,每年 3-8 月份为丰水期,累计降雨量占全年的 65.1%;每年 1-2 月、9-12 月为平水期,年平均气温 18.5 ℃。

北部出露石炭系岩关阶第四段灰岩和第三段页岩,流域内出露灰岩、页岩面积占流域总面积的 36% 和 5%;南部地区地层岩性主要为岩浆岩,占流域面积 59%。大气降水是万华岩地下河系统的主要补给源,岩浆岩区形成的地表径流和裂隙水对岩溶区形成外源水补给、侧向补给。根据补径排条件,整个系统可划分为东、西部两个地下水子系统(图 1)。

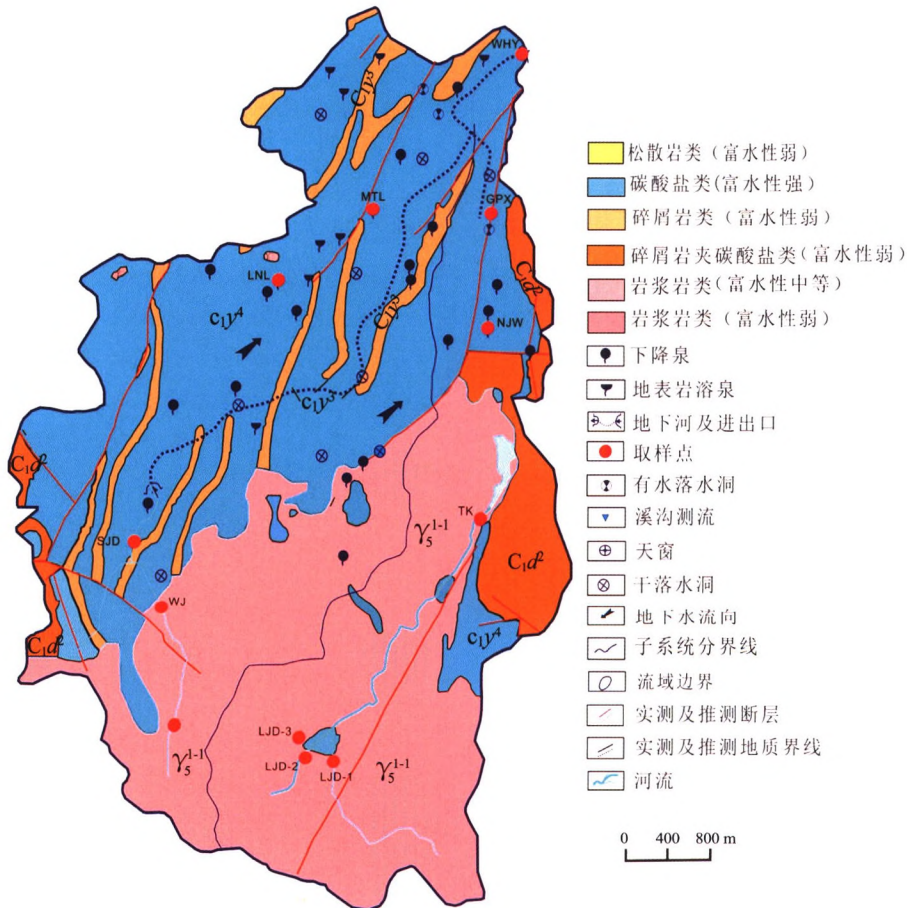


图 1 万华岩水文地质简图

Fig. 1 Hydrogeological sketch of Wanhuayan underground river system

2 样品采集

项目组于 2017 年对万华岩地下河流域总出口进行为期一年的取样观测,平时每五天一次,对暴雨后至水位恢复正常时加密为每两天观测一次,并在万华岩地下河流域选取碳酸岩区内较大的岩溶泉、万华岩洞口和非碳酸岩区主要外源水点共计 13 个监测取样点,其中碳酸岩区水点 6 个(LJD-1, LJD-2, LJD-

3, PCL, WJ, TK), 非碳酸岩区水点 7 个(MTL, LNL, YKL, GPX, NJW, SJD, WHY), 于 4 月和 9 月进行了整个流域范围的水样采集,分别代表丰水期和平水期,对上述取样点的水温、pH 等指标进行现场测定,对样品的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、SiO₂、碳同位素等指标进行实验室测试,用以计算碳汇通量。结果如表 1 和表 2。

表 1 万华岩 4 月份丰水期水化学特征

Table 1 Hydrogeological characteristics of Wanhuayan underground river system in April

编号	水温/ ℃	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	SIc	Pa	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (V-PDB)‰
LJD-1	14.80	6.98	1.05	1.99	4.45	0.72	1.6	4.85	23.66	11.62	-2.46	245.47	-7.61
LJD-2	16.00	7.14	1.19	2.06	4.80	0.62	1.67	5.89	19.72	12.80	-2.32	128.82	-7.20
LJD-3	15.70	6.81	1.15	2.21	4.05	0.6	1.67	5.40	19.72	12.86	-2.73	281.84	-7.74
PCL	11.90	6.87	0.65	1.73	3.18	0.37	1.41	4.72	9.86	11.87	-3.12	117.49	-6.84
WJ	12.60	7.18	0.98	1.84	10.71	0.69	1.48	5.50	39.43	12.80	-1.69	223.87	-3.81
TK	13.00	7.60	1.18	1.99	14.28	1.35	1.60	6.84	41.40	12.31	-1.13	89.13	-6.47
SJD	13.00	7.95	2.10	1.88	30.26	1.66	2.06	7.08	90.69	11.82	-0.16	85.11	-8.52
MTL	17.10	7.17	0.20	0.59	98.43	7.07	1.84	12.85	305.59	5.14	0.07	1778.28	-12.74
LNL	16.00	7.70	0.52	0.64	69.84	5.56	1.81	16.04	207.01	3.94	0.30	346.74	-9.95
YKL	14.80	7.84	0.49	0.56	65.29	2.79	1.87	6.55	197.16	6.07	0.37	239.88	-9.92
GPX	13.40	7.82	1.62	2.35	25.45	1.84	1.93	13.65	69.00	10.01	-0.47	89.13	-6.13
NJW	15.80	7.44	1.18	2.06	37.29	2.70	1.81	14.48	110.41	9.54	-0.46	346.74	-9.05
WHY	16.90	8.09	1.44	1.55	56.31	3.24	1.94	11.22	165.61	10.10	0.51	117.49	-9.43
最大值	24.40	8.64	2.31	4.40	110.70	9.56	3.94	24.54	340.33	16.04	0.87	2691.53	-5.45
最小值	17.70	6.35	0.56	0.46	3.65	0.43	1.29	3.95	13.16	4.38	-3.19	24.55	-14.28
平均值	20.41	7.47	1.31	2.43	42.44	3.33	1.83	11.07	132.38	10.47	-0.72	412.20	-9.18

表 2 万华岩 9 月份平水期水化学特征

Table 2 Hydrogeological characteristics of Wanhuayan underground river system in September

编号	水温/ ℃	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	SIc	Pa	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (V-PDB)‰
LJD-1	19	6.98	1.2	2.06	5.28	0.88	1.31	3.95	24.56	11.29	-2.3	245.47	-6.96
LJD-2	17.7	6.35	0.85	2.82	5.65	0.87	1.35	5.17	13.16	12.5	-3.19	562.34	-8.55
LJD-3	19.5	7.05	0.59	2.26	3.65	0.45	1.29	4.92	15.79	11.7	-2.57	138.04	/
PCL	19.4	6.95	0.92	2.08	3.71	0.43	1.35	4.48	17.54	12.63	-2.62	190.55	/
WJ	20.9	7.89	1.68	2.52	12.96	0.88	1.45	4.67	45.61	16.04	-0.73	69.18	-5.45
TK	23.3	8.08	1.89	2.54	18.07	1.72	1.57	6.68	63.15	12.68	-0.25	51.29	-6.69
SJD	21	7.84	2.31	1.9	57.3	2.77	2.34	7.71	178.94	9.92	0.47	234.42	-9.17
MTL	21.6	7.16	0.59	0.81	110.7	8.83	1.96	17.96	340.33	4.38	0.2	56.23	-14.28
LNL	20.2	7.03	1.53	4.4	98.36	9.56	3.94	18.88	319.28	6.29	-0.02	2691.53	-13.81
YKL	19.2	7.76	0.56	0.46	82.28	5.21	1.81	9.08	248.24	6.44	0.53	380.19	-9.76
GPX	24.4	8.64	1.61	3.9	42.33	3.34	1.65	24.54	117.54	10.77	0.87	24.55	-7.23
NJW	20.2	7.37	1.36	2.8	47.56	3.81	1.69	19.46	136.84	10.21	-0.3	537.03	-10.97
WHY	18.9	7.99	2	3.1	63.84	4.5	2.04	16.39	199.99	11.29	0.57	177.83	-8.07
最大值	17.1	8.09	2.1	2.35	98.43	7.07	2.06	16.04	305.6	12.86	0.51	1778.3	-3.81
最小值	11.9	6.81	0.2	0.56	3.18	0.37	1.41	4.72	9.9	3.94	-3.12	85.1	-12.74
平均值	14.6	7.43	1.05	1.65	32.64	2.24	1.74	8.85	99.9	10.06	-1.02	314.6	-8.11

3 结果与分析

3.1 万华岩流域岩溶区水化学类型

由表 1、表 2 得出万华岩流域水点 Piper 图(图 1), 流域内 HCO₃⁻ 是水中最主要的阴离子, 浓度变化范围

为 340.33~9.86 mg·L⁻¹, 平均值为 116.16 mg·L⁻¹, SO₄²⁻ 浓度次之, 变化范围为 24.54~3.95 mg·L⁻¹, 平均值为 9.96 mg·L⁻¹; Ca²⁺ 为最主要的阳离子, 浓度变化范围为 110.7~3.18 mg·L⁻¹, 平均值为 37.54 mg·L⁻¹,

Mg²⁺浓度次之,变化范围为9.56~0.37 mg·L⁻¹,平均值为2.79 mg·L⁻¹。

万华岩水化学类型主要是HCO₃·CO型水,碳酸岩区岩溶水与非碳酸岩区外源水有一定差异,从岩石风化端元分析,全部水点位于碳酸溶解碳酸盐岩端元附近。

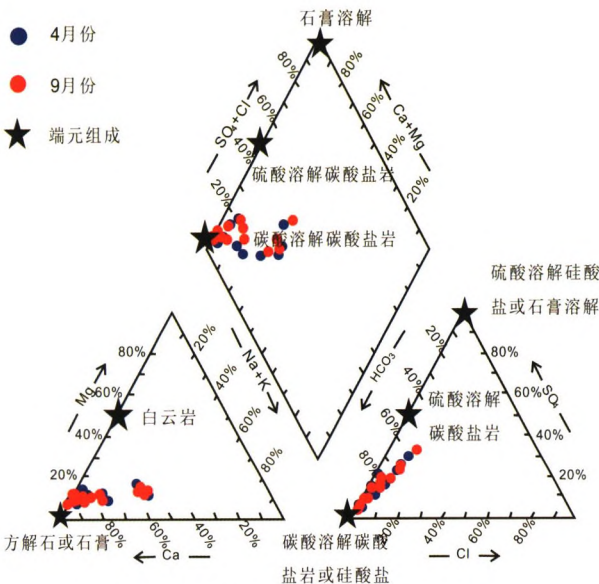


图1 万华岩水点水化学Piper三线图

Fig. 1 Piper tri-line graph of hydrochemistry at sampling points in Wanhuayan underground river system

3.2 流域岩石风化的离子比值分析

根据水中元素比值的变化关系,可以鉴别出河水携带的岩石风化源区物质信息,流经岩溶地区的河水至少有3个来源,即石灰岩、白云岩和硅酸盐岩,这3个端元组分的元素比值特征如表3。

表3 河水端元的特征摩尔比

Table 3 Characteristic molar ratio of river element

	Mg/Ca	Na/Ca	HCO ₃ ⁻ /(HCO ₃ ⁻ +SO ₄ ²⁻)
石灰岩	~0.1	~0.02	~0.7
白云岩	~1.1	~0.02	~0.9
硅酸盐岩	0.4~0.8	~5	0.8~0.9

由水的Na⁺/Ca²⁺与Mg²⁺/Ca²⁺的摩尔比(图2)可见,碳酸盐岩风化端元占绝大部分,硅酸盐风化端元也有一定分布比例,说明流域内岩石风化以碳酸岩风化为,同时,硅酸盐风化对地下水的离子也有一定贡献。

4 讨论

4.1 δ¹³C_{DIC}特征及其对硫酸参与碳酸岩溶蚀的验证

HCO₃⁻是DIC的主体组成部分。万华岩水点的

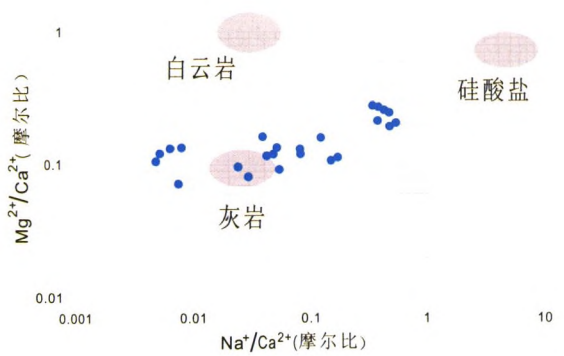
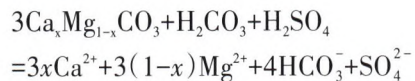


图2 万华岩水点Na⁺/Ca²⁺与Mg²⁺/Ca²⁺的摩尔比

Fig. 2 Molar ratio of Na⁺/Ca²⁺ to Mg²⁺/Ca²⁺ at water points of Wanhuayan underground river system

δ¹³C_{DIC}值为-14.28‰~-3.81‰,平均为-8.6‰。

泉水中的溶解无机碳(DIC)可以来自大气CO₂、生物成因(有机质降解)形成的CO₂以及碳酸盐矿物的溶解。C₃植物根呼吸生成的CO₂的δ¹³C值与土壤有机质氧化分解生成的δ¹³C值基本一致,根据水体中有机碳δ¹³C_{poc}平均值大致为-26‰。碳酸盐岩沉积时继承了水体中DIC的δ¹³C值,因此,多数海相沉积碳酸盐岩都具有与海水相同的δ¹³C值,在0~-2‰之间。水中HCO₃⁻可来自于碳酸盐岩被碳酸溶解以及被硫酸溶解,如方程式:



利用δ¹³C值和碳酸盐岩溶解的化学计量关系,可以确定如下δ¹³C_{DIC}端元:

(1)在碳酸溶解1 mol碳酸盐岩生成的2 mol的HCO₃⁻中,1 mol来自溶解的土壤CO₂,1 mol来自碳酸盐(δ¹³C=0),因此,这种端元的δ¹³C_{DIC} = -12.5‰;

(2)硫酸溶解碳酸盐岩生成的2 mol的HCO₃⁻全部来自碳酸盐,其δ¹³C_{DIC} = 0;

(3)碳酸风化硅酸盐形成的HCO₃⁻中碳全部来自土壤CO₂,与土壤CO₂的相应δ¹³C值相同,调查得万华岩地区土壤δ¹³C为-25‰。

图3中碳酸风化碳酸盐岩端元和硫酸风化端元的相应组成是根据溶解反应的化学计量确定的。碳酸盐岩的碳酸风化形成的水地球化学组成特征为SO₄²⁻/HCO₃⁻(摩尔比)比值为0,δ¹³C=-13‰,碳酸盐岩的硫酸风化形成的水地球化学组成特征为SO₄²⁻/HCO₃⁻(摩尔比)比值为0.5,δ¹³C=0‰;硅酸盐的碳酸风化形成的水地球化学组成特征为SO₄²⁻/HCO₃⁻(摩尔比)比值为0,δ¹³C=-26‰。

万华岩流域内水点的δ¹³C_{DIC}(V-PDB)平均值为-8.6‰,水点也基本上落在碳酸溶解碳酸盐岩和硫

酸溶解碳酸盐岩两个端元的对角线,但绝大部分水点靠近碳酸溶解碳酸盐岩端元,说明流域内风化类型以碳酸风化碳酸盐岩为主,另有少部分点为碳酸与硫酸共同溶蚀碳酸盐岩,表明硫酸也一定程度上参与了碳酸盐岩溶蚀。

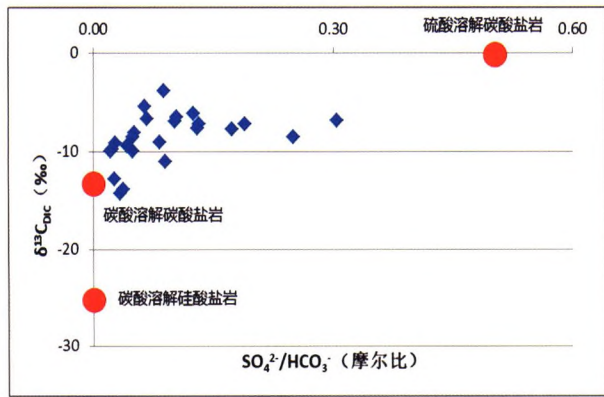


图 3 地下水和地表水中 SO_4^{2-}/HCO_3^- 与 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的关系
Fig. 3 Relationship between SO_4^{2-}/HCO_3^- and $\delta^{13}C_{DIC}$ in the groundwater and surface water

4.2 岩石风化消耗大气/土壤 CO_2 的特征

由表 5 可知,万华岩地下河系统岩石风化消耗大气/土壤 CO_2 的量具有如下特征:

4.2.1 流域岩石风化以碳酸盐岩风化为主

万华岩地下河流域风化速率全年为 $48.74 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$,其中碳酸盐岩、硅酸盐岩的风化速率分别为 $46.43 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$ 和 $2.32 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$,碳酸盐岩风化速率是硅酸盐岩风化速率的 20 倍;丰水期风化速率为 $36.95 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$,碳酸盐岩、硅酸盐岩的风化速率分别为 $35.26 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$ 和 $1.69 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$,碳酸盐岩风化速率为硅酸盐岩风化速率的 21 倍;平水期风化速率为 $11.54 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$,碳酸盐岩、硅酸盐岩的风化速率分别为 $10.94 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$,碳酸盐岩风化速率为硅酸盐岩风化速率的 18 倍。说明,全年万华岩地下河流域岩石风化都以碳酸盐岩为主,且丰水期碳酸盐岩风化更强。

流域碳酸盐岩、硅酸盐岩风化消耗大气/土壤 CO_2 量全年分别为 $28.59 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 、 $2.43 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,碳酸盐岩消耗大气/土壤 CO_2 量占总量的 92.16%;在丰水期分别为 $22.23 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 、 $1.4 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,碳酸盐岩消耗大气/土壤 CO_2 量占总量的 94.07%;在平水期分别为 $6.54 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 、 $0.74 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,碳酸盐岩消耗大气/土壤 CO_2 量占总量的 89.77%;表明在万华岩地下河流域,碳酸盐岩风化消耗大气/土壤 CO_2 量占绝对优势,且丰水期强于平水期。

表 5 万华岩岩石风化及消耗大气/土壤 CO_2 的量计算结果表
Table 5 Calculation results of atmospheric/soil CO_2 consumption in Wanhuayan underground river system

		平水期	丰水期	全年平均
硅酸盐岩风化	风化速率/ $\text{mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$	0.6	1.68	2.32
	消耗的 $CO_2/10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{yr})^{-1}$	16.92	31.84	55.28
碳酸盐岩风化	风化速率/ $\text{mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$	10.94	35.26	46.43
	碳酸溶蚀碳酸盐岩消耗的 $CO_2/10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{yr})^{-1}$	296.9	1010.56	1299.44
碳酸盐岩风化(碳酸+硫酸)	消耗大气/土壤来源的 $CO_2/10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{yr})^{-1}$	148.45	505.28	649.72
	硫酸溶蚀碳酸盐岩消耗的 $CO_2/10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{yr})^{-1}$	35.53	97.16	137.91
合计	硫酸溶蚀碳酸盐岩占消耗/ $CO_2\%$	10.69	8.77	9.59
	风化速率/ $\text{mm} \cdot \text{kyr}^{-1}$	11.54	36.95	48.74
合计	大气/土壤来源的 CO_2 消耗量/ $10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{yr})^{-1}$	165.36	537.12	705
	大气/土壤来源的 CO_2 消耗量/ $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{yr})^{-1}$	7.28	23.63	31.02
硅酸盐岩风化消耗 CO_2 量/ $\%$		10.23	5.93	7.84
	碳酸盐岩风化消耗 CO_2 量/ $\%$	89.77	94.07	92.16

4.2.2 不同类型的岩石风化对水中碳通量的贡献

根据实测资料,估算流域 HCO_3^- 侵蚀通量,并根据流域岩石风化消耗的 CO_2 量,得出流域不同类型的岩石风化的 CO_2 对水中 HCO_3^- 通量的贡献率(表 6),结果表明,硫酸溶解碳酸盐岩对水中 HCO_3^- 的贡献全年平均为 9.24%。碳酸风化硅酸盐岩对水中 HCO_3^- 的贡献平均为 3.7%,碳酸溶解碳酸盐岩对水中 HCO_3^- 的贡献平均为 87.06%(其中一半源于大气/土壤 CO_2 的贡献率,一半来自碳酸盐岩溶解);在丰水期分别为 8.53%、2.79%、88.68%;在平水期分别为 10.17%、4.84%、84.99%。

4.3 外源水对流域碳汇的影响

将万华岩流域与同纬度及相似气候区的典型流域岩石风化消耗大气 CO_2 量进行对比得表 7。

由表 7 知,虽然在岩石风化消耗 CO_2 的通量上,万华岩高于偏岩河 13 条地下河(或泉),但万华岩流域

表6 不同类型岩石风化对水体的HCO₃⁻通量的贡献率Table 6 Contribution rates of weathering of different types of rocks to HCO₃⁻ flux of water body

	碳酸溶蚀硅酸岩			碳酸溶蚀碳酸盐岩			硫酸溶蚀碳酸岩			源于大气CO ₂ 的HCO ₃ ⁻ 通量	
	HCO ₃ ⁻ 侵蚀通量/ 10 ³ mol·(km ² ·a) ⁻¹	消耗大气/土壤CO ₂ / 10 ³ mol·(km ² ·a) ⁻¹	贡献率/%	碳酸盐岩溶解/ 10 ³ mol·(km ² ·a) ⁻¹	贡献率/%	消耗大气/土壤CO ₂ / 10 ³ mol·(km ² ·a) ⁻¹	贡献率/%	碳酸盐岩溶解/ 10 ³ mol·(km ² ·a) ⁻¹	贡献率/%	10 ³ /mol·(km ² ·a) ⁻¹	贡献率/%
平水期	349.34	16.92	4.84	148.45	42.49	148.45	42.49	35.53	10.17	165.37	47.34
丰水期	1139.56	31.84	2.79	505.28	44.34	505.28	44.34	97.16	8.53	537.12	47.13
全年平均	1492.62	55.28	3.70	649.72	43.53	649.72	43.53	137.91	9.24	705.00	47.23

碳酸盐岩所占比例却是所有流域中最小的,即万华岩流域内岩石风化作用较强烈,原因是万华岩上游为花岗岩区,由此产生的酸性较强的外源水大大地增强了水的侵蚀性,致使碳酸盐岩的溶蚀作用增强,

由此也验证了外源水对岩溶碳汇有较大的促进作用,表1中上游花岗岩区水点方解石饱和指数均为负数,表明进入岩溶区后会增加岩溶区水体的侵蚀性也从另一个方面佐证了外源水对岩溶碳汇具有促进作用。

表7 典型岩溶小流域岩石风化消耗大气CO₂量统计表Table 7 Statistics of atmospheric CO₂ consumption by rock weathering in typical karst watershed

所属流域	典型地下河或泉名称	主要类型	碳酸盐岩占比/%	CO ₂ 消耗通量/ t·(km ² ·a) ⁻¹	多年平均降雨量/mm	调查年份
湘江	湘西大龙洞地下河	中亚热带岩溶槽谷区	89	36.05	1800	2011
湘江	万华岩地下河	亚热带中低山及溶丘洼地	36	31.02	1565	2017
乌江偏岩河	13条地下河(或泉)	中亚热带中山峰丛洼地谷地区	81	15.06	1030	2013
武水上游	4条地下河	岩溶丘陵谷地	95	38.63	1444	2015

对比万华岩流域和与其距离较近且几乎全部为岩溶流域的武水上游夏季地下河CO₂消耗通量和硅酸盐岩与碳酸盐岩风化占比,分析外源水对流域碳汇的影响(表8)。

由表8知,万华岩流域与夏家地下河流域的碳酸盐岩CO₂消耗速率分别为79.41 t·(km²·a)⁻¹和40.2 t·(km²·a)⁻¹,表明有外源水汇入的流域碳酸盐岩碳汇作用明显加强,可达到无外源水汇入流域的2倍。

表8 万华岩流域与夏家地下河流域岩石风化消耗大气CO₂对比表Table 8 Comparison of atmospheric CO₂ consumption of rock weathering between Wanhuayan river system and Xiajiahe underground river system

流域名称	流域面积/km ²	碳酸盐岩风化占比/%	硅酸盐岩风化占比/%	CO ₂ 消耗速率/ t·(km ² ·a) ⁻¹	碳酸盐岩CO ₂ 消耗速率/t·(km ² ·a) ⁻¹
万华岩流域	28.49	92.16	7.84	31.02	79.41
夏家地下河	22.15	98.88	1.12	38.63	40.2

5 结论

(1)万华岩地下河系统岩石风化消耗CO₂的速率为31.02 t·(km²·a)⁻¹;

(2)流域内岩石风化主要由碳酸盐岩风化和硅酸盐岩风化两部分组成,其中以碳酸盐岩风化消耗CO₂为主,碳酸盐岩面积占流域面积36%,但岩石风化消耗CO₂的量却占到流域的92.16%;

(3)在万华岩流域内硫酸在一定程度上参加的碳酸盐岩的溶蚀过程,不同类型的岩石风化对水中碳通量的贡献率以碳酸溶解碳酸盐岩最大,为87.06%(其中一半源于大气/土壤CO₂的贡献率,一半来自碳酸盐岩溶解);硫酸溶解碳酸盐岩次之,为9.24%;碳酸风化硅酸岩最小为3.7%,在丰水期分别为8.53%、2.79%、88.68%;在平水期分别为10.17%、4.84%、84.99%。表明丰水期碳酸盐岩溶解

所占比例高于平水期。

(4)外源水可以显著提高碳酸盐岩碳汇速率,对岩溶碳汇具有巨大的促进作用,在外源水汇入的情况下碳酸盐岩碳汇速率可达无外源水汇入流域的2倍。

参考文献

- [1] Parrenin, F, Masson-Delmotte, V, Koehler P, et al. Synchronous change of atmospheric CO₂ and antarctic temperature during the last deglacial warming [J]. *Science*, 2013, 339 (6123):1060-1063.
- [2] 湖南省地质局. 桂阳幅区域水文地质普查报告(1/20万)[R]. 1980:16-21, 40-49.
- [3] 姜光辉, 郭芳, 张美良, 等. 万华岩表层岩溶带岩溶动力系统的特征研究[J]. *中国岩溶*, 2002, 21(3):173-177.
- [4] 黄芬, 唐伟, 汪进良, 等. 外源水对岩溶碳汇的影响:以桂林毛村地下河为例[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(4):417-421.
- [5] 李恩香, 蒋忠诚, 汪进良, 等. 万华岩地下河系统[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2003, 21(2):91-97.
- [6] 李亮. 潮田河流域岩溶(地质)碳汇通量估算与方法研究[D]. 桂林:中国地质科学院岩溶地质研究所, 2013.
- [7] Zhang Cheng, Wang Jinliang, Pu Junbing, et al. Bicarbonate daily variation in a karst river: the carbon sink effect of sub-aquatic vegetation photosynthesis[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(4):973-979.
- [8] 刘再华. 碳酸盐岩岩溶作用对大气CO₂沉降的贡献[J]. *中国岩溶*, 2000, 19(4):293-300.
- [9] 刘再华. 外源水对灰岩和白云岩的侵蚀速率野外试验研究:以桂林尧山为例[J]. *中国岩溶*, 2000, 19(1):1-4.
- [10] 刘再华, 吴孔运, 汪进良, 等. 非岩溶流水中碳酸盐岩试块的侵蚀速率及其控制因素:以湖南郴州礼家洞为例[J]. *地球化学*, 2006, 35(1):103-110.
- [11] 刘再华, W.Dreybordt, 刘涸. 大气CO₂汇:硅酸盐风化还是碳酸盐风化的贡献[J]. *第四纪研究*, 2011, 31(3):426-430.
- [12] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆出版社, 1987:134-159.
- [13] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨. 非岩溶水和硫酸参与溶蚀对湘南地区地下河流域岩溶碳汇通量的影响[J]. *地球科学进展*, 2017, 32(3):307-318.

Effect of exogenous water and acid on karst carbon sink in the Wanhuayan underground river system

LIU Pengyu, ZHANG Liankai, HUANG Qibo, QIN Xiaoqun

(Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, MNR/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract The petrochemical weathering process in the basin is an important part of the global carbon cycle. In recent years, increasing attention has focused on the effects of exogenous water (silicate weathering) and exogenous acid on the global carbon cycle in the estimation of hydrochemical carbon sink fluxes in the watershed. In this study, the Wanhuayan underground river system is selected as the study area, where the proportions of silicate rock distribution area and carbonate rock distribution area are 64% and 36%, respectively. In 2017, a one-year sampling monitoring was carried out at the entrance of the cave, and the ion composition of 13 water points in the Wanhuayan underground river system was monitored in April and September, respectively. The chemical weathering rate and CO₂ consumption flux of the basin rocks were calculated by using the hydrochemical equilibrium method and Galy model. The process of rock weathering and carbon cycle in the system was analyzed. The results show that the rate of CO₂ consumption by rock weathering in the Wanhuayan underground river system is 31.02 t·(km²·a)⁻¹, with dominant carbonate weathering which is 20 times that of silicate rock dissolution. Moreover, carbonate weathering accounts for 92.16% of CO₂ consumption in the whole basin. The contribution rate of different rock weathering types to carbon flux is 87.06%, of which carbonate dissolved carbonate rocks is the largest. The external water in the upper reaches of the basin has a great role in promoting the karst carbon sink. After the external water imported, the carbon sink rate of carbonate rock can be twice that of the non-external water sink in the basin. Sulphuric acid dissolved carbonate rocks took the second place, accounting for 9.24%; carbonate weathered silicate rock is the smallest, which is 3.7%. The influence of sulphuric acid on rock weathering should be removed when calculating carbon sink in river basins.

Key words Wanhuayan underground river system, exogenous water, exogenous acid, rock weathering characteristicst

(编辑 张玲)