

赵光帅, 朱义年, 谢银财, 等. 不同水体在大气环境中对碳酸盐岩溶蚀过程及溶解无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 演变规律[J]. 中国岩溶, 2025, 44(1): 124-135, 146.

DOI: 10.11932/karst20250109

不同水体在大气环境中对碳酸盐岩溶蚀过程及溶解无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 演变规律

赵光帅^{1,2,3,4}, 朱义年², 谢银财^{1,3}, 沈利娜^{1,4}, 吴华英^{1,4}, 李腾芳^{1,4}, 黄奇波^{1,4}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 3. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心/岩溶动力系统与全球变化国际联合研究中心, 广西 桂林 541004; 4. 广西平果喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 广西 平果 531406)

摘要: 碳酸盐岩溶解是一种发生在地球浅表层环境下的特殊地质过程, 因其地球化学过程具有低温性、开放性、敏感性和生物参与性等特点, 导致岩溶水体溶解无机碳(DIC)浓度及其稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)值的多变性。本研究开展大气开放环境中不同水体浸泡碳酸盐岩试片实验, 探究大气降水、降水流经岩溶土壤及进入碳酸盐岩含水层再出露地表后对碳酸盐岩溶蚀的影响及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的演变规律。结果表明降水及降水在土壤中渗流再出露地表后, 即使无水生光合植物和土壤 CO_2 的持续输入, 其对碳酸盐岩仍具有较强的溶蚀作用, 而相同条件下岩溶管道/裂隙水出露地表后对碳酸盐岩溶蚀作用微弱或不溶蚀。在无水生光合植物和土壤 CO_2 持续输入的大气开放系统水体中, 当 $\text{SO}_4^{2-} > 29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{NO}_3^- > 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 产生的盐效应和与阳离子形成的离子对作用可显著提高方解石溶解度, 促进方解石溶解。土壤渗流水和岩溶管道/裂隙水出露地表后水中 CO_2 在数小时内即可完成脱气作用, 并使水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值显著增重, 增幅可达+10.98‰。

关键词: 丫吉试验场; 碳酸盐岩溶解; 大气开放环境; 溶解无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素; CO_2 脱气

创新点: (1) 从盐效应和离子对作用角度明确了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 对碳酸盐岩溶蚀的影响, 厘清了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 对方解石溶解度控制的浓度阈值; (2) 通过无水生光合植物和土壤 CO_2 持续输入的控制环境, 明晰了单一 CO_2 脱气对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分馏的影响。

中图分类号: P641.3 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2025)01-0124-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

虽然全球大陆碳酸盐岩的分布面积(约 15.2%)小于硅酸盐岩(约 41.8%), 但碳酸盐矿物风化的快速

动力学过程使其贡献了全球大河中约 68% 的溶解无机碳(DIC)^[1-2]。自然界中方解石的溶解/结晶受环境温度、 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)、水动力条件、水层厚度和溶液中 Ca^{2+} 浓度等多因素的控制, 并具有温度愈高、

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U21A2041); 广西自然科学基金面上项目(2025GXNSFAA069711, 2025GXNSFAA069865); 中央引导地方专项(XZ202301YD0005C); 国家自然科学基金(42372294); 中国地质调查局地质调查项目(DD20230081)

第一作者简介: 赵光帅(1989—), 男, 博士, 主要从事岩溶环境地球化学与气候变化研究。E-mail: zgskarst@163.com。

通信作者: 吴华英(1983—), 女, 博士, 研究方向: 岩溶水文地质。E-mail: wuhuaying@mail.cgs.gov.cn。

收稿日期: 2024-09-24

$p\text{CO}_2$ 愈低、流速愈快、水层厚度愈大、溶液中 Ca^{2+} 浓度愈高,方解石结晶速率愈快的规律^[3-4]。通常,方解石结晶速率随水中 Ca^{2+} 浓度的增加呈近似线性增加^[4],但有研究发现在 CaSO_4 溶液中, SO_4^{2-} 浓度的升高可提高方解石的溶解度,进而促进方解石溶解^[5]。中国西南岩溶区有面积裸露分布的碳酸盐岩,该区同时是我国酸雨主要沉降区之一,因降水产生的土壤渗流水及岩溶地下水中不仅富含 Ca^{2+} 同时也含较高浓度的 SO_4^{2-} ,在此条件下不同类型水体中水化学组分如何影响碳酸盐岩的溶蚀过程需进一步深入研究。

DIC的自然循环过程中,同位素分馏很大且变化范围很宽,光合作用、呼吸作用和 CO_2 脱气作用是影响水中溶解无机碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)值的主要因素^[6-8]。光合作用和呼吸作用由水生生物贡献,水体 CO_2 脱气通常因 $p\text{CO}_2$ 、水动力、温度等因素导致。 CO_2 脱气可导致水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增重,同时可使方解石饱和指数(SI)升高,研究发现当水体中 CaCO_3 浓度达到其饱和浓度的5~10倍时,即发生方解石沉淀^[9-10]。水气界面 CO_2 脱气过程主要发生在地下水出露转为地表水的早期阶段,且随径流时间或路径的增加,脱气量大大减小,形成相对稳定的岩溶水体无机碳库^[11]。Jiang等^[6]研究发现重庆水房泉泉水出露地表后水体碱度、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 $p\text{CO}_2$ 在几小时内均下降到最低值,但各指标浓度在夜间因水生植物呼吸作用而逐渐升高,甚至高于泉水中相同指标浓度; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则在泉水出露后逐渐升高,也因夜间水生植物呼吸作用而降低。Pu等^[7]研究发现受地下水补给的岩溶溪流中 $p\text{CO}_2$ 与DIC浓度存在一定程度的正相关性,水中光合植物通过光合/呼吸作用控制 $p\text{CO}_2$ 继而影响DIC浓度,且夜间水生植物呼吸作用下 CO_2 脱气作用并不能控制水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的增重。Jiang等^[6]的研究也表明水生植物的光合作用和呼吸作用是岩溶地下水出露地表后 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的主要控制因素。

岩溶作用是一种发生在地球浅表层环境下的特殊地质过程,与大气圈、水圈、生物圈密切相关^[12],因其地球化学过程具有低温性、开放性、敏感性和生物参与性等特点^[13-15],导致岩溶水体中DIC浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的多变性。前人研究多聚焦于河流、湖泊、水库和地下河等,而天然条件下以上对象具有土壤

CO_2 持续输入和水生光合植物生长的属性,两者对水体中DIC浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化具有显著的控制作用。文章选取中国西南岩溶酸雨沉降区——桂林丫吉岩溶试验场为研究对象,开展大气降水、土壤水、岩溶地下水在大气环境中对碳酸盐岩溶蚀的室内实验研究,排除土壤 CO_2 持续输入和水生光合植物的影响,探究酸雨条件下不同类型水体中水化学组分对碳酸盐岩溶蚀过程的影响及 CO_2 脱气和水气界面 CO_2 交换对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值演变的控制,研究结果将进一步提升酸雨条件下岩溶区碳循环的理论认知,同时可为精准评估酸雨条件下流域岩溶碳汇效应提供数据支持。

1 研究区概况与实验方法

1.1 研究区概况

研究区为桂林市东南郊约8 km的丫吉岩溶试验场(图1),试验场出露地层岩性为上泥盆统融县组(D_3r)浅灰色中厚层状泥晶、亮晶灰岩。试验场为一独立的水文地质系统,流域总面积约 2 km^2 ,大气降水为试验场地下水唯一补给来源,降水由洼地底部落水洞或溶蚀裂隙入渗补给地下水,地下水由东向西径流,含水岩组为融县组灰岩,溶蚀裂隙、管道为主要含水介质。峰丛西侧与峰林平原交界带发育3处季节性泉和1处常年性下降泉(S31),4处泉为试验场地下水的主要排泄方式。试验场土壤为棕褐色钙质壤土,分布十分不均匀,洼地底部、坡脚和垭口处土壤分布较连续,厚度0.3~1.5 m,局部 $>2\text{ m}$;坡面土壤则呈零星、斑块状分布在不同微地貌形态中。研究区无人类活动干扰。

研究区位于南岭的越城岭与海洋山之间的湘桂走廊,受气候、多山和盆地的影响,市域静风出现的频率高,大气污染物扩散能力差,酸雨灾害较为严重^[16]。近20年桂林市降水pH的年均值范围为4.39~8.12,酸雨频率范围为10.7%~90.1%,平均值为65.0%,大气中 SO_2 仍是降水酸化的主要贡献者^[16]。

1.2 实验方法

前人研究发现岩溶土壤对酸雨的缓冲作用主要发生在表土层(土壤深度 $<30\text{ cm}$)^[17-18],依据桂林市降水pH特征,本实验采用pH为4.5的硫酸型酸雨分别淋溶深度为10 cm、20 cm和30 cm的岩溶土壤,

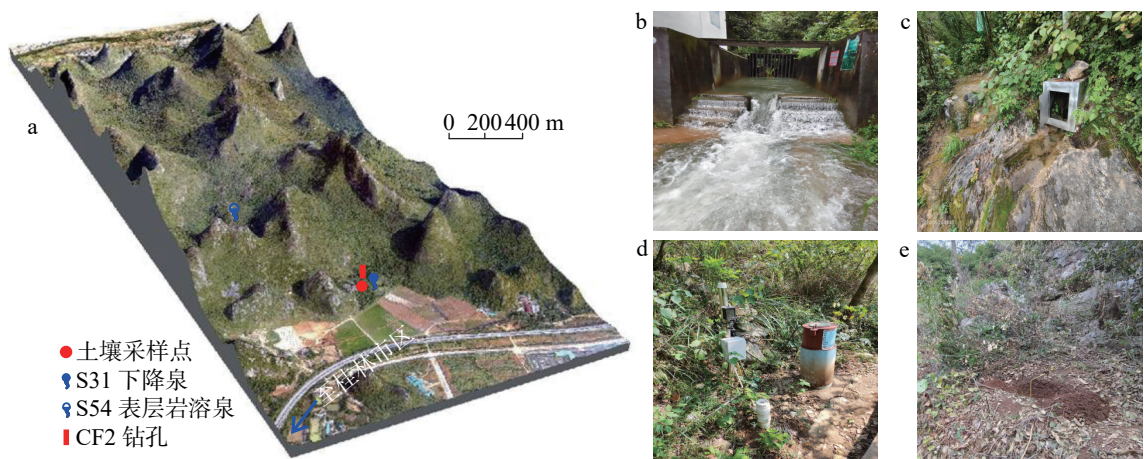


图 1 研究区位置及采样点周边环境 (a-研究区位置; b-S31 下降泉; c-S54 表层岩溶泉; d-CF2 钻孔; e-土壤采样点)
Fig. 1 Location of the study area and the surrounding environment of sampling points (a:location of the study area;
b:S31 spring; c:S54 epikarst spring; d:CF2 borehole; e:soil sampling point)

土壤采集于试验场山脚, 主要理化参数见表 1, 模拟酸雨配制方法及淋溶实验过程参照作者之前研究^[17], 收集淋出液用于动态浸泡实验。2023 年 5 月 11 日收集大气降水(该场降水持续时间为 5 月 10 日至 11 日), 12 日上午采集试验场 S31 下降泉、S54 表

层岩溶泉和 CF2 钻孔水三种岩溶管道/裂隙水。3 种厚度土壤淋出液、大气降水和 3 种岩溶水各收集 2700 mL, 并于 12 日 16:03 开始浸泡实验(分别记为 L10、L20、L30、CP、CS31、CS54 和 CCF2)。实验装置见图 2 和照片 1, 实验操作方法如下:

表 1 桂林丫吉试验场坡面土壤主要理化指标含量

Table 1 Contents of major physicochemical indicators in the slope soil of Yaji Experimental Site

深度/cm	pH	容重/ g·cm ⁻³	含水率/%	水溶性盐总量/ mg·kg ⁻¹	阳离子交换量/ cmol·kg ⁻¹	碳酸钙/ g·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹	δ ¹³ C _{有机碳} /‰	δ ¹³ C _{无机碳} /‰
0~10	6.66	1.18	29.8	100	30.5	5.97	72.6	-21.36	-13.45
10~20	6.34	1.02	31.2	120	30.4	9.36	55.9	-19.24	-12.88
20~30	6.42	0.93	32.7	190	30.4	11.4	45.2	-17.03	-16.22

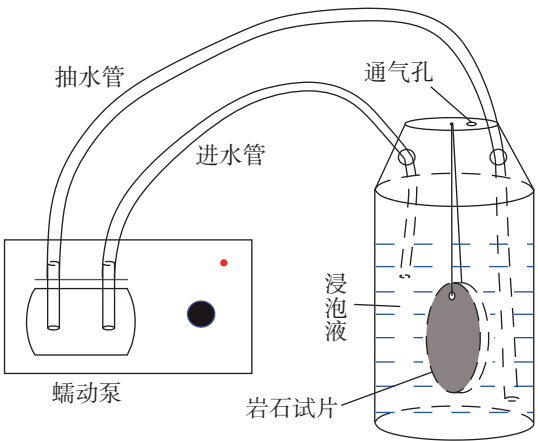


图 2 动态浸泡实验装置

Fig. 2 Dynamic soak experimental device

(1) 将 3 种土壤淋出液、大气降水及 3 种岩溶水各平均分成 9 份, 每份 300 mL, 8 份做浸泡液, 1 份用



照片 1 动态浸泡实验

Photo 1 Dynamic soak experimental

于润洗浸泡装置。

(2) 浸泡液内悬挂一块石灰岩试片(其尺寸及主要化学成分见表 2), 浸泡液与大气相通(开放系统)。

(3) 采用蠕动泵使浸泡液始终处于流动状态, 蠕动泵转数单位为 30, 控制流速约 0.645 mL·s⁻¹。

(4) 试验开始后, 分别在浸泡第 6 h、12 h、24 h、

表 2 岩石试片尺寸及主要化学成分
Table 2 Sizes and major chemical components of rock tablets

试片岩性	采样点	形状	直径/mm	高度/mm	表面积/cm ²	CaO	MgO	CO ₂	酸不溶物
						质量分数/%			
灰岩	桂林市七星岩	圆饼状	40	3	28.9	55.69	0.42	42.97	0.67

48 h、120 h、240 h、480 h 和 720 h 取出岩石试片、收集浸泡液。

本实验为大气开放系统, 大气 $p\text{CO}_2$ 约为 420 ppmv, 实验中无水生光合植物和土壤 CO_2 输入, 环境温度 19~26 $^{\circ}\text{C}$, 除浸泡 6 h 和 12 h 的浸泡液外其它浸泡液收集时间均为自然天的整数倍, 环境温度相差 0~2 $^{\circ}\text{C}$ 。

实验开始前清洗风干试片, 实验结束后风干试片, 用梅特勒-托利多 ML204 电子天平测定实验前后岩石试片的质量差, 电子天平分度值 0.1 mg。收集浸泡液将其放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 保温箱中并送至自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心检测。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 采用电感耦合等离子光谱仪(赛默飞世尔 iCAP 7600 ICP-OES)检测; SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 、 Cl^{-} 采用离子色谱仪(万通 883)检测; HCO_3^{-} 采用滴定法检测, 相对标准偏差 1.2%; $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{(\text{DIC})}$ 采用 253 Plus 气体同位素质谱仪与 GasBench II 联机检测, 允许偏差 $\pm 0.20\%$ 。

运用 Phreeqc v2.11(U.S. Geological Survey) 软件分析浸泡液中方解石饱和指数和 CO_2 分压; 采用 IsoSource v1.3(U.S. Environmental Protection Agency) 完成浸泡液中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 来源比分析。

2 结果与分析

2.1 浸泡液中岩石试片质量变化规律

CP 中岩石试片质量降低幅度在所有浸泡液中最高(图 3), 表明降水对试片的溶蚀作用最为强烈, 且溶蚀作用主要发生在浸泡初始 120 h 内, 随浸泡时间增加试片质量持续降低, 单位时间的溶蚀强度也逐渐降低, 最强溶蚀速率约为 $19.7 \text{ mg}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。L10 和 L20 在初始 48 h 主要表现为试片溶蚀, 而后出现方解石矿物结晶, 试片质量由降低转为升高但整体仍低于初始试片质量。L30 试片质量变化转折点在 240 h, 土壤厚度可显著控制淋出水体中 $p\text{CO}_2$, 继而影响水体对碳酸盐岩的溶蚀强度。CS54 和 CCF2 均在初始 6 h 内表现为试片溶蚀, 而后出现方

解石矿物结晶, 试片质量逐渐增加并大于初始试片质量。不同浸泡液内试片溶蚀强度大致表现为 $\text{CP} > \text{L10} > \text{L20} \approx \text{L30} > \text{CCF2} \approx \text{CS54} \approx \text{CS31}$, 降水在土壤中渗流后对试片的溶蚀强度显著高于岩溶管道/裂隙水。降水中基本无 Ca^{2+} , 由于无同离子效应其对试片表现出较强的溶蚀作用; 土壤淋出液虽含有 Ca^{2+} , 但溶解了大量的土壤 CO_2 , 对试片也表现出强溶蚀作用; 钻孔水处于相对封闭空间, 含水层内压强较大, $p\text{CO}_2$ 较高, 转至开放系统后 CO_2 快速逸出, 实验初始 6 h 内 CCF2 的试片溶蚀强度大于 CS54 和 CF31, 之后转为方解石矿物结晶沉淀。

2.2 浸泡液中主要水化学组分变化规律

不同类型浸泡液 pH 均为中性至弱碱性, 变异系数为 1.28%~4.13%(表 3)。L10 至 L30 中 Ca^{2+} 浓度和电导率均随浸泡时间增加而微弱升高; CS54、CS31 和 CCF2 中 Ca^{2+} 浓度和电导率则随浸泡时间增加均逐渐下降并在浸泡 120 h 趋于稳定, 且稳定浓度均低于 L10 至 L30 中同指标浓度(图 4)。CP 中 Ca^{2+} 、 HCO_3^{-} 和电导率均随浸泡时间增加而缓慢升高, 且三个指标均在浸泡第 240 h 趋于稳定, 但稳定后的浓度均低于其它浸泡液中同指标的浓度。除 CP 外, 其它浸泡液中 HCO_3^{-} 浓度均随浸泡时间增加而降低; 浸泡 24 h 后不同厚度土壤淋出浸泡液中 HCO_3^{-} 浓度均趋于稳定且浓度差值减小; 岩溶管道/裂隙水浸泡液在 120 h 后 HCO_3^{-} 浓度趋于稳定且浓度差值也减小, 但其平均值低于淋出浸泡液中 HCO_3^{-} 平均浓度。不同类型浸泡液水化学组分达稳定状态后 Ca^{2+} 、 HCO_3^{-} 浓度和电导率均表现为淋出浸泡液 $>$ 岩溶管道/裂隙水浸泡液 $>$ 降水浸泡液。除 CP 外, 浸泡液中 $p\text{CO}_2$ 均表现为在初始 6 h 内快速降低而后趋于稳定, 且浸泡液 $p\text{CO}_2$ 与大气 $p\text{CO}_2$ 差值越大 CO_2 脱气速率越快。 $p\text{CO}_2$ 达平衡稳定后各浸泡液 $p\text{CO}_2$ 主要表现为淋出浸泡液(1 000~3 000 ppmv) $>$ 岩溶管道/裂隙水浸泡液(1 000 ppmv) $\approx$ 降水浸泡液。CP 初始 $p\text{CO}_2$ 仅为 114 ppmv, 但在浸泡 6 h 后其 $p\text{CO}_2$ 快速升高至 743 ppmv, 之后缓慢升高, 在浸泡 48 h 升至最大值 1 866

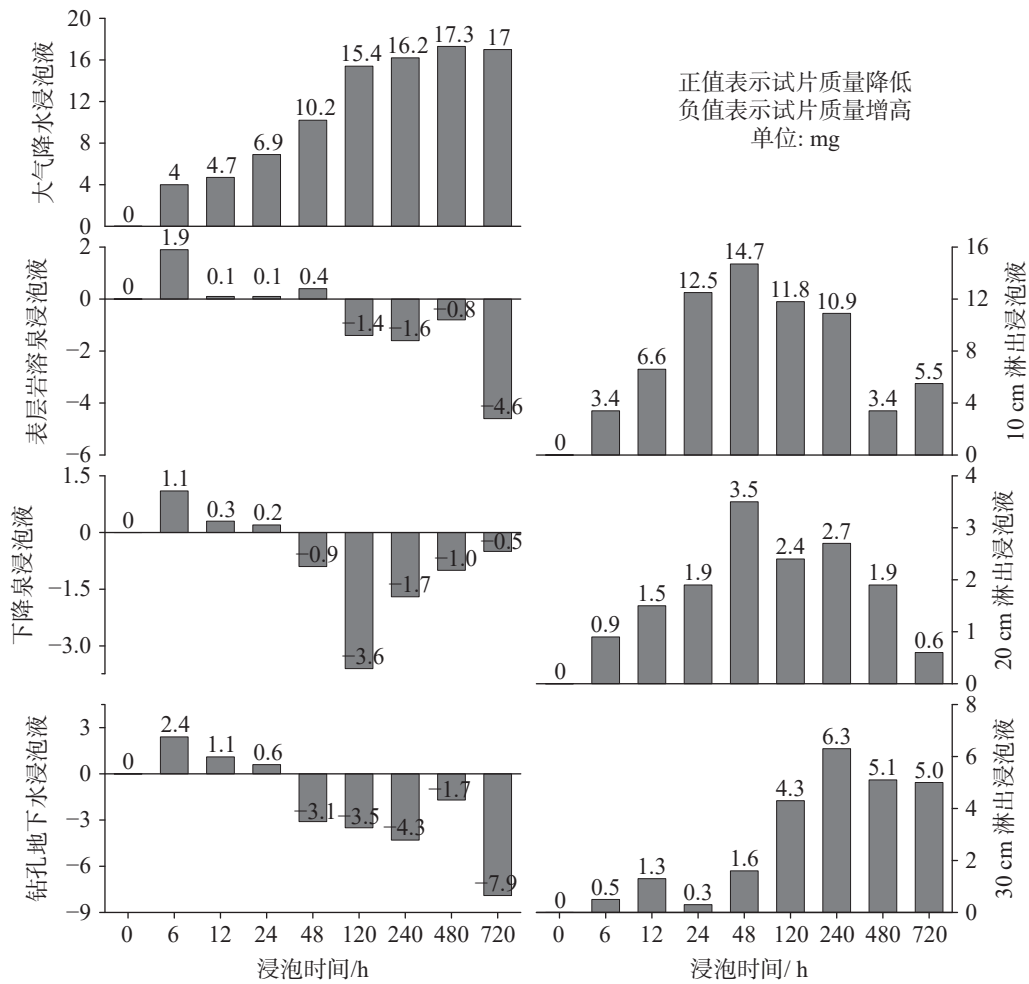


图3 不同类型浸泡液中岩石试片质量差值

Fig. 3 Quality differences of rock tablets in various types of soaking solutions

ppmv, 其主要原因可能为大气 CO_2 溶解于浸泡液形成碳酸溶蚀岩石试片, 该过程会促进大气 CO_2 的溶解, Pu 等^[7] 研究也认为 CO_2 水合过程中产生碳酸溶解碳酸盐使水体富含 DIC, 而高浓度的 DIC 反映了较高的 $p\text{CO}_2$ 。所有浸泡液稳定状态时 $p\text{CO}_2$ 均高于大气 $p\text{CO}_2$ (420 ppmv), 前者为后者的 2~8 倍。

2.3 浸泡液中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化规律

实验末期浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相比初始值明显偏正 (图 5), 这可能因浸泡液中 CO_2 脱气^[8]、水气界面 CO_2 交换^[18] 和岩石试片溶蚀所致。除 CP 外, 浸泡液初始 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均处于研究区土壤 CO_2 和第四系大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间^[19-20], $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值范围 -18.21‰ ~ -12.66‰ 。随浸泡时间增加浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐升高并处于大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和岩石试片 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值范围 -5.79‰ ~ 3.11‰ 。除 L10 外, 其它浸泡液在 48 h 时 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均临近大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

随浸泡时间增加 L10 至 L30 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值差值逐渐减小, 而 CS54、CS31 和 CCF2 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在所有时间段均较为接近, 随浸泡时间增加不同类型浸泡液中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均趋于相同。初始降水水样中 DIC 含量较低, 无法检测其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 但在浸泡 6~24 h 内其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大致相等, 而后 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值缓慢升高并稳定在约 -3.2‰ , 表明初始 24 h 可能主要为 CP 吸收大气 CO_2 , 当浸泡液中碳酸达一定浓度时试片开始溶蚀, 大气 CO_2 输入与试片溶蚀达到平衡时 CP 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 -3.2‰ 。

3 讨论

3.1 浸泡液中方解石溶解/结晶的影响因素

除 CP 外, 浸泡实验中方解石始终处于饱和状态 (图 6), 但由岩石试片质量差值 (2.1 节) 可知浸泡液中存在方解石的溶解与结晶。水体中方解石溶解/结

表 3 浸泡液水化学指标检测结果统计
Table 3 Statistics of testing results of water chemical indexes in soaking solutions

浸泡液 类型		pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	电导率	pCO ₂	δ ¹³ C _{DIC}
			mg·L ⁻¹								us·cm ⁻¹	ppmv	‰
L10 (n=9)	最大值	8.07	51.80	17.48	6.02	2.46	149.00	36.50	76.30	6.54	407.00	7 709	-3.18
	最小值	7.20	37.81	15.10	4.69	1.38	108.69	31.84	/	4.58	326.00	931	-16.64
	平均值	7.59	46.52	16.06	5.09	1.74	124.68	33.29	-	5.01	378.56	3 281	-10.63
	标准差	0.30	4.39	0.87	0.50	0.38	11.89	1.55	-	0.61	25.43	2 152	4.60
	变异系数	3.95	9.43	5.40	9.76	21.74	9.54	4.67	-	12.19	6.72	66	-43.28
L20 (n=9)	最大值	7.74	56.36	18.55	3.58	2.97	243.96	7.38	119.72	7.86	449.50	12 749	-3.97
	最小值	6.88	50.72	17.45	3.11	2.56	134.18	6.41	/	7.23	329.00	4 121	-13.35
	平均值	7.19	53.56	17.84	3.34	2.78	153.27	6.76	-	7.51	388.33	6 982	-8.56
	标准差	0.30	2.16	0.39	0.13	0.13	34.58	0.35	-	0.19	33.10	2 481	3.00
	变异系数	4.13	4.02	2.16	3.99	4.80	22.56	5.13	-	2.55	8.52	36	-35.11
L30 (n=9)	最大值	7.76	64.70	23.34	1.40	2.72	231.78	9.56	164.67	9.64	539.00	16 749	-5.05
	最小值	7.17	52.57	21.46	0.94	1.97	105.73	7.65	0.19	8.60	421.00	3 499	-18.21
	平均值	7.41	57.68	22.28	1.07	2.17	147.52	8.43	107.26	8.89	480.39	6 963	-10.19
	标准差	0.21	5.05	0.57	0.14	0.23	41.28	0.55	68.79	0.31	42.66	3 928	4.58
	变异系数	2.78	8.75	2.57	13.35	10.56	27.98	6.55	64.13	3.54	8.88	56	-44.94
CP (n=9)	最大值	7.98	24.43	0.14	0.13	0.47	72.90	2.13	1.76	0.83	114.00	1 919	-3.11
	最小值	7.22	3.42	0.04	0.09	/	3.67	1.70	1.11	0.46	9.89	114	-12.66
	平均值	7.54	13.84	0.08	0.11	-	41.07	1.93	1.58	0.73	65.49	1 092	-6.18
	标准差	0.30	8.41	0.04	0.01	-	26.00	0.15	0.26	0.12	40.16	615	3.13
	变异系数	3.93	60.77	46.95	12.90	-	63.29	8.01	16.51	16.70	61.33	56	-50.65
CS54 (n=9)	最大值	7.94	92.31	0.61	0.15	0.82	238.81	10.16	38.75	3.03	432.00	3 648	-3.27
	最小值	7.55	39.31	0.41	0.03	0.04	73.48	7.04	35.87	2.65	195.00	904	-16.42
	平均值	7.80	59.62	0.46	0.10	0.45	135.38	7.91	37.98	2.87	288.67	2 050	-9.13
	标准差	0.13	20.54	0.06	0.03	0.27	66.03	0.89	0.98	0.15	89.99	992	5.57
	变异系数	1.65	34.44	13.36	35.13	60.51	48.77	11.24	2.59	5.41	31.18	48	-60.99
CS31 (n=9)	最大值	7.96	89.76	0.77	0.33	0.92	238.81	10.57	30.45	2.72	412.00	5 070	-3.38
	最小值	7.64	38.89	0.61	0.05	/	77.15	6.19	29.36	2.29	189.40	959	-16.11
	平均值	7.81	58.69	0.66	0.17	-	141.53	7.25	30.10	2.57	280.38	2 221	-9.18
	标准差	0.10	19.95	0.06	0.09	-	63.50	1.36	0.33	0.14	85.87	1 432	5.27
	变异系数	1.28	34.00	9.06	54.99	-	44.87	18.78	1.08	5.42	30.63	64	-57.37
CCF2 (n=9)	最大值	7.96	98.43	0.65	0.38	1.07	283.82	11.60	14.54	2.94	441.00	10 965	-2.51
	最小值	7.38	31.74	0.40	0.21	0.14	73.48	7.52	11.01	2.57	154.10	809	-16.09
	平均值	7.75	56.90	0.46	0.30	0.54	149.75	8.63	13.88	2.78	264.88	3 146	-9.05
	标准差	0.17	23.99	0.08	0.05	0.30	76.11	1.43	1.25	0.13	103.25	3 230	4.96
	变异系数	2.21	42.17	17.92	18.21	55.19	50.82	16.55	9.02	4.84	38.98	103	-54.81

晶主要受水中 $p\text{CO}_2$ 、环境温度、水动力条件、水层厚度和水中 Ca^{2+} 浓度等因素影响^[4]。实验过程中,收集浸泡液时环境温度相差 0~2 ℃,此温差对方解石溶解度的影响可以忽略不计^[21];各组实验装置和仪器参数相同,因此水动力条件和水层厚度也均无差异。

L10 至 L30 中试片质量差值受浸泡液水化学组分影响较为复杂(图 7), HCO_3^- 、 $p\text{CO}_2$ 均不能控制 3 种淋出浸泡液中方解石的溶解/结晶, Ca^{2+} 、电导率仅在 L30 中与方解石溶解/结晶有较好相关性。CP、CS54、CS31 和 CCF2 中试片质量差值与 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和电导率均有较好相关性,而与 $p\text{CO}_2$ 相关性较弱,表

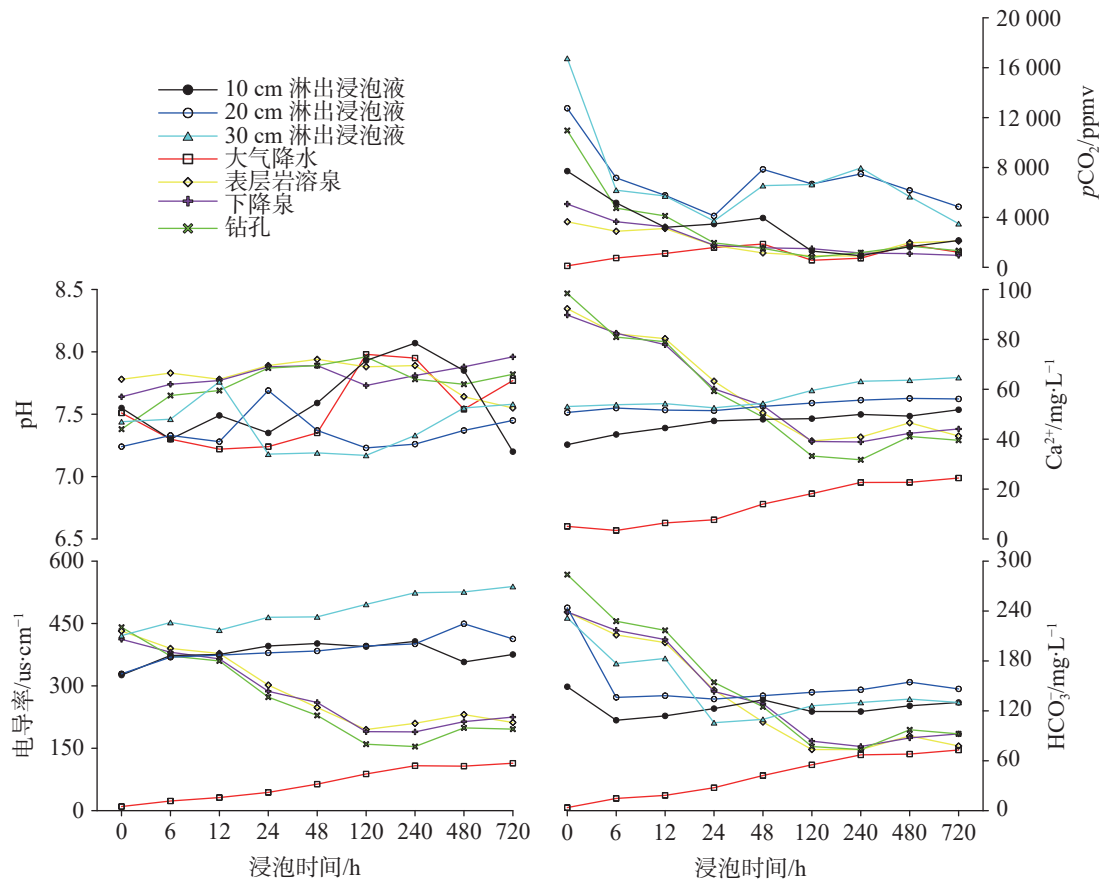


图 4 不同类型浸泡液中主要水化学指标变化特征

Fig. 4 Characteristics of changes in major hydrochemical indexes in various types of soaking solutions

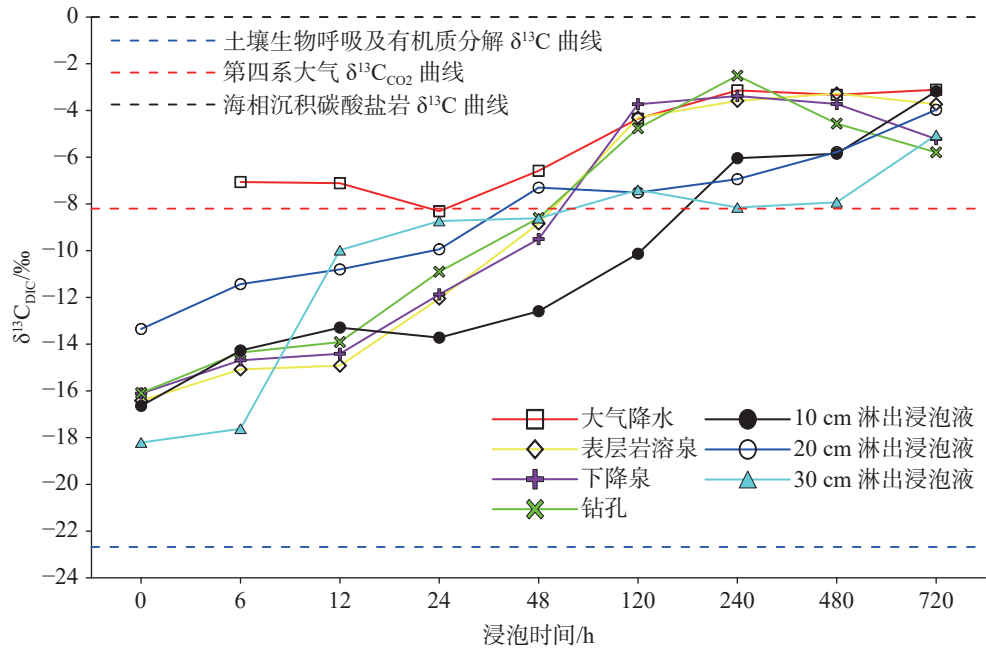


图 5 不同类型浸泡液中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化特征

Fig. 5 Characteristics of changes in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in various types of soaking solutions

明在无水生光合植物和土壤 CO_2 持续输入的大气开放水体中, CO_2 脱气速度极快, 水中 $p\text{CO}_2$ 很快进入

平衡状态, 而不再是控制方解石溶解/结晶的主要因素。相比于 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度, 电导率与岩石试片质

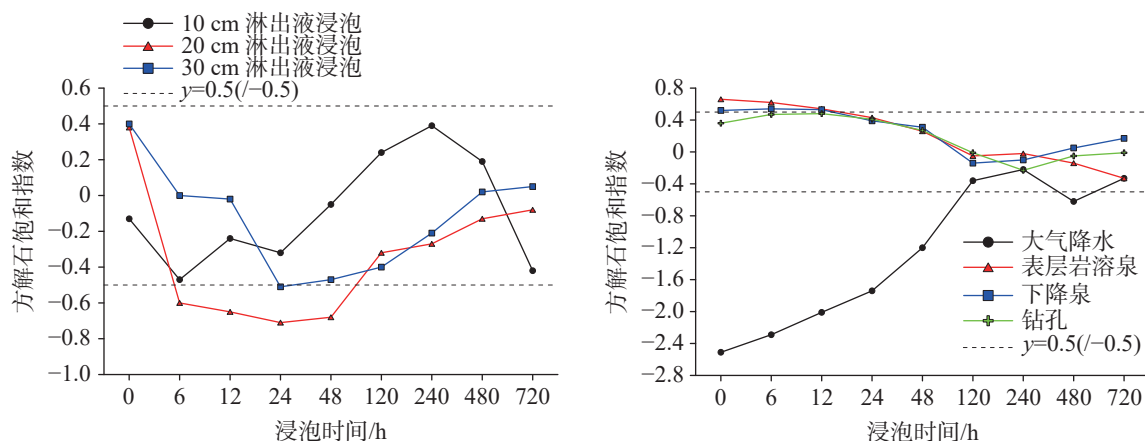


图6 不同类型浸泡液中方解石饱和指数变化特征

Fig. 6 Characteristics of changes in calcite saturation indexes in various types of soaking solutions

量差存在更好的相关性,电导率反映了水中总离子当量浓度的高低,可知在大气开放系统中浸泡液总离子当量浓度对岩石试片质量差值的影响要高于 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的同离子效应,其原因可能为水中某些离子的盐效应或离子对作用增强了方解石的溶解度。

3.2 浸泡液中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对方解石SI与岩石试片质量差的影响

由图8可知,浸泡液中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与方解石SI的相关性均不显著。除CP外,不同 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度下,浸泡液方解石均主要处于饱和状态。有研究指出 Na_2SO_4 溶液中 SO_4^{2-} 浓度达 $1200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时方解石才达到溶解饱和状态^[5],而本实验条件下 SO_4^{2-} 浓度在 $<1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时方解石也处于溶解平衡状态,可见水体中多离子组分比单一离子组分更易使方解石达溶解饱和状态。低 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 浓度下,岩石试片质量差值也无规律可循,但当 $\text{SO}_4^{2-} > 29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{NO}_3^- > 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,岩石试片质量均表现为降低(图9),表明较高浓度的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 均可提高方解石溶解度,促进方解石溶解。闫志为^[5]的研究也认为 SO_4^{2-} 产生的盐效应和与各种阳离子形成的离子对是造成方解石溶解度升高的主要原因。水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度较高时,依据 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度计算出的方解石SI可能并不能很好地解释方解石的溶解/结晶状态,应同时考虑水中各种离子产生的同离子效应、盐效应和离子对作用对方解石溶解/结晶的影响。

3.3 浸泡液中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 演变的控制因素

本实验条件下浸泡液中DIC存在土壤 CO_2 (除

CP组)、大气 CO_2 、试验场碳酸盐矿物(除CP组)和岩石试片4种来源,由于试验场碳酸盐岩和岩石试片均为 D_3r 灰岩且 $\delta^{13}\text{C}$ 值十分相近,故可将两者归为1种来源。采用IsoSource v1.3软件计算各端元对浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的贡献。IsoSource v1.3软件的增量和质量平衡容差分别设置为1.0%和0.01,输入各个来源及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为:①采集水样前,土壤 CO_2 直接溶解于采集水样,其 $\delta^{13}\text{C}$ 近似为 -22.68‰ ^[20];②由于实验为开放环境,大气 CO_2 应作为浸泡液中DIC来源之一,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -8.2‰ ^[19];③岩石试片的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 0‰ ^[22]。各端元贡献比见图10。

大气 CO_2 对初始淋出液和初始岩溶管道/裂隙水DIC均无贡献,但在浸泡6h内其贡献快速升高并在整个实验过程中维持稳定,稳定贡献比范围为 $0.220\sim 0.354$ (图10)。CP在初始48h内大气 CO_2 贡献比占绝对优势,而后下降并在浸泡240h后趋于稳定,稳定贡献比约0.380。除CP外所有初始浸泡液中DIC的主要贡献者均为土壤 CO_2 ,但随浸泡时间增加土壤 CO_2 贡献比均逐渐降低并稳定在 $0.076\sim 0.127$;碳酸盐岩贡献比在浸泡0~24h内低于其在初始浸泡液中的贡献,但在48h后其贡献比逐渐上升,这可能因实验初始阶段浸泡液中 CO_2 处于极快速的脱气状态,导致方解石结晶沉淀贡献比减小。实验中虽然大气 CO_2 贡献比始终处于平稳状态,土壤 CO_2 贡献比逐渐降低,但碳酸盐岩的贡献比却逐渐升高,这可能因为 CO_2 脱气和水气界面 CO_2 交换作用导致浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐偏正,致使碳酸盐岩对DIC的实际贡献与理论计算贡献存在较大差异,即浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增重并非为岩石试片贡献增加,

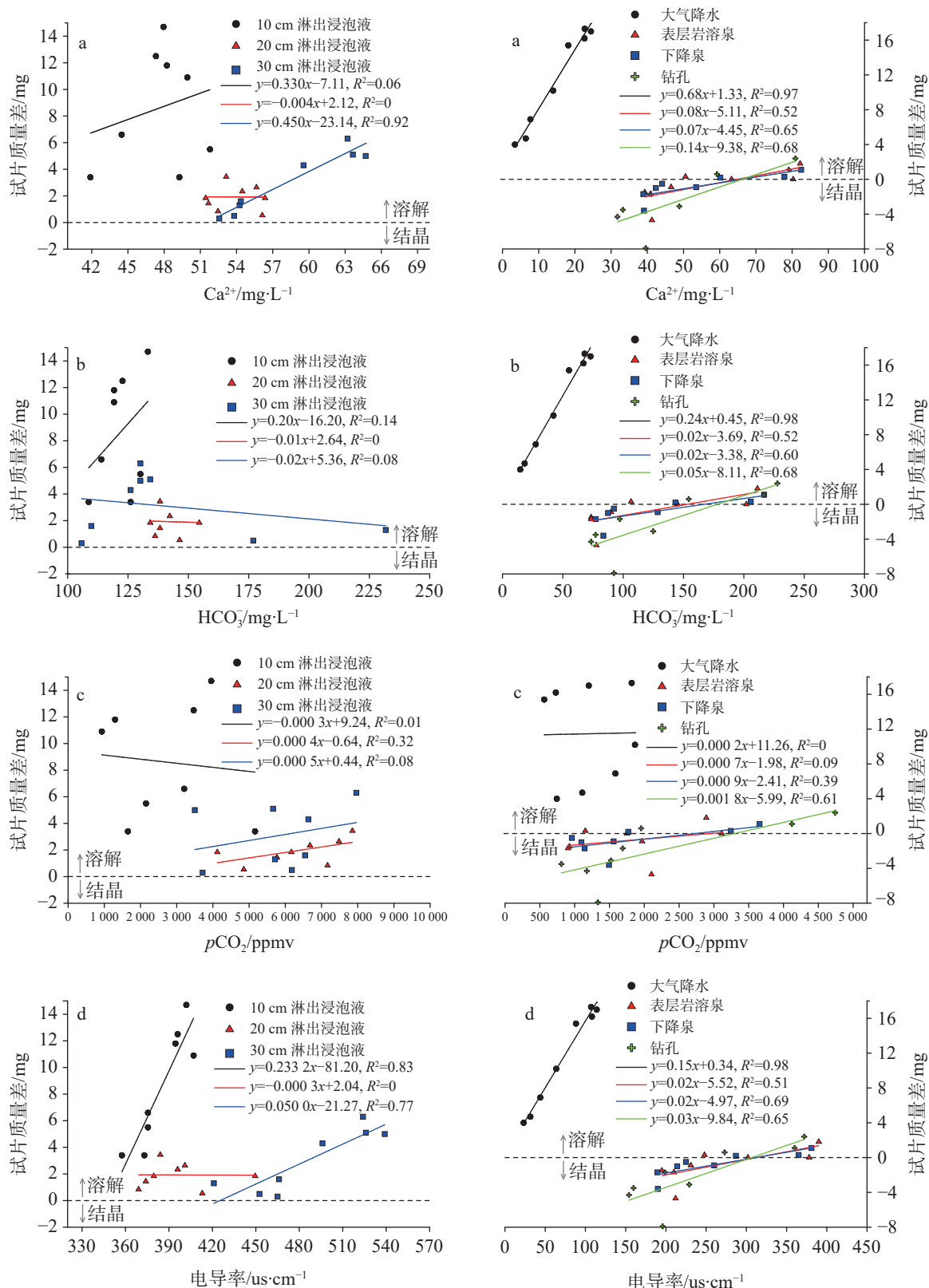


图7 不同类型浸泡液中主要水化学指标与试片质量差关系(除初始浸泡液; a- Ca^{2+} 与试片质量差; b- HCO_3^- 与试片质量差; c- $p\text{CO}_2$ 与试片质量差; d-电导率与试片质量差)

Fig. 7 Relationship between major hydrochemical indexes of the soaking solutions and quality difference of rock tablets. (Except for the initial soaking solution; a: Ca^{2+} vs. quality difference of rock tablets; b: HCO_3^- vs. quality difference of rock tablets; c: $p\text{CO}_2$ vs. quality difference of rock tablets; d: conductivity vs. quality difference of rock tablets)

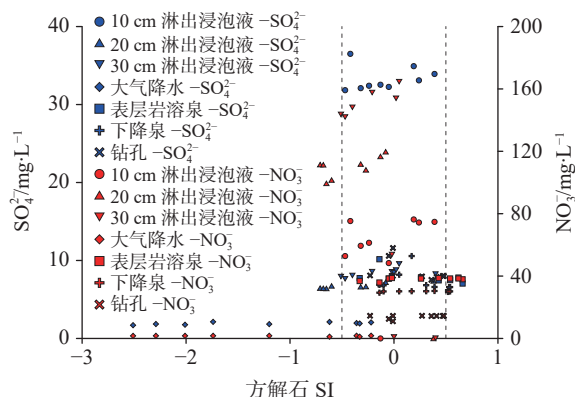
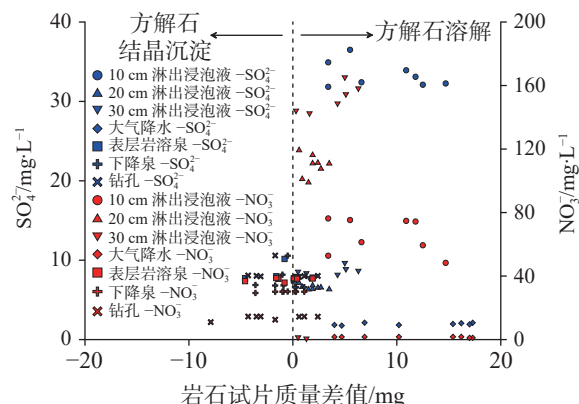
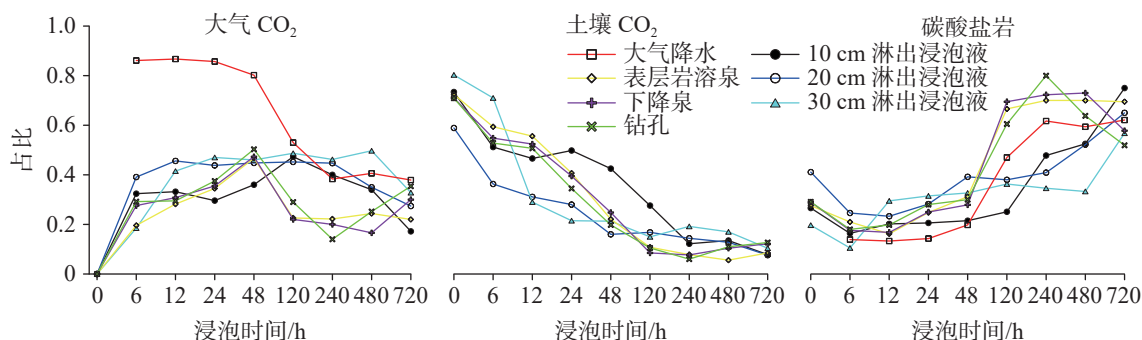
图8 浸泡液中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与方解石 SI 关系Fig. 8 Relationship between SO_4^{2-} , NO_3^- and calcite saturation index in soaking solutions图9 浸泡液中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与试片质量差值关系Fig. 9 Relationship between SO_4^{2-} , NO_3^- and quality difference of rock tablets in soaking solutions

图10 各端元对浸泡液中 DIC 贡献的变化趋势

Fig. 10 Change trend of the contributions of various sources to DIC in soaking solutions

而是碳同位素分馏所致。有研究发现由于 CO_2 脱气分馏作用, 水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值可升高达 +5‰^[23-24]。

4 结论

降水及降水在土壤中渗流再出露地表后对碳酸盐岩具有较强的溶蚀作用, 而岩溶管道/裂隙水在大气环境中对碳酸盐岩溶蚀作用微弱或不溶蚀。不同类型水体在大气环境中对碳酸盐岩溶蚀强度大致表现为大气降水 > 土壤淋出液 > 岩溶管道/裂隙水。

实验初始阶段 3 种土壤淋出浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相差较大, 而 3 种岩溶管道/裂隙水浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值所有时间段均较为接近。由于 CO_2 脱气作用, 随浸泡时间增加, 不同类型浸泡液 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均逐渐升高并趋于相同, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值由最初的 -18.21‰~-12.66‰ 上升至 -5.79‰~-3.11‰。

在无水生光合植物和土壤 CO_2 持续输入的大气开放系统水体中, 当 $\text{SO}_4^{2-} > 29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{NO}_3^- > 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 产生的盐效应和与阳离子形成的离子

对作用可显著提高方解石溶解度, 促进方解石溶解。

在无水生光合植物和土壤 CO_2 持续输入的大气开放系统水体中, 水中 CO_2 脱气速度极快, $p\text{CO}_2$ 很快进入平衡状态, 其不再是控制方解石溶解/结晶的主要因素; CO_2 脱气作用是水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正的主要原因, 并致使土壤或大气 CO_2 对水体 DIC 的实际贡献与理论计算贡献存在较大差异。

参考文献

- [1] Goldscheider N, Chen Z, Auler A S, Bakalowicz M, Broda S, Drew D, Hartmann J, Jiang G, Moosdorf N, Stevanovic Z, Veni G. Global distribution of carbonate rocks and karst water resources[J]. Hydrogeology Journal, 2020, 28: 1661-1677.
- [2] Zhang S, Bai X, Zhao C, Tan Q, Luo G, Wang J, Li Q, Wu L, Chen F, Li C, Deng Y, Yang Y, Xi H. Global CO_2 consumption by silicate rock chemical weathering: Its past and future[J]. Earth's Future, 2021, 9: e2020EF001938.
- [3] Dreybrodt W, Buhmann D, Michaelis J, Udsowski E. Geochemically controlled calcite precipitation by CO_2 -outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions[J]. Carsologica Sinica, 1992, S1: 9-24.

- [4] 刘再华, Dreybrodt W. 方解石沉积速率控制的物理化学机制及其古环境重建意义[J]. *中国岩溶*, 2002, 21(4): 252-257.
LIU Zaihua, Dreybrodt W. Physicochemical mechanisms of rate-determining of calcite deposition and their implications for paleo-environmental reconstruction[J]. *Carsologica Sinica*, 2002, 21(4): 252-257.
- [5] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. *中国岩溶*, 2008, 27(1): 24-31.
YAN Zhiwei. Influences of SO_4^{2-} on the solubility of calcite and dolomite[J]. *Carsologica Sinica*, 2008, 27(1): 24-31.
- [6] Jiang Y J, Hu Y J, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool[J]. *Journal of Hydrology*, 2013, 478: 157-168.
- [7] Pu J B, Li J H, Khadka M B, Martin J B, Zhang T, Yu S, Yuan D. In-stream metabolism and atmospheric carbon sequestration in a groundwater-fed karst stream[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1343-1355.
- [8] Zhang T, Li J H, Pu J B, Martin J B, Khadka M B, Wu F, Li L, Jiang F, Huang S, Yuan D. River sequesters atmospheric carbon and limits the CO_2 degassing in karst area, southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 92-101.
- [9] Omelon C R, Pollard W H, Andersen D T. A geochemical evaluation of perennial spring activity and associated mineral precipitates at Expedition Fjord, Axel Heiberg Island, Canadian High Arctic[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21: 1-15.
- [10] 周小萍, 蓝家程, 张笑微, 徐尚全. 岩溶溪流的脱气作用及碳酸钙沉积: 以重庆市南川区柏树湾泉溪流为例[J]. *沉积学报*, 2013, 31(6): 1014-1021.
ZHOU Xiaoping, LAN Jiacheng, ZHANG Xiaowei, XU Shangquan. CO_2 outgassing and precipitation of calcium carbonate in a karst stream: A case study of Baishuwan spring in Nanchuan, Chongqing[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(6): 1014-1021.
- [11] 章程, 肖琼. 桂林漓江水体溶解无机碳迁移与水生光合碳固定研究[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(4): 555-564.
ZHANG Cheng, XIAO Qiong. Study on dissolved inorganic carbon migration and aquatic photosynthesis sequestration in Lijiang River, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(4): 555-564.
- [12] 袁道先, 刘再华, 林玉石, 等. 中国岩溶动力系统[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 1-275.
YUAN Daoxian, LIU Zaihua, LIN Yushi, et al. Karst dynamic systems of China[M]. Beijing: Geology Press, 2002: 1-275.
- [13] Li W, Yu L J, Yuan D X, Xu H B, Yang Y. Bacteria biomass and carbonic anhydrase activity in some karst areas of southwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2004, 24: 145-152.
- [14] Zhang C, Yuan D X, Cao J H. Analysis of the environmental sensitivities of a typical dynamic epikarst system at the Nongla monitoring site, Guangxi, China[J]. *Environmental Geology*, 2005, 47: 615-619.
- [15] 章程, 袁道先. IGCP448: 岩溶生态系统全球对比研究进展[J]. *中国岩溶*, 2005, 24(1): 83-88.
ZHANG Cheng, YUAN Daoxian. IGCP448: Progresses of world correlation of karst ecosystem[J]. *Carsologica Sinica*, 2005, 24(1): 83-88.
- [16] 黄奇波, 吴华英, 程瑞瑞, 李腾芳, 罗飞, 赵光帅, 李小盼. 桂林岩溶区石灰土壤对酸雨缓冲作用的观测及其对岩溶碳汇的指示意义[J]. *地球学报*, 2022, 43(4): 461-471.
HUANG Qibo, WU Huaying, CHENG Ruirui, LI Tengfang, LUO Fei, ZHAO Guangshuai, LI Xiaopan. Buffering effect of lime soil on acid rain and its influence on the evaluation of the karst carbon sink effect. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 43(4): 461-471.
- [17] 赵光帅, 黄奇波, 朱义年, 李腾芳, 普政功. 石灰土对硫酸型酸雨缓冲过程模拟及碳汇效应研究[J]. *中国岩溶*, 2022, 41(5): 796-807.
ZHAO Guangshuai, HUANG Qibo, ZHU Yinian, LI Tengfang, PU Zhenggong. Simulation of buffering process and carbon sink effect of lime soil on sulfuric acid rain[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(5): 796-807.
- [18] Zhao G, Huang Q, Zhu Y, Xu Y, Pu Z. Simulation of the buffering process of karst soil on sulfuric acid rain and the characteristic of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and the carbon sink flux in Guilin City, southwest China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2023, 82: 296.
- [19] Cuntz M. Carbon cycle: a dent in carbon's gold standard[J]. *Nature*, 2011, 477: 547-548.
- [20] Yang H, Zhou L, Huang L, Cao J, Groves C. A comparative study of soil carbon transfer between forest soils in subtropical karst and clasolite areas and the karst carbon sink effect in Guilin, Guangxi, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74: 921-928.
- [21] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及 CO_2 对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(1): 7-10.
YAN Zhiwei, LIU Huili, ZHANG Zhiwei. Influences of temperature and P_{CO_2} on the solubility of calcite and dolomite[J]. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(1): 7-10.
- [22] Shin W J, Chung G S, Lee D, Lee K S. Dissolved inorganic carbon export from carbonate and silicate catchments estimated from carbonate chemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2011, 15: 2551-2560.
- [23] Palmer S M, Hope D, Billett M F, Dawson J J C, Bryant C L. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidence from carbon isotope studies[J]. *Biogeochemistry*, 2001, 52: 321-338.
- [24] Doctor D H, Kendall C, Sebestyen S D, Shanley J B, Ohte N, Boyer E W. Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream[J]. *Hydrological Processes*, 2008, 22: 2410-2423.

Dissolution process of carbonate rocks by different types of water in atmospheric environment and $\delta^{13}\text{C}$ evolution of dissolved inorganic carbon

ZHAO Guangshuai^{1,2,3,4}, ZHU Yinian², XIE Yincui^{1,3}, SHEN Lina^{1,4},
WU Huaying^{1,4}, LI Tengfang^{1,4}, HUANG Qibo^{1,4}

(1. Institute of Karst Geology, CAGS / Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. International Research Centre on Karst under the Auspices of UNESCO/National Center for International Research on Karst Dynamic System and Global Change, Guilin, Guangxi 541004, China;

4. Pingguo Karst Ecosystem, National Observation and Research Station, Pingguo, Guangxi 531406, China)

Abstract Carbonate dissolution is a geological process that occurs in the shallow surface environment of the Earth. Due to its geochemical characteristics—such as low temperature, openness, sensitivity, and biological participation—it leads to variability in the concentration of dissolved inorganic carbon (DIC) and its $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) values in karst water. In addition, although the global distribution of carbonate rocks (approximately 15.2%) is smaller than that of silicate rocks (approximately 41.8%), the rapid kinetics of carbonate weathering contributes to approximately 68% of DIC in large rivers all over the world. Therefore, exploring the effects of different types of water on the dissolution of carbonate rocks, changes in DIC concentration, and carbon isotope characteristics are of great significance. This study selects the Yaji Karst Experimental Site, a karst area in Southwest China characterized by acid rain, as the research object to conduct experimental investigations in the atmospheric environment. Additionally, this study examines the effects of atmospheric precipitation, soil water, and karst groundwater on this process. The effects of continuous soil CO_2 input and aquatic photosynthetic plants are excluded. This study also explores the influence of hydrochemical components in different types of water on the dissolution of carbonate rocks under acid rain conditions. Besides, it examines the control of CO_2 degassing and CO_2 exchange at the water–gas interface on the evolution of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$.

The results indicate as follows, (1) Precipitation, along with its infiltration into the soil and subsequent exposure to the surface, still exert a significant dissolution effect on carbonate rocks, even in the absence of a continuous input of soil CO_2 and aquatic photosynthetic plants. However, under the same conditions, karst pipelines/fissure water exert weak or no dissolution effects on carbonate rocks after its exposure to the surface. (2) As the soaking time increases, the dissolution amount of carbonate rocks per unit time gradually decreases, and ultimately transforms into calcite crystals, with the highest dissolution rate of approximately $19.7 \text{ mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. Except for the precipitation soaking group, the concentrations of DIC in the other soaking solutions gradually decrease and tend to stabilize. Furthermore, the decrease in DIC in the karst groundwater soaking solution is greater than that in the soil leaching soaking solution. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values increase progressively with longer soaking time, ranging from an initial value of -18.21‰ to -12.66‰ , and reaching values between -5.79‰ and 3.11‰ . Except for the precipitation soaking group, the CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2$) in the other soaking solutions rapidly decreases and tends to stabilize. The stable $p\text{CO}_2$ level in each soaking solution is mainly observed: the $p\text{CO}_2$ level in soil leaching soaking solution (1,000–3,000 ppmv) is higher than that in karst pipeline/fissure water soaking solution (1,000 ppmv) but is roughly comparable to that in precipitation soaking solution. The level of stable $p\text{CO}_2$ in all soaking solutions is higher than that of atmospheric $p\text{CO}_2$ (approximately 420 ppmv), with the former being roughly two to eight times higher than the latter. (3) If water is in an open atmospheric system without continuous input of soil CO_2 and without aquatic photosynthetic plants, when concentrations of SO_4^{2-} exceed $29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ or concentrations of NO_3^- exceed $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the salt effect and ion pair effect produced by SO_4^{2-} and NO_3^- can significantly increase the solubility of calcite and promote its dissolution. If the

(下转第 146 页)

caves, informed by preliminary drilling data and exploration conditions specific to the Yinshawan Project. This model is a critical tool for understanding the subsidence behavior of steel casings in karst areas. This study classifies subsidence patterns into three distinct categories: single-row steel casing groups, triangular steel casing groups, and rectangular steel casing groups. It examines the mechanics of steel casing subsidence in areas affected by karst development. The method involves simulating specified displacements to retroactively analyze the sinking process of steel casing groups.

Through numerical simulations, this study examined the load-bearing characteristics of steel casing groups in various sinking modes. The findings reveal that the sinking modes differed significantly in terms of the maximum longitudinal and transverse bending moments experienced by the casings. For instance, in the single-row steel casing group, the maximum longitudinal bending moment was found to be 1,620 kN·m, while the maximum transverse bending moment was 664.6 kN·m. In the sinking mode of the steel casing group within the rectangular area, the maximum transverse bending moment in the non-sinking steel casing was 637.8 kN·m, and the maximum longitudinal bending moment was 2,144 kN·m; both of these values were found in the same steel casing. In the sinking mode of the triangular steel casing group, the maximum longitudinal bending moment in the non-sinking steel casing was 2,090 kN·m, and the maximum transverse bending moment was 922.2 kN·m.

The study offers detailed analysis of each sinking mode, highlighting the stress characteristics and potential risks of subsidence. Given these risks and the specific stress characteristics identified through simulations, a construction method in areas with significant covered caves, such as the project site in Yinshawan, should be prioritized. This method should focus on peripheral piling while selectively placing piles in the interior. This study provides valuable insights into the field of geotechnical engineering, offering guidance for future projects in similarly challenging environments.

Key words karst area, steel casing, bearing characteristics, numerical simulation, failure analysis

(编辑 张玲)

(上接第 135 页)

concentrations of SO_4^{2-} and NO_3^- in water are high, the saturation index of calcite, calculated based on Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations, may not accurately reflect the dissolution/crystallization state of calcite. Therefore, the simultaneous effects of various ions in water on calcite dissolution/crystallization should be considered, including ion effects, salt effects, and ion pair effects. (4) After soil vadose water or karst pipeline/fissure water is exposed to the surface, CO_2 in the water can complete the degassing process within a few hours. In the absence of a continuous input of soil CO_2 and aquatic photosynthetic plants, $p\text{CO}_2$ quickly reaches an equilibrium state and ceases to be the major factor controlling the dissolution/crystallization of calcite. The CO_2 degassing effect significantly increases the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value, with an increase of up to +10.98 ‰. This results in a substantial discrepancy between the actual and theoretical contributions of soil or atmospheric CO_2 to DIC.

Key words Yaji experimental site, carbonate rock dissolution, open atmospheric environment, $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon, CO_2 degassing

(编辑 杨杨)