

doi:10.3799/dqkx.2015.103

# 酸雨对桂林枯水期岩溶地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及碳汇效应的影响

黄奇波<sup>1,2,3</sup>, 覃小群<sup>2,3</sup>, 刘朋雨<sup>2,3</sup>, 唐萍萍<sup>2,3</sup>

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074
2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004
3. 国土资源部广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004

**摘要:** 定量评价硫酸对岩溶碳汇效应的影响有助于提高岩石风化碳汇通量估算精度, 对当前全球气候变化研究意义重大. 选取受酸雨影响的桂林岩溶区为研究对象, 在枯水期对研究区 14 个岩溶大泉和 15 条地下河水化学成分和碳同位素进行了测试分析, 结果表明: 岩溶大泉和地下河中阳离子以  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  为主, 阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  为主, 分别占阳离子和阴离子组成的 90% 以上,  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较低, 其含量范围为 0.004~0.213 mmol/L; 所占阴离子组成比例为 0.12%~6.11%;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  更偏向于碳酸溶解端元, 离硫酸溶解端元距离远, 证实硫酸参与碳酸盐岩的溶解对地下水无机碳 (dissolved inorganic carbon, 简称 DIC) 及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的影响有限; 与  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值一样,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  主要受径流条件控制, 其大小可以反映地下水流径条件的强弱. 利用化学计量关系计算出由硫酸溶蚀碳酸盐岩的平均比例为 22.64%, 产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占总 DIC 的平均比例为 13.04%, 碳酸产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$ ) 占地下水总 DIC 的比例为 86.96%, 其中来源于土壤大气中的  $\text{HCO}_3^-$  比例为 43.48%. 因此, 扣除硫酸对地下水中 DIC 的贡献后, 岩溶碳汇效应将减少 13.04%.

**关键词:** 岩溶碳汇; 硫酸; 溶解无机碳同位素;  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  桂林岩溶区; 地下水.

**中图分类号:** P631      **文章编号:** 1000—2383(2015)07—1237—11      **收稿日期:** 2014—12—06

## Impact of Acid Rain to $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of Karst Groundwater and Carbon Sink in Dry Season in Guilin

Huang Qibo<sup>1,2,3</sup>, Qin Xiaoqun<sup>2,3</sup>, Liu Pengyu<sup>2,3</sup>, Tang Pingping<sup>2,3</sup>

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China
3. Guangxi Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources, Guilin 541004, China

**Abstract:** Quantitative evaluation of the impact of sulfuric acid to karst carbon sink not only improves the estimation accuracy of karst carbon sinks, but also facilitates research on global climate change. In this paper, Guilin karst area affected by acid rain is selected for studying. The results of testing and analysis of the chemical composition and inorganic carbon isotope in 14 karst spring and 15 subterraneans show that in both karst spring and subterranean,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  are the main negative ions, and  $\text{HCO}_3^-$  is the main positive ion, which were accounted for more than 90% of negative ion and positive ion respectively, and  $\text{SO}_4^{2-}$  has a lower content, which content range was 0.004—0.213 mmol/L and the composition ratio was 0.12%—6.11%; The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  are more inclined to carbonate dissolution endmember, and the longer distance from sulfuric acid dissolution endmember indicates the limited impact of sulfuric acid dissolution of carbonate rocks involved in groundwater inorganic carbon (DIC) and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Same as the situation of  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  values,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  could reflect the run-off condition of groundwater to some degree. Using the stoichiometry method calculate, the average proportion of DIC

**基金项目:** 中国地质调查项目 (No.12120113005200); 国家自然科学基金项目 (No.41302211).  
**作者简介:** 黄奇波 (1982—), 男, 博士研究生, 主要从事岩溶水文地质科研工作. E-mail: qbohuang0108@163.com

**引用格式:** 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等, 2015. 酸雨对桂林枯水期岩溶地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  及碳汇效应的影响. 地球科学——中国地质大学学报, 40 (7): 1237—1247.

( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) produced by sulfuric acid gained by stoichiometric relationship is 22.64%, accounts for 13.04%, while that produced by carbonic acid accounts for 86.96%, of which 43.48% comes from the soil atmosphere. Deducting DIC contribution of sulfuric acid to the groundwater, 13.04% karst carbon sink will be reduced.

**Key words:** karst carbon sink; sulfuric acid; C isotope of dissolved inorganic carbon;  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ; Guilin karst area; groundwater.

大气及土壤层的  $\text{CO}_2$  溶于水形成碳酸风化岩石或矿物,产生碳汇效应,已被大量研究所证实 (Gaillardet *et al.*, 1999; 邱冬生等, 2004). 据初步估算,全球岩溶作用碳汇通量为  $1.10 \times 10^8 \sim 6.08 \times 10^8 \text{ t/a}$  (Jiang and Yuan, 1999; 袁道先, 1999). 最新的研究表明由于碳酸盐岩快速的溶蚀动力学过程,使得碳酸盐岩风化在岩石风化中占主导地位,前期使用端元混合法(正演和反演模型)的计算模型会使碳酸盐岩风化的大气  $\text{CO}_2$  汇效应产生较大误差(刘再华, 2012). 同时,越来越多的学者也发现除  $\text{CO}_2$  溶于水形成碳酸溶蚀碳酸盐外,硫酸也广泛参与了流域碳酸盐的化学风化 (Han and Liu, 2004; 韩贵琳和刘丛强, 2005; 李军等, 2010). 硫酸参与溶蚀并不消耗大气或土壤中的  $\text{CO}_2$ , 但会增加碳酸盐岩的溶蚀量并增加水体中的  $\text{HCO}_3^-$  含量. 例如: Galy and France-Lanord (1999) 研究表明硫化物氧化形成硫酸对赣达—雅鲁藏布江流域的岩石矿物风化和河流水化学组成贡献显著; Anderson *et al.* (2000) 对冰川环境河水的研究结果显示硫酸溶解的碳酸盐岩平均占溶解碳酸盐岩总量的 22%; 重庆青木关典型地下河流域研究也证实 (张兴波等, 2012) 硝酸、硫酸与碳酸共同参与了碳酸盐岩的溶蚀, 硝酸和硫酸所产生的无机碳 (dissolved inorganic carbon, 简称 DIC) 占地下水总无机碳 (DIC) 的 33.8%. 然而, 以往利用水化学径流法估算岩溶碳汇效应时因为没有考虑硫酸的影响 (Liu *et al.*, 2011; 蒋忠诚等, 2012), 认为地下水中的  $\text{HCO}_3^-$  全部来源于碳酸溶蚀碳酸盐岩, 这可能会造成岩溶碳汇效应被高估 (张兴波等, 2012). 我国西南岩溶区也是酸雨比较严重的地区之一 (Han and Liu, 2006), 仅乌江  $\text{SO}_4^{2-}$  的年输出通量就达  $1.7 \times 10^6 \text{ t/a}$  (刘丛强等, 2008). 因此, 如何评价硫酸对岩溶碳汇效应的干扰, 并合理估算岩溶区岩溶作用产生的土壤  $\text{CO}_2$  汇, 不仅可以提高岩溶碳汇估算精度, 也关系到陆地岩石风化碳汇通量的准确评估, 这对当前全球气候变化研究意义重大. 本文以岩溶发育典型且有酸雨影响的亚热带桂林岩溶区为研究对象, 利用岩溶地下水水化学成分和碳同位素数据, 定量评价硫酸对岩溶碳汇效应的影响程度.

## 1 研究区概况

桂林市位于广西东北部, 其地理坐标为东经  $110^\circ 09' 00'' \sim 110^\circ 42' 00''$ , 北纬  $24^\circ 40' 00'' \sim 25^\circ 40' 00''$ , 属亚热带大陆性季风气候带, 夏季炎热多雨, 多年平均气温为  $19.3^\circ\text{C}$ , 多年平均湿度为 78%, 多年平均降雨量为 1 677 mm, 雨量充沛, 气候温和. 降雨量时空分布不均, 4~8 月为丰水期, 降雨量占全年 60%, 11 月到翌年 2 月为枯水期, 降雨量约占全年的 15%, 其他时间为平水期.

1988 年以来, 桂林市降水年均 pH 值均小于 5, 酸雨频率大于 60% (钱建平和叶军, 2009). 据张红波等 (2012a, 2012b) 2009 年 1 月至 2010 年 12 月的监测资料, 桂林大气降水的 pH 范围为 3.44~5.29, 平均值为 4.83, 其中冬季大气降水的 pH 比其他季节更低. 酸雨组成硫酸根为 1.51~3.04 mg/L, 硝酸根为 0.11~0.17 mg/L, 硫酸根/硝酸根为 8.88~19.00, 硫酸根明显多于硝酸根 (钱建平和叶军, 2009).

本区总的地势是东西两侧高, 为中低山地形, 中部为低缓的漓江谷地, 桂江自北向南纵贯全区. 区内出露地层主要有泥盆系和石炭系, 其中中上泥盆统和下石炭统主要为碳酸盐岩, 主要分布于流域中部桂林、阳朔、平乐、东部恭城及南部荔浦、贺县等地区 (图 1), 分布面积为  $9\,855 \text{ km}^2$ , 占流域总面积 51.23% (黄奇波等, 2011b). 前泥盆系强烈褶皱为轻度变质的碎屑岩系, 分布于本区边缘地带. 此外, 还分布少量的白垩系和第四系.

由于碳酸盐岩分布广泛, 层厚质纯, 岩溶强烈发育, 呈现典型的峰林平原和峰丛洼地地貌景观. 峰丛洼地多分布于盆地边缘的山地, 为盆地内岩溶地下水的补给区, 其地下岩溶形态主要是巨厚的包气带洞穴和埋藏较深的地下河型洞穴. 不同类型岩溶地下水主要有地下河和岩溶大泉, 据初步统计流域内发育地下河 41 条、岩溶大泉 200 多处, 地下河和岩溶大泉发育于中至厚层灰岩和白云质灰岩中. 地下河发育严格受构造裂隙、断裂所控制, 发育总长度约为 129.45 km. 地下河中地下水主要赋存和运移于岩溶管道中, 以管道流的形式进行循环, 对大气降雨的调蓄作用差, 遇暴雨时, 水量暴涨, 洪峰流量一般仅

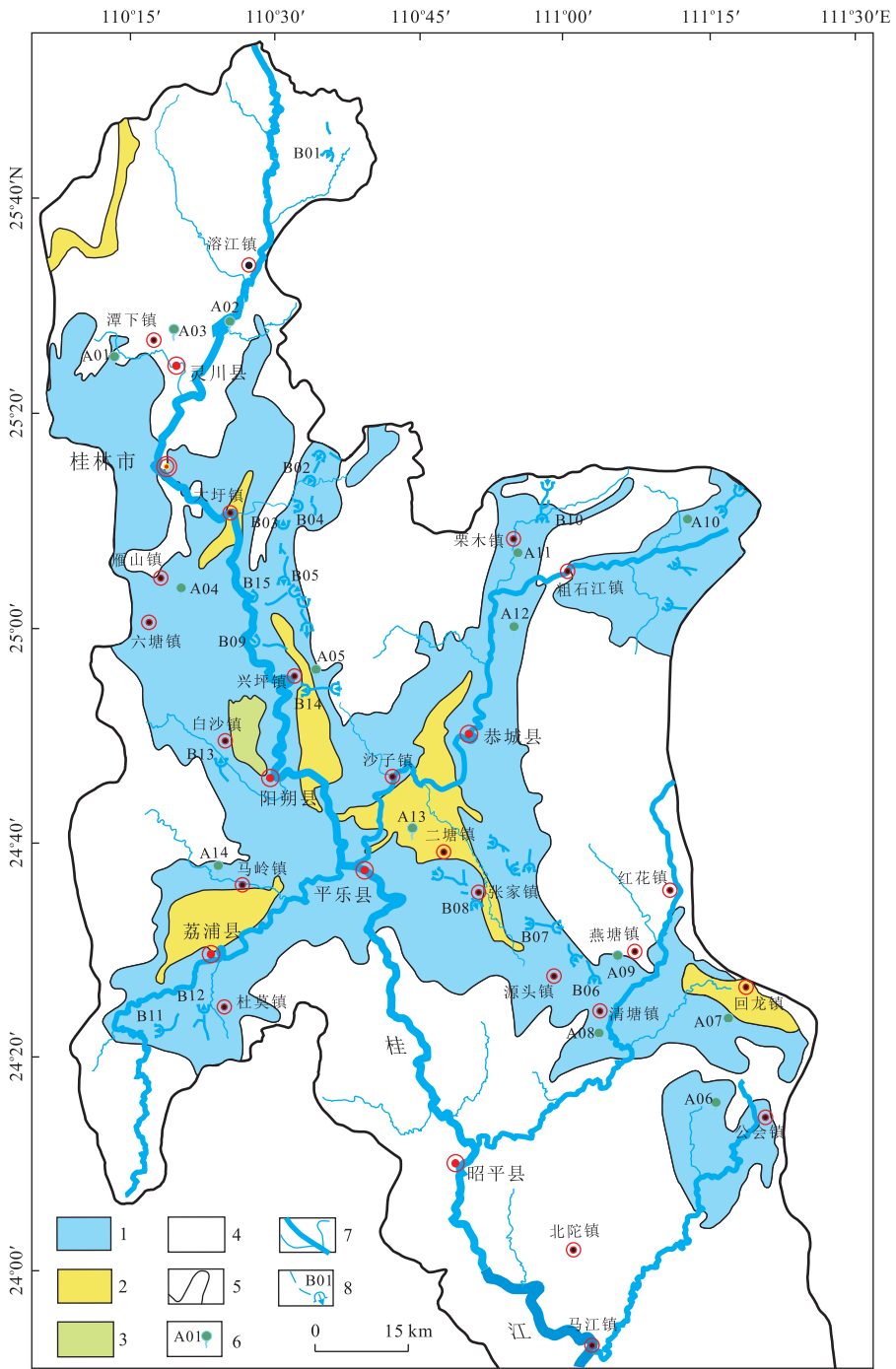


图 1 桂林水文地质图

Fig.1 Hydrogeological map of Guilin

1.灰岩;2.灰岩与白云岩互层;3.碳酸盐岩夹碎屑岩;4.非碳酸盐岩;5.地层分布界线;6.岩溶泉及编号;7.地表河流;8.地下河及出口和编号

滞后降雨 1~2 d,有的仅滞后 1~2 h,同时地下河水丰、枯季节流量变化大,一般丰水期流量占 70%,平水期占 20%,枯水期占 10%。岩溶大泉沿构造裂隙、断裂破碎带、岩层层面及碳酸盐岩与碎屑岩接触界面等出露,地下水主要赋存和运移于岩溶裂隙中,以裂隙流的形式进行循环,流量相对稳定,对大气降水具有一定的调蓄作用。

## 2 分析测试

本研究于 2011 年 2 月下旬(枯水期)对桂林地区的岩溶水点进行取样,为了使样品具有代表性,取样点基本均匀分布于流域岩溶区内(图 1),共取得水样 29 个,其中 14 个取自岩溶大泉,15 个取自地

下河出口。

本文主要采用仪器现场测试和样品室内测试相结合的研究方法。野外现场利用德国生产 pH/Cond340i 测试仪测试各水点的水温、pH 值、电导率,分辨率分别为 0.01 °C、0.01、0.01  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;使用德国 Aquamerck 公司生产的碱度计和硬度计测定河水的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度,分辨率分别为 6 mg/L 和 1 mg/L。样品在现场进行过滤( $<0.22\mu\text{m}$  Millipore 滤膜)后再分装于 3 个 100 mL 聚乙烯瓶中。用于阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ )测定的样品立即加入超纯盐酸酸化至  $\text{pH}<2$ ,密封于暗箱中保存;用于测定阴离子的样品直接密封于暗箱中保存。用于  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  测试的水样加入 0.1% 的饱和  $\text{HgCl}_2$  毒化抑制微生物活动,不留气泡,用封口胶(Parafilm 膜)密封后盖紧,保存于 4 °C 环境中待检测。

样品带回实验室后,用原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy,简称 AAS)测定阳离子( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ )含量。阴离子含量( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ )用高效液相色谱(high performance liquid chromatography,简称 HPLC)仪测定。阴阳离子电荷平衡之差 $<5\%$ 。 $\text{Sr}^{2+}$  含量测定主要采用全谱直读等离子体光谱仪测定,采用国家标准 GB/T8538-2008 进行质量监控。

使用美国 Thermo Finnigan 公司生产的连续流 GasBench-MAT 253 稳定同位素质谱计对无机碳同位素进行分析,按照 Atekwana and Krishnamurthy (1998)的方法测定  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。具体步骤如下:将 GasBench 样品盘升温至 26.5 °C(或室温附近),需保证室内温度恒定,GC oven 升温至 60 °C 左右,严格控制室内温度与样品台平衡温度(两者温差 $\leq 2\text{ }^\circ\text{C}$ ,越小越好);将试管放入 GasBench 样品盘中加入纯度 100% 的磷酸,盖好样品瓶盖并吹高纯氦气;用注射器往样品瓶中加入 500  $\mu\text{L}$  样品,反应平衡 18 h 后开始测定;仪器分析精度 $<0.1\%$ ,外部精度 $<0.2\%$ 。采用岩溶地质研究所工作标准 KD 和 GR 级  $\text{NaHCO}_3$  进行质量监控; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  结果相对于 VPDB(全称 vienna pee dee belemnite)表示。测试结果见表 1,其中  $\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) \times 100 / (\text{TZ}^+ + \text{TZ}^-)$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 主要离子组成

从表 1 可以看出,枯水期桂林岩溶区 14 个岩溶大泉的 pH 范围为 7.04~7.87,15 条地下河的 pH

范围为 7.15~8.25,两者均呈弱碱性,反映了碳酸盐岩溶蚀对地下水化学成分的控制作用(张兴波等,2012)。岩溶大泉阳离子当量浓度( $\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}$ )变化范围为 3.13~5.89 mEq/L,平均值为 4.14 mEq/L,阴离子当量浓度( $\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-}$ )变化范围为 2.98~5.52 mEq/L,平均值为 3.90 mEq/L;地下河阳离子当量浓度变化范围为 2.18~5.79 mEq/L,平均值为 4.01 mEq/L;阴离子当量浓度变化范围为 1.97~5.44 mEq/L,平均值为 3.75 mEq/L。除 B11 号地下河外,所有阴阳离子当量浓度相对误差率均介于 $-5\% \sim 5\%$ 之间,所有水的阳离子当量浓度均大于阴离子当量浓度,其差别可以归因于笔者未检测的地下水中存在  $\text{NO}_3^-$ 。B11 号地下河阴阳离子当量浓度相对误差大于 5%,可能是该水点受到了污染,造成  $\text{NO}_3^-$  含量较高。阴阳离子当量均值低于贵阳地区(7.40 mEq/L)和遵义地区(7.01 mEq/L)平均总阳离子浓度(郎赞超等,2005a,2005b),显示了不同地理环境对岩溶水化学特征的控制作用。

桂林地区 14 个岩溶大泉和 15 条地下河的阳离子以  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  为主,阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  为主,  $[\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}]$  含量和  $\text{HCO}_3^-$  含量分别占阳离子和阴离子组成的 90% 以上(图 2)。岩溶大泉和地下河中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量较低,其含量范围为 0.004~0.213 mmol/L;所占阴离子组成的比例为 0.12%~6.11%,明显低于贵阳地下水和乌江地表水(刘丛强等,2008),也低于重庆青木关地下河(张兴波等,2012)。地下水中  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于石膏层的溶解、大气酸沉降、含硫煤层硫化物的氧化及人类活动(郎赞超等,2005a,2005b)。桂林为国际旅游城市,工业相对较少,工业活动对地下水的影响有限,同时,桂林地区二叠系融县组碳酸盐岩地层中不含煤层和石膏夹层(方积义,1985)。张红波等(2012b)研究表明桂林大气降水的 pH 低,  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高;此外,受农业污染的影响较明显的桂江流域中、上游河水具有较高的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  值(张红波等,2012a),因此,流域地下水中  $\text{SO}_4^{2-}$  除来源于大气酸沉降外,同时也受农业活动的影响;而贵阳地下水和乌江地表水的  $\text{SO}_4^{2-}$  除来源于大气降水外,更多的来源于含煤地层中硫化物的氧化、工业排放及石膏层的溶解(刘丛强等,2008);重庆青木关地下河  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于农业活动(张兴波等,2012)。

#### 3.2 地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、Sr/Ca 值特征

##### 3.2.1 地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值特征

桂林地区岩溶大

表 1 桂林地区岩溶地下水水化学特征  
Table 1 The chemical compositions of karst groundwater in Guilin

| 类型   | 编号  | 经度         | 纬度        | pH   | 水温<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 电导率<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $\text{K}^{+}$<br>( $\text{mmol}/\text{L}$ ) | $\text{Na}^{+}$<br>( $\text{mmol}/\text{L}$ ) | $\text{Ca}^{2+}$<br>( $\text{mmol}/\text{L}$ ) | $\text{Mg}^{2+}$<br>( $\text{mmol}/\text{L}$ ) | $\text{Cl}^{-}$<br>( $\text{mmol}/\text{L}$ ) | $\text{SO}_4^{2-}$<br>( $\text{mmol}/\text{L}$ ) | $\text{HCO}_3^{-}$<br>( $\text{mmol}/\text{L}$ ) | $\text{Si}^{2+}$<br>( $\mu\text{mol}/\text{L}$ ) | $\text{Si}^{2+}/\text{Ca}^{2+} \times 10^{-3}$ | $\text{ZT}^{-}$<br>(%) | $\text{ZT}^{+}$<br>(%) | NICB<br>(%) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$<br>(%) | 硫酸溶蚀碳酸盐<br>岩的比例(%) | $[\text{HCO}_3^{-}]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$<br>的比例(%) |
|------|-----|------------|-----------|------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|------------------------|-------------|-------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------|
| 岩溶大泉 | A01 | 110°14'18" | 25°27'36" | 7.30 | 20.3                         | 288                                | 0.010                                        | 0.031                                         | 1.609                                          | 0.071                                          | 0.125                                         | 0.087                                            | 2.796                                            | 0.696                                            | 0.433                                          | 3.40                   | 3.09                   | 4.7         | -12.29                                    | 29.16              | 17.07                                                  |
|      | A02 | 110°23'18" | 25°28'21" | 7.48 | 20.7                         | 301                                | 0.040                                        | 0.064                                         | 1.542                                          | 0.103                                          | 0.174                                         | 0.084                                            | 2.889                                            | 0.695                                            | 0.451                                          | 3.40                   | 3.23                   | 2.5         | -10.79                                    | 19.60              | 10.86                                                  |
|      | A03 | 110°18'26" | 25°26'48" | 7.39 | 19.6                         | 378                                | 0.015                                        | 0.033                                         | 2.085                                          | 0.062                                          | 0.174                                         | 0.140                                            | 3.821                                            | 0.735                                            | 0.353                                          | 4.34                   | 4.27                   | 0.8         | -14.20                                    | 18.30              | 10.07                                                  |
|      | A04 | 110°22'01" | 25°04'03" | 7.50 | 15.8                         | 341                                | 0.005                                        | 0.009                                         | 1.850                                          | 0.200                                          | 0.075                                         | 0.128                                            | 3.541                                            | 0.667                                            | 0.360                                          | 4.11                   | 3.87                   | 3.0         | -13.43                                    | 23.43              | 13.27                                                  |
|      | A05 | 110°33'06" | 24°56'21" | 7.25 | 21.4                         | 419                                | 0.015                                        | 0.062                                         | 1.887                                          | 0.560                                          | 0.174                                         | 0.193                                            | 4.100                                            | 0.716                                            | 0.379                                          | 4.97                   | 4.66                   | 3.2         | -11.94                                    | 29.37              | 17.21                                                  |
|      | A06 | 111°20'10" | 24°15'00" | 7.28 | 21.2                         | 316                                | 0.012                                        | 0.016                                         | 1.551                                          | 0.355                                          | 0.125                                         | 0.087                                            | 3.308                                            | 0.621                                            | 0.400                                          | 3.84                   | 3.61                   | 3.1         | -10.66                                    | 22.37              | 12.59                                                  |
|      | A07 | 111°15'42" | 24°23'58" | 7.87 | 13.9                         | 492                                | 0.056                                        | 0.120                                         | 2.291                                          | 0.565                                          | 0.349                                         | 0.163                                            | 4.846                                            | 0.688                                            | 0.300                                          | 5.89                   | 5.52                   | 3.2         | -11.10                                    | 27.61              | 16.02                                                  |
|      | A08 | 111°02'22" | 24°24'38" | 7.14 | 21.6                         | 385                                | 0.017                                        | 0.035                                         | 1.815                                          | 0.443                                          | 0.224                                         | 0.107                                            | 3.821                                            | 0.621                                            | 0.342                                          | 4.57                   | 4.26                   | 3.5         | -12.88                                    | 27.37              | 15.85                                                  |
|      | A09 | 111°07'00" | 24°29'35" | 7.39 | 21.9                         | 271                                | 0.030                                        | 0.086                                         | 1.138                                          | 0.434                                          | 0.174                                         | 0.027                                            | 2.842                                            | 0.480                                            | 0.422                                          | 3.26                   | 3.07                   | 3.0         | -9.48                                     | 14.01              | 7.53                                                   |
|      | A10 | 111°01'30" | 25°06'45" | 7.43 | 20.5                         | 309                                | 0.025                                        | 0.043                                         | 1.527                                          | 0.246                                          | 0.174                                         | 0.008                                            | 3.215                                            | 1.374                                            | 0.900                                          | 3.61                   | 3.41                   | 3.0         | -9.24                                     | 14.00              | 7.53                                                   |
|      | A11 | 110°53'20" | 25°06'50" | 7.61 | 21.4                         | 266                                | 0.011                                        | 0.028                                         | 1.296                                          | 0.247                                          | 0.174                                         | 0.028                                            | 2.749                                            | 0.391                                            | 0.302                                          | 3.13                   | 2.98                   | 2.4         | -10.90                                    | 16.61              | 9.06                                                   |
|      | A12 | 110°42'27" | 24°41'22" | 7.04 | 21.1                         | 365                                | 0.007                                        | 0.014                                         | 1.760                                          | 0.408                                          | 0.100                                         | 0.064                                            | 3.867                                            | 0.968                                            | 0.550                                          | 4.36                   | 4.10                   | 3.1         | -11.81                                    | 17.95              | 9.86                                                   |
|      | A13 | 110°21'25" | 24°37'53" | 7.18 | 21.7                         | 326                                | 0.031                                        | 0.060                                         | 1.486                                          | 0.588                                          | 0.249                                         | 0.143                                            | 3.495                                            | 0.727                                            | 0.489                                          | 4.24                   | 4.03                   | 2.5         | -12.28                                    | 27.85              | 16.17                                                  |
|      | A14 | 110°23'09" | 24°15'03" | 7.66 | 16.5                         | 412                                | 0.018                                        | 0.057                                         | 1.975                                          | 0.405                                          | 0.199                                         | 0.100                                            | 4.147                                            | 0.714                                            | 0.362                                          | 4.83                   | 4.55                   | 3.1         | -11.67                                    | 22.43              | 12.63                                                  |
| 地下河  | B01 | 110°37'14" | 25°34'26" | 8.09 | 14.4                         | 201                                | 0.014                                        | 0.025                                         | 0.909                                          | 0.162                                          | 0.174                                         | 0.060                                            | 1.677                                            | 0.475                                            | 0.523                                          | 2.18                   | 1.97                   | 5.0         | -12.33                                    | 36.61              | 22.40                                                  |
|      | B02 | 110°33'23" | 25°14'11" | 7.65 | 18.3                         | 373                                | 0.017                                        | 0.029                                         | 2.024                                          | 0.190                                          | 0.125                                         | 0.105                                            | 3.867                                            | 0.752                                            | 0.372                                          | 4.47                   | 4.20                   | 3.1         | -14.41                                    | 21.73              | 12.19                                                  |
|      | B03 | 110°31'06" | 25°11'23" | 7.61 | 19.8                         | 297                                | 0.015                                        | 0.023                                         | 1.512                                          | 0.547                                          | 0.150                                         | 0.117                                            | 3.518                                            | 0.479                                            | 0.317                                          | 4.16                   | 3.90                   | 3.1         | -12.70                                    | 25.42              | 14.56                                                  |
|      | B04 | 110°31'35" | 25°11'38" | 8.25 | 17.5                         | 358                                | 0.013                                        | 0.022                                         | 1.341                                          | 0.448                                          | 0.174                                         | 0.004                                            | 3.122                                            | 0.566                                            | 0.422                                          | 3.61                   | 3.30                   | 4.5         | -12.38                                    | 21.12              | 11.81                                                  |
|      | B05 | 110°30'53" | 25°04'45" | 8.00 | 19.0                         | 317                                | 0.011                                        | 0.016                                         | 1.524                                          | 0.184                                          | 0.125                                         | 0.005                                            | 3.169                                            | 0.579                                            | 0.380                                          | 3.44                   | 3.30                   | 2.1         | -13.83                                    | 9.56               | 5.02                                                   |
|      | B06 | 110°59'41" | 24°30'19" | 7.15 | 20.7                         | 428                                | 0.018                                        | 0.052                                         | 2.164                                          | 0.295                                          | 0.199                                         | 0.080                                            | 4.333                                            | 0.787                                            | 0.364                                          | 4.99                   | 4.69                   | 3.0         | -13.29                                    | 20.56              | 11.46                                                  |
|      | B07 | 110°55'37" | 24°38'07" | 7.50 | 18.9                         | 202                                | 0.041                                        | 0.123                                         | 0.889                                          | 0.183                                          | 0.100                                         | 0.007                                            | 2.050                                            | 0.413                                            | 0.465                                          | 2.31                   | 2.16                   | 3.2         | -12.23                                    | 0.37               | 0.19                                                   |
|      | B08 | 110°42'26" | 24°41'22" | 7.44 | 20.6                         | 485                                | 0.022                                        | 0.038                                         | 2.080                                          | 0.783                                          | 0.150                                         | 0.104                                            | 5.079                                            | 0.695                                            | 0.334                                          | 5.79                   | 5.44                   | 3.1         | -14.03                                    | 19.86              | 11.02                                                  |
|      | B09 | 110°26'58" | 24°58'55" | 7.56 | 20.7                         | 454                                | 0.011                                        | 0.016                                         | 2.376                                          | 0.361                                          | 0.125                                         | 0.107                                            | 4.846                                            | 0.713                                            | 0.300                                          | 5.50                   | 5.18                   | 3.0         | -15.03                                    | 20.04              | 11.14                                                  |
|      | B10 | 110°56'53" | 25°10'43" | 7.67 | 16.8                         | 217                                | 0.000                                        | 0.029                                         | 0.995                                          | 0.276                                          | 0.100                                         | 0.087                                            | 2.190                                            | 0.450                                            | 0.452                                          | 2.57                   | 2.46                   | 2.1         | -11.53                                    | 21.49              | 12.04                                                  |
|      | B11 | 110°20'12" | 24°24'37" | 8.06 | 18.7                         | 232                                | 0.019                                        | 0.033                                         | 1.020                                          | 0.322                                          | 0.125                                         | 0.139                                            | 2.004                                            | 0.657                                            | 0.645                                          | 2.74                   | 2.41                   | 6.4         | -12.41                                    | 45.62              | 29.55                                                  |
|      | B12 | 110°22'33" | 24°24'26" | 7.45 | 18.4                         | 422                                | 0.030                                        | 0.056                                         | 1.822                                          | 0.568                                          | 0.199                                         | 0.213                                            | 3.774                                            | 1.116                                            | 0.613                                          | 4.87                   | 4.40                   | 5.0         | -11.59                                    | 39.14              | 24.33                                                  |
|      | B13 | 110°24'19" | 24°47'36" | 7.77 | 19.5                         | 441                                | 0.015                                        | 0.036                                         | 1.957                                          | 0.634                                          | 0.224                                         | 0.146                                            | 4.403                                            | 0.638                                            | 0.326                                          | 5.23                   | 4.92                   | 3.1         | -13.16                                    | 27.10              | 15.67                                                  |
|      | B14 | 110°33'48" | 24°54'31" | 7.79 | 17.1                         | 402                                | 0.009                                        | 0.019                                         | 1.619                                          | 0.799                                          | 0.125                                         | 0.067                                            | 4.380                                            | 0.782                                            | 0.483                                          | 4.86                   | 4.64                   | 2.4         | -13.53                                    | 15.48              | 8.39                                                   |
|      | B15 | 110°27'07" | 25°03'07" | 8.21 | 16.6                         | 301                                | 0.015                                        | 0.027                                         | 1.562                                          | 0.162                                          | 0.125                                         | 0.087                                            | 2.982                                            | 0.680                                            | 0.436                                          | 3.49                   | 3.28                   | 3.1         | -12.77                                    | 22.47              | 12.66                                                  |

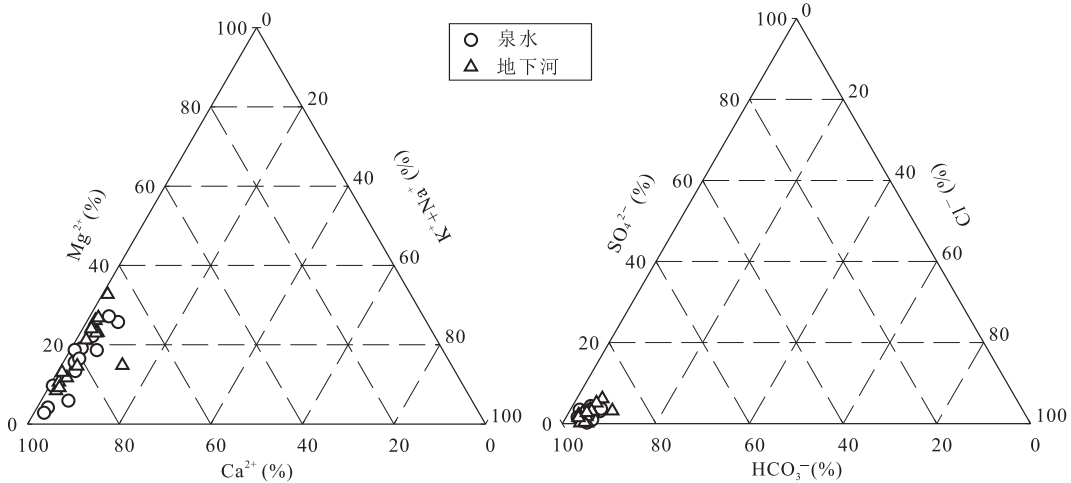


图 2 地下水主要离子三角图

Fig.2 Ternary diagrams of groundwater chemical composition

泉的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值范围为  $-14.20\text{‰} \sim -9.24\text{‰}$ , 平均值为  $-11.62\text{‰}$ ; 地下河水的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值范围为  $-15.03\text{‰} \sim -11.53\text{‰}$ , 平均值为  $-13.01\text{‰}$ . 岩溶大泉的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值比地下河偏重  $1.39\text{‰}$  (图 3). 地下水中溶解无机碳 (DIC) 可以来自大气  $\text{CO}_2$ 、生物成因 (土壤有机质降解) 形成的  $\text{CO}_2$  在水中的溶解和来自碳酸盐矿物的溶解 (黄奇波等, 2012). 桂林地区大气降水呈酸性 (张红波等, 2012a, 2012b), 雨水中几乎不含  $\text{HCO}_3^-$ , 同时, 桂林地区土壤  $\text{CO}_2$  浓度是大气的几十倍 (曹建华等, 2011), 且受到土壤中富含  $\text{CO}_2$  的大气影响的地下水, 要比地面水更远离其与大气的平衡状态, 由雨水输入的  $\text{CO}_2$  可以不考虑. 因此, 桂林地区地下水中的 DIC 来源主要是土壤有机物分解和碳酸盐矿物的溶解 (黄奇波等, 2012). 桂林地区土壤有机质碳库的  $\delta^{13}\text{C}$  值主要受  $\text{C}_3$  植被控制, 其值为  $-23.00\text{‰} \sim -32.00\text{‰}$ , 平均值为  $-22.68\text{‰}$  (曹建华等, 2011). 海相沉积碳酸盐岩具有与海水相同的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 其值均在  $0\text{‰} \pm 2\text{‰}$  左右 (Telmer and Veizer, 1999). 两者对地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的贡献比可以用如下的两端元混合模型来计算 (Goldscheider, 2007; 黄奇波等, 2012):

$$\delta^{13}\text{C}_F = (1 - x)\delta^{13}\text{C}_A + x\delta^{13}\text{C}_B, \quad (1)$$

式中:  $\delta^{13}\text{C}_F$  代表地下水中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值;  $\delta^{13}\text{C}_A$  代表土壤碳库的  $\delta^{13}\text{C}$  值;  $\delta^{13}\text{C}_B$  代表碳酸盐岩碳库的  $\delta^{13}\text{C}$  值;  $x$  代表碳酸盐岩碳库对地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的贡献比.

由式 (1) 计算出碳酸盐岩碳库对岩溶大泉  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的贡献比为  $49\%$ , 对地下河水的贡献比为  $43\%$ ; 与岩溶大泉相比, 碳酸盐岩碳库对地下河水的

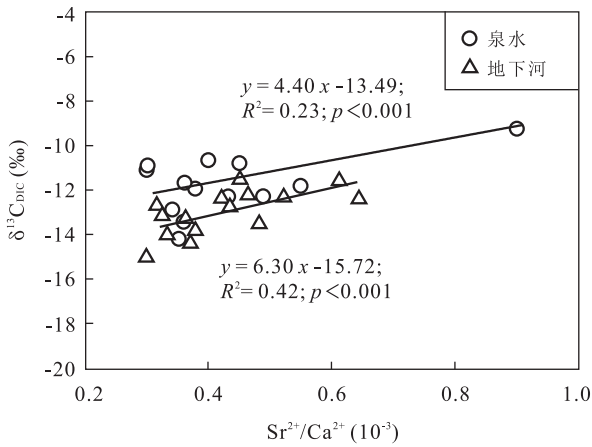


图 3 地下水中  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  之间的关系

Fig.3 Co-variation of inorganic carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) value vs.  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  value in groundwater

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的贡献少  $6\%$ . 地下河为岩溶管道系统, 水循环速度快, 对降雨响应迅速, 一般流量动态仅滞后降雨数小时, 水岩作用时间短, 碳酸盐碳库对其  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值贡献少,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值偏轻; 而岩溶大泉一般为裂隙溶洞系统, 流量相对稳定, 对降雨有一定的调蓄作用, 水岩作用时间长, 从碳酸盐岩碳库中获得较多的重碳,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值偏重 (黄奇波等, 2013).

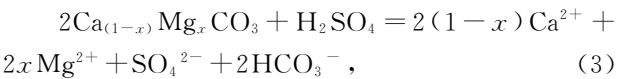
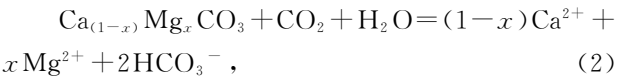
**3.2.2 地下水中  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值特征** 桂林地区岩溶大泉的  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值范围为  $0.300 \times 10^{-3} \sim 0.900 \times 10^{-3}$ , 平均值为  $0.432 \times 10^{-3}$ ; 地下河水的  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值范围为  $0.300 \times 10^{-3} \sim 0.645 \times 10^{-3}$ , 平均值为  $0.429 \times 10^{-3}$ . 大部分岩溶大泉的  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值高于地下河水 (表 1 和图 3). 碳酸盐岩中 Sr 的分配系数较小, 一般在  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  数量级 (Weinbauer and

Velimirov, 1995; Tesoriero and Pankow, 1996), Sr 的含量较低,使得岩溶水中  $\text{Sr}^{2+}$  也较低,在通常情况下不易达到饱和,而岩溶水中的  $\text{Ca}^{2+}$  由于  $\text{CaCO}_3$  的快速溶解和低溶解度很容易达到饱和而稳定,且  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  不受环境污染的影响,通常用  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值来分析地下水的形成环境(Shawan and Andrew, 2002).一般情况下,水的径流条件差,水岩作用时间长, $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值高;水的径流条件好,水岩作用时间短, $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值低(黄奇波等,2011a).研究区地下河为岩溶管道系统,径流条件好,其  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值低;岩溶大泉为裂隙溶洞系统,径流条件不及地下河水,其  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值高.

将岩溶大泉和地下河中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值与  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值进行相关性分析,由图 3 可以看出,两者的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值与  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值均具有较好的相关性( $R^2=0.23$ ,  $n=14$ ,  $p<0.005$ ;  $R^2=0.42$ ,  $n=15$ ,  $p<0.005$ )(图 3),显示  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值与  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值受相同因素控制.地下水径流条件是影响  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值大小的主要因素,说明  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的大小亦受水的径流条件控制,水的径流速度慢,水岩作用时间长,水从岩石中获得的 Sr 的量和重碳的比例多, $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值高;水的径流条件好,水岩作用时间短,水从岩石中获得的 Sr 的量和重碳的比例少, $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值低.因此, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值跟  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值一样,可以在一定程度上反映地下水的径流条件.

3.3 硫酸、碳酸溶解对地下水溶解无机碳(DIC)及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的影响

碳酸溶蚀碳酸盐岩、硫酸溶蚀碳酸盐岩可分别用以下 2 个方程式简单表示(张兴波等,2012a,2012b):



从式(2)可以发现碳酸溶蚀碳酸盐岩,  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  的当量比为 1,  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  的当量比为 0;而当硫酸溶蚀碳酸盐时(式(3)),  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  的理论值为 2,  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  的值为 1;从图 4 可以看出,14 个岩溶大泉和 15 条地下河均位于碳酸溶蚀碳酸盐岩端元附近,而离硫酸溶蚀碳酸盐岩端元距离较远,也远离石膏溶解线(图 4),表明研究区地下水主要受碳酸溶蚀作用控制.

同时,岩溶区地下水无机碳(DIC)主要是  $\text{HCO}_3^{-}$ ,岩溶地下水  $\text{HCO}_3^{-}$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  近

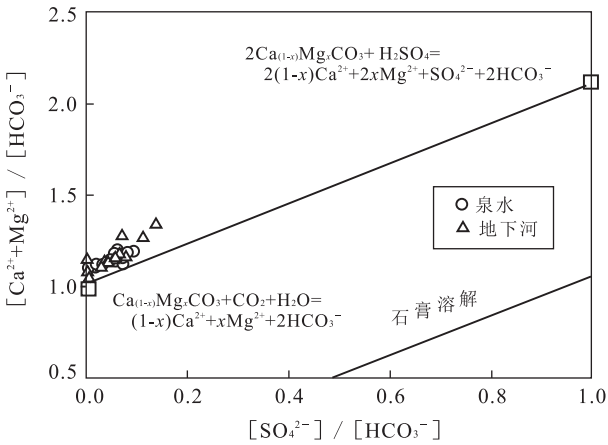


图 4 地下水  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  与  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  的当量比值关系

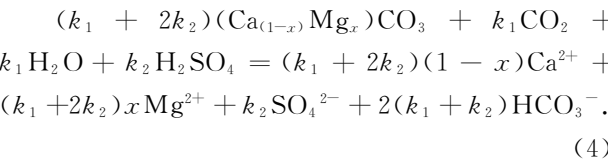
Fig.4 Equivalent ratios of  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  vs.  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  in groundwater

似或相等(蒋勇军和袁道先,2014).若地下水中  $\text{HCO}_3^{-}$  来源于碳酸盐岩的碳酸溶解以及硫酸溶解,根据化学计量关系(式(2)、(3)),  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的组成端元可以确定如下:(1)  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶解碳酸盐岩形成的  $\text{HCO}_3^{-}$  中碳一半来自土壤  $\text{CO}_2$ ,一半来源于碳酸盐岩,由此  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}] = 1$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -11.5\text{‰} \sim -16.0\text{‰}$ ;(2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解碳酸盐岩形成的  $\text{HCO}_3^{-}$  中碳全部来自碳酸盐岩,由此  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}] = 2$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 0$ .如果地下水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^{-}$  来自这两个端元物质的混合,地下水样品数据点应该位于连结这两个端元的直线上.

图 5 显示出桂林地区 14 个岩溶大泉和 15 条地下河的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^{-}]$  比值的相互变化关系.由图 5 可知,岩溶大泉和地下河水位于碳酸盐岩硫酸溶解和碳酸溶解两个端元成分之间,但更偏向于碳酸溶解端元,离硫酸溶解端元距离远,证实硫酸参与碳酸盐岩的溶解对地下水的无机碳(DIC)及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的贡献小.

3.4 硫酸溶蚀碳酸盐岩在地下水中的比例计算

假设  $k_1$  mol 碳酸、 $k_2$  mol 硫酸共同参与了碳酸盐岩的溶蚀作用,那么可以将式(2)、(3)改写为式(4):



桂林地区冬季大气降水中  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  的平均浓度为  $0.044\text{ mmol/L}$ ,基本不含  $\text{HCO}_3^{-}$ (张红

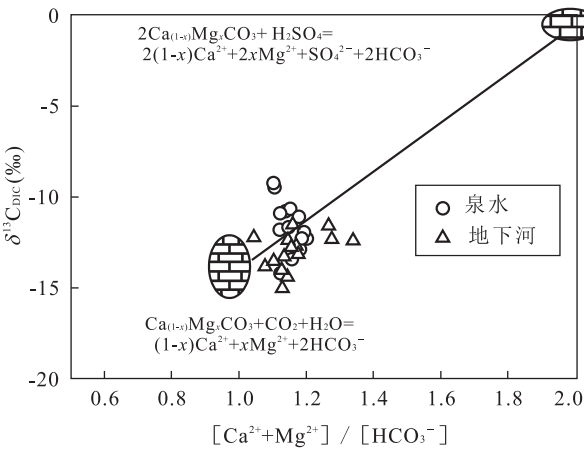


图 5 地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  比值相互变化特征

Fig.5 Variations of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  vs.  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  in karst groundwater

波等,2012a),那么岩溶作用形成的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 的浓度、 $\text{HCO}_3^-$ 的浓度(mol/L)有以下关系:

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{实测}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{大气}}, \tag{5}$$

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = k_1 + 2k_2, \tag{6}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2(k_1 + k_2). \tag{7}$$

所以根据实测的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度(表 1) 及大气降水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 平均浓度,由式(5)、(6)、(7)可以计算出碳酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的量  $k_1$ 、 $k_2$  ( $k_1 = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ,  $k_2 = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - 1/2[\text{HCO}_3^-]$ ).利用  $k_1$ 、 $k_2$  值可以计算各水点碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例( $k_1/(k_1 +$

$2k_2)$ 及产生的 DIC 占地下水中总 DIC 的比例 ( $[\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]$ );硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例( $2k_2/(k_1 + 2k_2)$ )及产生的 DIC( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占地下水中总 DIC 的比例 ( $[\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3^-]$ ):

$$k_1/(k_1 + 2k_2) = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}])/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}], \tag{8}$$

$$2k_2/(k_1 + 2k_2) = 1 - k_1/(k_1 + 2k_2), \tag{9}$$

$$[\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] = 2k_1/[\text{HCO}_3^-] = 2([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}])/[\text{HCO}_3^-], \tag{10}$$

$$[\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3^-] = 1 - [\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]. \tag{11}$$

计算结果见表 1,由表 1 可知岩溶大泉中硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例( $(\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x)\text{CO}_3\text{H}_2\text{SO}_4$ )为 14.00%~29.37%,平均值为 22.15%;产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占地下水中总 DIC 的比例 ( $[\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3^-]$ ) 范围为 7.53%~17.21%,平均值为 12.55%。地下河中硫酸溶蚀碳酸盐岩比例,范围为 0.37%~45.62%,平均值为 23.10%;产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占地下水中总 DIC 的比例 ( $[\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3^-]$ ) 为 0.19%~29.55%,平均值为 13.94%。岩溶大泉和地下河中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度与硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例 ( $(\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x)\text{CO}_3\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 和与硫酸产生的  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占总 $[\text{HCO}_3^-]$ 的比例均具有较好的相关性(图 6),这证实利用  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度来计算硫酸溶蚀碳酸盐岩比例的方法的合理性。

枯水期,桂林地区岩溶大泉和地下河中由硫酸

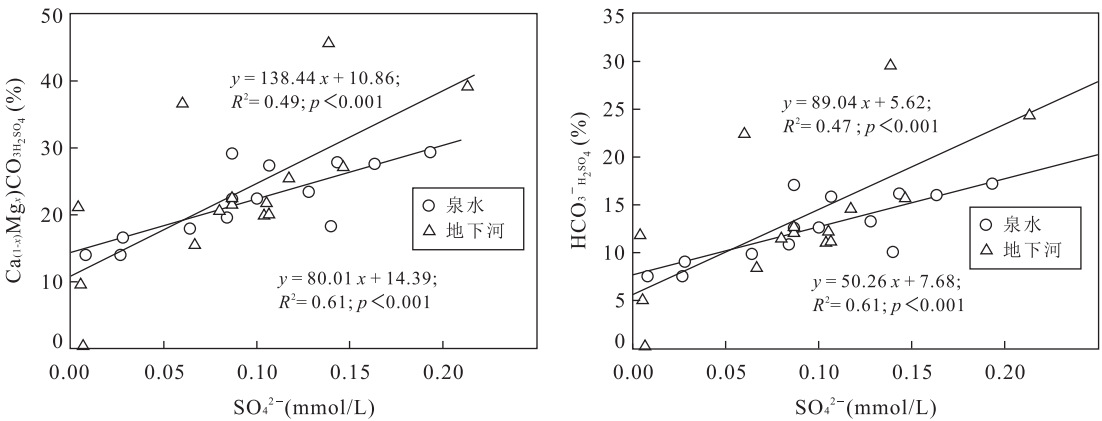


图 6  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度与硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例( $(\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x)\text{CO}_3\text{H}_2\text{SO}_4$ )关系(a)和与硫酸产生的  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占总  $[\text{HCO}_3^-]$  的比例关系(b)

Fig.6 Co-variation of  $\text{SO}_4^{2-}$  vs. proportion of carbonate rock produced by sulfuric acid (a) and DIC( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) produced by sulfuric acid (b)

表 2 不同溶蚀条件下  $\text{HCO}_3^-$  所占比例  
Table 2 Proportion of  $\text{HCO}_3^-$  in different corrosion conditions

| 溶蚀条件        | $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶蚀比例(%) | $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ (%) | $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$ (%) | $\text{HCO}_3^-$ 土壤大气 (%) |
|-------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|
| 硫酸、碳酸溶蚀碳酸盐岩 | 22.64                           | 13.04                                        | 86.96                                        | 43.48                     |
| 碳酸溶蚀碳酸盐岩    | 0                               | 0                                            | 100.00                                       | 50.00                     |

溶蚀碳酸盐岩的平均比例为 22.64%，产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占总 DIC 的平均比例为 13.04% (表 2)，由碳酸产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$ ) 占地下水总 DIC 的比例为 86.96%，其中来源于土壤大气中的  $\text{HCO}_3^-$  比例为 43.48%，在不考虑  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对地下水中  $\text{HCO}_3^-$  有贡献的情况下，计算岩溶碳汇效应时认为水体 DIC 的 50.00% 来源于土壤大气，因此，扣除硫酸对地下水中 DIC 的贡献后，岩溶碳汇效应将减少 13.04% ((50.00% ~ 43.48%) / 50.00%)。于爽等(2012)利用试片溶蚀速率以及 GIS 技术计算出桂林由酸雨产生的  $\text{CO}_2$  源占碳酸溶蚀作用  $\text{CO}_2$  汇的 24.45%，本文数值要小于该值，原因可能是酸雨降落到地表后经过土壤层的缓冲作用后，酸性强度有所降低(凌大炯等, 2007)，而溶蚀试片放置于空气中，直接接触到酸雨的作用。这也说明本文的计算结果具有较高的可信度。

当然，本计算方法主要是依据碳酸、硫酸溶蚀碳酸盐岩的化学反应，根据地下水中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度来计算硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例，其前提是  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  均来源于大气降水和岩溶作用。这对受人类污染影响严重的地下水并不适应，也不适应于有硅酸盐岩溶解的化学风化过程。

4 结论

桂林地区岩溶地下水中阳离子以  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  为主，阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  为主，分别占阳离子和阴离子组成的 90% 以上， $\text{SO}_4^{2-}$  的含量较低，主要来源于大气酸沉降。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$  更偏向于碳酸溶解端元，离硫酸溶解端元距离远，证实硫酸参与碳酸盐岩的溶解对地下水无机碳(DIC)及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的影响有限。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值跟  $\text{Sr}/\text{Ca}$  值一样，可以在一定程度上反映出地下水的径流条件。岩溶大泉和地下河由于径流条件的不同，两者的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值和  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值也存在明显差异。地下河为岩溶管道系统，径流条件好，水岩作用时间短，水从碳酸盐岩中获得的 Sr 的

量和重碳的比例少，其  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值低；岩溶大泉为裂隙溶洞系统，水的径流速度慢，水岩作用时间长，水从岩石中获得的 Sr 的量和重碳的比例多，其  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值高。

由化学计量关系计算出枯水期桂林岩溶区硫酸溶蚀碳酸盐岩的平均比例为 22.64%，产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 占总 DIC 的平均比例为 13.04%，碳酸产生的 DIC ( $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$ ) 占地下水总 DIC 的比例为 86.96%，其中来源于土壤大气中的  $\text{HCO}_3^-$  比例为 43.48%。因此，扣除硫酸对地下水中 DIC 的贡献后，岩溶碳汇效应将减少 13.04%。因此，桂林地区岩溶地下水中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量虽低，但大气酸沉降对碳酸盐岩的溶蚀作用及岩溶碳汇效应的干扰不容忽视。

References

Anderson, S.P., Drever, J.L., Frost, C.D., et al., 2000. Chemical Weathering in the Foreland of a Retreating Glacier. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7): 1173–1189.

Atekwana, E.A., Krishnamurthy, R. V., 1998. Seasonal Variations of Dissolved Inorganic Carbon and  $\delta^{13}\text{C}$  of Surface Waters: Application of a Modified Gas Evolution Technique. *Journal of Hydrology*, 205(3–4): 265–278.

Cao, J. H., Zhou, L., Yang, H., et al., 2011. Comparison of Carbon Transfer between Forest Soils in Karst and Clastic Areas and the Karst Carbon Sink Effect in Maocun Village of Guilin. *Quaternary Sciences*, 31(3): 431–437 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1001–7410.2011.03.05

Fang, J. Y., 1985. Sedimentary Facies of the Carbonate Rocks of the Upper Devonian in Guilin District, Guangxi. *Acta Sedimentologica Sinica*, 3(4): 73–83 (in Chinese with English abstract).

Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., et al., 1999. Global Silicate Weathering and  $\text{CO}_2$  Consumption Rates Deduced from the Chemistry of Large Rivers. *Chemical Geology*, 159(1–4): 3–30.

Galy, A., France-Lanord, C., 1999. Weathering Processes in the Ganges-Brahmaputra Basin and the Riverine Alkalinity Budget. *Chemical Geology*, 159(1–4): 31–60.

- Goldscheider, N., 2007. *Methods in Karst Hydrogeology*. Taylor & Francis, New York, 264.
- Han, G. L., Liu, C. Q., 2004. Water Geochemistry Controlled by Carbonate Dissolution: A Study of the River Waters Draining Karst-Dominated Terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 204(1–2): 1–21.
- Han, G. L., Liu, C. Q., 2005. Hydrogeochemistry of Rivers in Guizhou Province, China: Constraints on Crustal Weathering in Karst Terrain. *Advances in Earth Science*, 20(4): 394–406 (in Chinese with English abstract).
- Han, G. L., Liu, C. Q., 2006. Strontium Isotope and Major Ion Chemistry of the Rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*, 364(1–3): 165–174.
- Huang, Q. B., Kang, Z. Q., Qin, X. Q., et al., 2011a. Distribution Characteristics of  $\rho\text{Sr}^{2+}$ , Sr/Mg, Sr/Ca and Its Applications in Karst Water System of Xishui County. *Geological Science and Technology Information*, 30(4): 98–103 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Q. B., Liu, P. Y., Qin, X. Q., et al., 2011b. The Characteristics of Karst Carbon Sink in Guijiang Catchment. *Carsologica Sinica*, 30(4): 437–442 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Q. B., Qin, X. Q., Tang, P. P., et al., 2012. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  Characteristics of Groundwater in Different Karst Environmental Conditions. *Earth and Environment*, 40(4): 505–511 (in Chinese with English abstract). doi: 1672–9250(2012)04–0505–07
- Huang, Q. B., Qin, X. Q., Tang, P. P., et al., 2013. The Characteristic and Significance of Carbon Isotope ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) and Oxygen Isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ) Value in Different Type of Karst Water in Guilin. *Geochimica*, 42(1): 64–72 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, Y. J., Yuan, D. X., 2014. Geochemical Tracers to Characterize Effects of Urbanization on Karst Groundwater Quality from Nanshan Underground River System, SW China. *Quaternary Sciences*, 34(5): 1044–1053 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1001–7410.2014.05.13
- Jiang, Z. C., Yuan, D. X., 1999.  $\text{CO}_2$  Source-Sink in Karst Processes in Karst Areas of China. *Episodes*, 22(1): 33–35.
- Jiang, Z. C., Yuan, D. X., Cao, J. H., et al., 2012. A Study of Carbon Sink Capacity of Karst Processes in China. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(2): 129–134 (in Chinese with English abstract).
- Lang, Y. C., Liu, C. Q., Han, G. L., et al., 2005a. Characterization of Water-Rock Interaction and Pollution of Karstic Hydrological System: A Study on Water Chemistry and Sr Isotope of Surface/Groundwater of the Guiyang Area. *Quaternary Sciences*, 25(5): 655–662 (in Chinese with English abstract).
- Lang, Y. C., Liu, C. Q., Zhao, Z. Q., et al., 2005b. Chemical Compositions of Surface and Ground Waters of Guiyang City: Discussion of Water-Rock Interaction and Contamination in Karstic Hydrological System. *Advances in Water Science*, 16(6): 826–832 (in Chinese with English abstract).
- Li, J., Liu, C. Q., Li, L. B., et al., 2010. The Impacts of Chemical Weathering of Carbonate Rock by Sulfuric Acid on the Cycling of Dissolved Inorganic Carbon in Changjiang River Water. *Geochimica*, 39(4): 305–313 (in Chinese with English abstract).
- Ling, D. J., Zhang, J. E., Ouyang, Y., 2007. Advancements in Research on Impact of Acid Rain on Soil Ecosystem: A Review. *Soils*, 39(4): 514–521 (in Chinese with English abstract).
- Liu, C. Q., Jiang, Y. K., Tao, F. X., et al., 2008. Chemical Weathering of Carbonate Rocks by Sulfuric Acid and the Carbon Cycling in Southwest China. *Geochimica*, 37(4): 404–414 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z. H., 2012. New Progress and Prospects in the Study of Rock-Weathering-Related Carbon Sinks. *Chin Sci Bull (Chin. Ver.)*, 57(2–3): 95–102 (in Chinese). doi: 10.1360/972011–1640
- Liu, Z. H., Dreybrodt, W., Liu, H., 2011. Atmospheric  $\text{CO}_2$  Sink: Silicate Weathering or Carbonate Weathering? *Applied Geochemistry*, 26: S292–S294.
- Qian, J. P., Ye, J., 2009. Environmental Problems in Guilin City with the Comprehensive Prevention Countermeasures. *Mineral Resources and Geology*, 23(2): 183–191 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, D. S., Zhuang, D. F., Hu, Y. F., et al., 2004. Estimation of Carbon Sink Capacity Caused by Rock Weathering in China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 29(2): 177–182, 190 (in Chinese with English abstract).
- Shawan, S. D., Andrew, L. H., 2002. Strontium and Carbon Isotope Constraints on Carbonate-Solution Interactions and Inter-Aquifer Mixing in Groundwaters of the Semi-Arid Murray Basin, Australia. *Journal of Hydrology*, 262: 50–67.
- Telmer, K., Veizer, J., 1999. Carbon Fluxes,  $\text{PCO}_2$ , and Substrate Weathering in a Large Northern River Basin, Canada: Carbon Isotope Perspectives. *Chemical Geology*, 159(1–4): 61–86.

- Tesoriero, A. J., Pankow, J. F., 1996. Solid Solution Partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  to Calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(6): 1053–1063.
- Weinbauer, M. G., Velimirov, B., 1995. Calcium, Magnesium and Strontium Concentrations in the Calcite Sclerites of Mediterranean Gorgonians (Coelenterate: Octocorallia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 40(1): 87–104.
- Yuan, D. X., 1999. Progress in the Study on Karst Processes and Carbon Cycle. *Advance in Earth Sciences*, 14(5): 425–432 (in Chinese with English abstract).
- Yu, S., He, S. Y., Yang, H., et al., 2012. Research on Carbon Source Effect of Acid Rain in a Typical Carbonate Rock Area, Guangxi. *Earth and Environment*, 40(1): 44–49 (in Chinese with English abstract). doi: 1672–9250 (2012)01–0044–06
- Zhang, H. B., He, S. Y., Yu, S., et al., 2012a. Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors of the River Water in the Guijiang. *Carsologica Sinica*, 31(4): 395–401 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H. B., Yu, S., He, S. Y., et al., 2012b. Analysis on the Chemical Characteristics of the Atmospheric Precipitation in Guilin. *Carsologica Sinica*, 31(3): 289–295 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. B., Jiang, Y. J., Qiu, S. L., et al., 2012. Agricultural Activities and Carbon Cycling in Karst Areas in Southwest China: Dissolving Carbonate Rocks and  $\text{CO}_2$  Sink. *Advances in Earth Science*, 27(4): 466–476 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 曹建华, 周莉, 杨慧, 等, 2011. 桂林毛村岩溶区与碎屑岩区林下土壤碳迁移对比及岩溶碳汇效应研究. 第四纪研究, 31(3): 431–437.
- 方积义, 1985. 桂林地区上泥盆统碳酸盐岩沉积相. 沉积学报, 3(4): 73–83.
- 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. 地球科学进展, 20(4): 394–406.
- 黄奇波, 康志强, 覃小群, 等, 2011a. 习水县岩溶水系统  $\rho(\text{Sr}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})/\rho(\text{Mg})$  分布特征及其应用. 地质科技情报, 30(4): 98–103.
- 黄奇波, 刘朋雨, 覃小群, 等, 2011b. 桂江流域岩溶碳汇特征. 中国岩溶, 30(4): 437–442.
- 黄奇波, 覃小群, 唐萍萍, 等, 2012. 不同岩溶环境条件下岩溶地下水中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  特征. 地球与环境, 40(4): 505–511.
- 黄奇波, 覃小群, 唐萍萍, 等, 2013. 桂林地区不同类型岩溶地下水中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的特征及意义. 地球化学, 42(1): 64–72.
- 蒋勇军, 袁道先, 2014. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪——以重庆南山老龙洞地下河系统为例. 第四纪研究, 34(5): 1044–1053.
- 蒋忠诚, 袁道先, 曹建华, 等, 2012. 中国岩溶碳汇潜力研究. 地球学报, 33(2): 129–134.
- 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等, 2005a. 贵阳市地表水地下水化学组成: 喀斯特水文系统水—岩反应及污染特征. 水科学进展, 16(6): 826–832.
- 郎赞超, 刘丛强, 韩贵琳, 等, 2005b. 贵阳市区地表/地下水化学与锶同位素研究. 第四纪研究, 25(5): 655–662.
- 李军, 刘丛强, 李龙波, 等, 2010. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响. 地球化学, 39(4): 305–313.
- 凌大炯, 章家恩, 欧阳颖, 2007. 酸雨对土壤生态系统影响的研究进展. 土壤, 39(4): 514–521.
- 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等, 2008. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, 37(4): 404–414.
- 刘再华, 2012. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望. 科学通报, 57(2–3): 95–102.
- 钱建平, 叶军, 2009. 桂林市环境问题及综合防治对策. 矿产与地质, 23(2): 183–191.
- 邱冬生, 庄大方, 胡云锋, 等, 2004. 中国岩石风化作用所致的碳汇能力估算. 地球科学——中国地质大学学报, 29(2): 177–182, 190.
- 袁道先, 1999. “岩溶作用与碳循环”研究进展. 地球科学进展, 14(5): 425–432.
- 于爽, 何师意, 杨慧, 等, 2012. 酸雨对广西典型碳酸盐岩地区碳源效应研究. 地球与环境, 40(1): 44–49.
- 张红波, 何师意, 于爽, 等, 2012a. 桂江流域河流水化学特征及影响因素. 中国岩溶, 31(4): 395–401.
- 张红波, 于爽, 何师意, 等, 2012b. 桂林岩溶区大气降水的化学特征分析. 中国岩溶, 31(3): 289–295.
- 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等, 2012. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例. 地球科学进展, 27(04): 466–476.