

蓝高勇, 汪智军, 殷建军, 等. 岩溶泉补给地表溪流二氧化碳脱气作用研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 720 – 730.
LAN Gao - yong, WANG Zhi - jun, YIN Jian - jun, et al. Study on Carbon Dioxide Outgassing in a Karst Spring - fed Surface Stream [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 720 – 730. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202107310088】

岩溶泉补给地表溪流二氧化碳脱气作用研究

蓝高勇, 汪智军*, 殷建军, 唐伟, 吴夏, 杨会
(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)

摘要: 碳酸盐岩风化作用(即岩溶作用)能够吸收大气二氧化碳(CO₂), 形成溶解无机碳(DIC, dissolved inorganic carbon), 被认为是一种重要的陆地碳汇, 其在全球碳收支平衡和未来陆地增汇中可能会有重要贡献。然而, 目前对岩溶碳汇的稳定性还存在争议, 一些学者认为岩溶地下水出露地表后会发生 CO₂ 脱气, 对岩溶碳汇通量估算带来不确定性。本文以广西桂林长流水表层岩溶泉补给的溪流(约 2.7km 长)为例, 利用水化学和同位素质谱仪测试技术, 研究了溪水水化学指标和溶解无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)沿流程变化, 探讨了溪流 CO₂ 脱气过程、通量及其影响因素, 以更好地了解岩溶碳汇的稳定性。结果表明: 从泉口向下游, 在陡坡地段(C1 ~ C14 段, 长约 270m, 坡度约 10°), 溪水 pH 值、方解石饱和指数和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 沿流程分别升高了 0.9、0.9 和 1.8‰, 而 CO₂ 分压、电导率、Ca²⁺ 浓度和 DIC 浓度分别下降了 85%、34μS/cm、0.2mmol/L 和 0.7mmol/L, 说明溪水发生了显著的 CO₂ 脱气, 并伴随碳酸钙沉淀。而在平缓地段(C18 ~ C26 段, 长约 2.1km, 坡度 < 1°), 溪水各水化学指标和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化较小, 指示 CO₂ 脱气作用较弱。这些发现表明溪流 CO₂ 脱气受到了地形决定的水动力条件控制。另外, 在下游渠段, 受支流汇入影响, 溪水 pH 值和方解石饱和指数有所降低, 在一定程度上抑制了 CO₂ 脱气。溪流 CO₂ 脱气能够抵消部分岩溶作用固定的大气 CO₂ 量, 但是在长流水这一高地势、低流量且有碳酸钙沉积的环境下, 其抵消的量也仅占 29%。对于在低缓地区受流量很大的岩溶泉/地下河补给的河流, 其 CO₂ 脱气作用对岩溶碳汇的影响有限, 加之受可能增强的水生光合生物固碳效应影响, 岩溶碳汇应具有很高的稳定性。

关键词: 岩溶作用; 水化学分析; 同位素质谱法; 二氧化碳脱气; 碳酸钙沉积; 岩溶碳汇
要点:

- (1) 利用水化学和同位素技术分析了岩溶泉补给溪流二氧化碳脱气作用。
- (2) 溪流二氧化碳脱气作用及通量主要受地形决定的水动力条件影响。
- (3) 溪流碳酸钙沉积会造成岩溶碳汇不稳定, 但在地势平缓区其影响有限。

中图分类号: X143 **文献标识码:** A

碳循环不仅是自然生态系统中物质和能量迁移转化的重要过程之一, 而且对调节全球气候变化具有重要作用^[1]。陆地碳酸盐化学风化作用(即岩溶作用)能够吸收固定大气 CO₂, 形成溶解无机碳(DIC, dissolved inorganic carbon), 且 DIC 随后被输送到河流、湖泊和海洋中, 并被这些水体中的水生光合生物吸收利用, 最终转化成有机碳, 埋藏于水体底部, 因此碳酸盐风化作用被认为是一种重要的陆地碳汇^[2]。国内外研究表明, 全球碳酸盐风化作用吸收固定的 CO₂ 通量巨大, 每年可达 0.11 ~ 0.80Pg 碳, 约占陆地碳汇总量的 7% ~ 25%^[2-5]。刘再华等^[5-6]认为, 陆地碳酸盐风化 - 水生光合生物碳泵

收稿日期: 2021 - 06 - 23; 修回日期: 2021 - 07 - 31; 接受日期: 2021 - 08 - 28
基金项目: 国家自然科学基金项目(41807426); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA138097; 2018GXNSFBA050004; 2018GXNSFAA281320; 2020GXNSFAA159066); 广西重大科技创新基地建设项目(2018 - 242 - Z01)
第一作者: 蓝高勇, 硕士, 助理研究员, 从事同位素测试分析。E - mail: langaoyong@mail. cgs. gov. cn。
通信作者: 汪智军, 博士, 助理研究员, 从事岩溶环境与全球变化研究。E - mail: zhijun_wang@foxmail. com。

耦合过程至少在短时间尺度上能够代表一种净碳汇。由于陆地上碳酸盐岩分布较广,且碳酸盐岩溶蚀作用较硅酸盐岩强烈^[7],其固碳能力巨大,在全球碳收支平衡中起着重要作用。另外,岩溶作用具有动态变化的特点^[8-9],能够敏感地响应气候变化和地表植被覆盖/土地利用变化^[10-11],故通过在岩溶地区增加植被或改变土地利用方式,有潜力为未来人工增汇、实现碳中和作出巨大贡献。

然而,目前岩溶作用碳汇效应还受到地质学家们的质疑,他们认为碳酸盐风化过程中吸收固定的 CO₂ 会通过水中 CO₂ 脱气和碳酸钙沉淀作用而重新返回大气^[12]。这涉及岩溶碳汇的稳定性这一关键问题。在岩溶地区,岩溶泉或地下河水出露地表后,在水中和空气高二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)梯度驱动下,常会发生 CO₂ 脱气作用。特别地,在高地势变化区、跌水和瀑布等地,CO₂ 脱气作用尤为明显,并伴随有碳酸钙沉积^[13-17]。碳酸钙沉积作用会将水中重碳酸(HCO_3^-)转变为 CO₂,释放进入大气,这会在一定程度上抵消了岩溶作用吸收固定的 CO₂ 量,从而给岩溶碳汇估算带来不确定性。因此,有必要对岩溶地下水出露地表后 DIC 变化及 CO₂ 脱气作用开展深入研究,以便更好地了解岩溶作用碳汇效应。前人研究表明,岩溶泉补给溪流系统 CO₂ 脱气具有时空变化,且受到了诸多因素影响,如源泉水水化学、流量、地形和生物活动等^[13-17]。Hoffer – French 等^[13]研究了美国弗吉尼亚州 Falling 泉地表溪流,发现 CO₂ 脱气作用控制了溪水水化学演化,使得水中 pH 值和方解石饱和指数(SI_c)沿流程逐渐升高,在跌水和瀑布处还产生了碳酸钙沉积。周小萍等^[15-16]研究了重庆南川柏树湾表层岩溶泉溪流,也发现溪水 DIC 浓度沿流程逐渐降低,其降低的快慢反映了 CO₂ 脱气的强弱,他们发现脱气速率具有“枯水期 > 平水期 > 丰水期”的特点。然而,在岩溶泉补给的水池系统中,CO₂ 脱气作用较弱,且水池中的水生光合生物能够吸收利用 DIC,产生类似于海洋的“生物碳泵”效应^[18]。其他研究表明,在地形平缓、流量很大的岩溶地下河补给的河流^[19-20]或流经岩溶区的大型河流中^[21],水生生物代谢作用也能吸收固定 DIC,从而抑制 CO₂ 脱气。岩溶地下水的输入甚至能够抑制河流中生物呼吸作用产生的 CO₂ 排放^[22]。尽管前人研究已经对岩溶地下水补给地表溪/河流有了一些认识,但是大多数研究只侧重于溪水地球化学时空变化特征,缺少对不同类型 CO₂ 脱气的定量性研究,对不同地形下溪流 CO₂ 脱气作用认识也还有限。

溪流水化学指标和溶解无机碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)变化可以表征水体碳元素迁移转化,为研究溪流 CO₂ 脱气作用提供了重要手段^[14,20]。本文以广西桂林长流水表层岩溶泉补给的一条长约 2.7 km 的地表溪流为例,利用水化学和同位素质谱测试技术,从泉口向下游,沿流程对溪水进行监测研究。根据溪水水化学指标和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化,分析探讨溪流 CO₂ 脱气过程、通量及其影响因素,并估算 CO₂ 脱气通量及其相较于岩溶作用过程中吸收固定的大气 CO₂ 量的比例。根据长流水这一高地势、低流量且有碳酸钙沉积的环境下的溪流 CO₂ 脱气作用及影响因素,探讨和评估岩溶碳汇的稳定性,以期为岩溶作用碳汇效应提供更多证据。

1 研究区概况

长流水岩溶泉位于广西桂林市雁山区大埠乡付中村,海拔约 240m(图 1)。该区地处漓江西岸,属于中国南方喀斯特世界自然遗产核心区,地貌为典型的峰丛洼地。泉水补给区为一石峰环绕的岩溶洼地,面积约 1.5km²。区内出露地层主要为上泥盆统亮晶颗粒灰岩,局部为白云岩化泥晶颗粒灰岩或夹细晶白云岩。泉水自洼地西侧的石峰西坡中部流出,为典型的表层岩溶泉,其流量季节变化较大,雨季较高,旱季较低^[14]。泉水出露后,沿一较陡的渠道向坡下流动,而后进入峰林平原区,最终汇入良丰河的一条支流中(图 1),该段溪流总长度约 2.7km。

2 实验部分

2.1 样品采集

于 2020 年 5 月 28 日,自泉口向下游沿流程设置 26 个点(C1 ~ C26;图 1)采集水样,样品编号为 S1 ~ S26。其中,在 C1 ~ C14 段,相邻采样点间隔为 15 ~ 30m。在 C20 和 C24 点,对支流水及混合前(上游 5m 处)和混合后(下游 10m 处)干流水进行了采样。在溪流横断面中部进行现场测试和采样。用预先酸洗过的聚乙烯瓶采集 30mL 水样,并加入 2 ~ 3 滴饱和 HgCl₂ 溶液,用于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 测试。水样带回实验室后,置于冰箱中 4℃ 保存,48h 内进行测试。

2.2 实验测试

在野外,使用便携式多参数水质分析仪(德国 WTW)现场测定溪水水温、pH 和电导率(EC),其测量精度分别为 0.01℃、0.01pH 单位和 1μS/cm。利用碱度和钙度测试盒(德国 Merck 公司)现场测定水中碱度和 Ca²⁺ 浓度,精度分别为 0.1mmol/L 和



图1 广西桂林市长流水泉及溪水采样点位置

Fig.1 Locations of the Changliushui spring and sampling sites along the stream of Guilin City, Guangxi Autonomous Region

2mg/L。在每个点进行两次滴定,取平均值。根据所测水温、pH、碱度和 Ca^{2+} 浓度,使用 PHREEQC 3.0程序计算水中 $p\text{CO}_2$ 、总无机碳(TIC)和 HCO_3^- 浓度以及 SI_c 值。

水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值采用 GasBench II - IRMS 在线磷酸分解法^[23]进行测定。实验原理为:在 25℃ 实验条件下,水样中的溶解无机碳与磷酸反应全部生成 CO_2 ,在载气(He)携带下经恒温色谱柱分离纯化,导入同位素比值质谱仪进行碳同位素比值测定。测试仪器为 MAT253 型同位素质谱仪(美国 ThermoFinnigan 公司),前处理装置为 GasBench II (美国 ThermoFisher 公司)。仪器主要工作条件为:磁场加速电压 9533kV;样品平衡温度 25℃;色谱柱温度 45℃;氦气流速 2mL/min;样品采集时间 630s;样品采集参考气峰 5 次,样品峰 8 次;系统稳定性 $\geq 5 \times 10^{-6}\text{min}$;相对灵敏度 $\geq 0.2\text{A/mbar}$ 。 $\delta^{13}\text{C}$ 值测试结果相对于 VPDB 标准,精度优于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

2.3 坡度、流量和流速测量

在野外,利用数字水准仪(Trimble DiNi)测量了 C1 ~ C14 渠段的高度,观测精度达 0.3mm,安平精度 $\pm 0.2''$,并根据距离测量结果,换算成坡度。采样当天,在泉口处的矩形堰测定水位,换算为流量。在其他采样点,利用 LSH10 - 1QC 型便携式流速仪测定流速,测量范围为 0.01 ~ 5.00m/s,准确度为 $1.0\% \pm 1\text{cm/s}$,并根据渠宽和水深计算溪水流量。

3 结果与讨论

3.1 沿流程溪水水化学变化

采样当天,长流水岩溶泉流量为 27.9L/s,由于在采样前两天暴雨,该流量高于雨季平均值。泉水呈弱碱性,pH 值为 7.3。先前的研究已表明该泉水离子组成主要为 Ca^{2+} 和 HCO_3^- ,而其他离子浓度都很低^[15]。本研究中所测泉水 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度分别为 2.5mmol/L 和 4.9mmol/L,这个浓度与其他灰岩地区的岩溶泉水的浓度相近^[9,24-25],反映了流域和含水层内的灰岩溶蚀控制。泉水 $p\text{CO}_2$ 值为 $10^{-1.8}\text{atm}$,这个值与桂林地区土壤 $p\text{CO}_2$ 值($10^{-1.6} \sim 10^{-1.4}\text{atm}$)^[26]接近。水中 SI_c 值约为 0.2,显示系统内碳酸盐岩溶蚀作用已经达到化学平衡。

溪水水化学数据显示,自泉口(C1 点)向坡下至 C14 点,各水化学指标呈现出明显的变化趋势(表 1;图 2)。总体上,水温、pH 和 SI_c 沿流程逐渐升高,分别升高了 2.2℃、0.9 个 pH 单位和 0.9;而 $p\text{CO}_2$ 、EC、 Ca^{2+} 和 DIC 浓度不断降低,分别下降了 85%、34 $\mu\text{S/cm}$ 、0.2mmol/L 和 0.7mmol/L。水温升高主要是由于外界气温较高,溪水逐渐与外界进行热量交换。Wang 等^[14]发现在冬天气温较低时,泉水出露后沿流程水温则会逐渐降低。溪水其他指标的变化则主要与溪水 CO_2 脱气和碳酸钙沉积作用有关。具体解释如下。

表 1 各渠段地球化学指标沿流程变化幅度

Table 1 Amplitudes of downstream variation in geochemical indicators in different segments of the stream

渠段	坡度 (°)	高差 (m)	距离 (m)	Δ <i>T</i> (℃)	Δ <i>pH</i>	Δ <i>EC</i> (μS/cm)	Δ[Ca ²⁺] (mmol/L)	Δ[HCO ₃ ⁻] (mmol/L)	Δ <i>SI_c</i>	Δ <i>lgpCO₂</i>	Δδ ¹³ C _{DIC} (‰)
C1 ~ C14	9.9	47	270	+2.2	+0.9	-34	-0.2	-0.7	+0.9	-0.9	+1.8
C14 ~ C18	0.8	4	295	+1.1	-0.2	-9	-0.1	-0.3	-0.1	+0.2	-0.5
C18 ~ C19	3.8	13	190	+0.6	+0.2	-24	-0.1	-0.2	+0.1	-0.2	+0.6
C21 ~ C23	0.6	5	493	+0.6	-0.4	+18	+0.1	-0.1	-0.3	+0.4	-0.5
C25 ~ C26	0.2	5	1450	+1.8	+0.3	+4	-0.1	-0.1	+0.3	-0.2	+1.0

注: Δ 值为“+”,代表沿流程升高;Δ 值为“-”,代表沿流程降低。

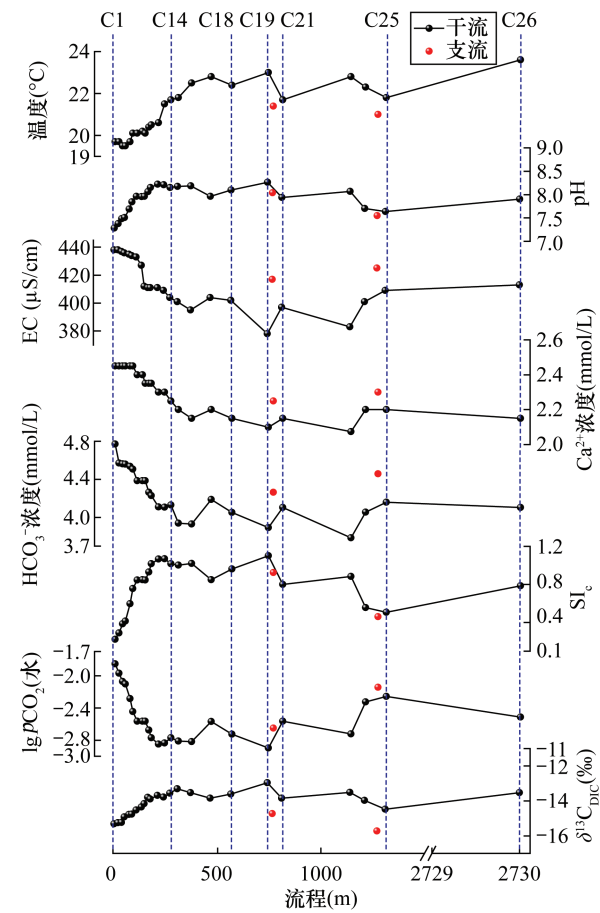
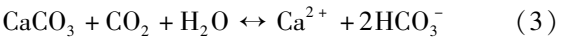


图 2 自泉口向下游溪水水文地球化学变化
Fig. 2 Downstream variations in the hydrogeochemistry of stream water

由于泉水 $p\text{CO}_2$ 值约是大气 $p\text{CO}_2$ 值 ($10^{-3.5}$ atm) 的 40 倍,故泉水出露地表后,在较高的 $p\text{CO}_2$ 梯度驱动下,水中的溶解态 CO_2 很容易通过分子扩散形式逸出进入空气。可以看到,沿流程溪水中 $p\text{CO}_2$ 呈指数降低,至 C13 点下降到 $10^{-2.8}$ atm 以下 (图 2)。最先逸出的 CO_2 主要为泉水中来自土壤的物理溶解的 CO_2 [14]。从以下岩溶作用反应式(1)和(2)可以看出,水中 CO_2 不断逸出会逐渐消耗 H^+ 离

子,从而使得 pH 值沿流程不断增高,在 C13 点达到 8.2。此外,由于 $p\text{CO}_2$ 降低会使得水中化学平衡遭到改变,从而导致水中矿物饱和指数不断升高 [27]。



至离泉口约 80m 的 C6 点,溪水 SI_c 值增大至 0.8,在 C12 点达到 1.1。已有研究表明,当 SI_c 值达到或超过碳酸钙晶体成核的临界阈值 0.5~0.8 时,水流中就会发生碳酸钙沉淀 [13]。这与野外观察一致,在 C5~C9 的渠道里可以看见大量钙华沉积。碳酸钙沉淀作用会消耗掉水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- [见反应式(3)的逆反应],从而使得溪水 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度以及 EC 值沿流程逐渐降低。与此同时,沉淀过程会伴随 CO_2 气体的生成和脱气,每沉积 1mol 的 CaCO_3 ,就会有 1mol 的 HCO_3^- 通过脱水/脱羟基作用释放出 1mol 的 CO_2 气体 [见反应式(3)],生成气态 CO_2 很容易从水中逸出。

C1~C14 渠段水化学出现较大变化的原因主要与渠道地形及其控制的水动力条件有关。自泉口 (C1 点) 至 C14 点,渠道较陡,坡度为 $3^\circ \sim 23^\circ$ (平均值为 10°)。该渠道中水层较薄,多为 2~5cm,且渠道内发育有多处边石坝、小跌水以及水坑,水流呈紊流。在这种水动力条件下,溪水中 CO_2 脱气速率高, SI_c 值升高速度快,有助于在渠道中发生碳酸钙沉积 [13-14]。

自 C14 至 C18 点,渠道坡度大大变缓,仅为 0.8° ,溪水水化学指标变化幅度较小 (表 1; 图 2)。在 C17 点,受部分稻田水的混入影响,溪水水化学有所变化。在 C18~C19 段,渠道转而变陡,坡度约为 4° ,溪水 pH 和 SI_c 值又有所升高,而 EC 值和 Ca^{2+} 浓度下降,指示发生了碳酸钙沉积。在 C20 点,有另一岩溶泉补给的溪流 A 汇入渠道中,溪流 A 流量为 23.0L/s,其流程较短,所以溪水具有较低的

温度、pH、 SI_e 值和较高的 pCO_2 、EC、 Ca^{2+} 浓度 (表 2)。该支流的混入也使得干流溪水水化学组成遭到了稀释。值得注意的是,混合后的溪水 pH 和 SI_e 值相比混合前的两股水都要低。这主要是因为碳酸盐体系中的化学平衡呈指数变化,而溶质混合为线性变化^[28],所以两股流量相近的水流混合会使得水流矿物饱和度变得更低。

表 2 支流汇入后溪水地球化学变化

Table 2 Changes in geochemistry of stream water caused by the mixing of tributaries

样品 编号	状态	HCO_3^- 浓度 (mg/L)	Ca^{2+} 浓度 (mg/L)	EC ($\mu S/cm$)	pH	pCO_2 ($10^{-3}atm$)	SI_e	$\delta^{13}C_{DIC}$ (‰)
S19	汇合前	228.6	84	378	8.3	1.3	1.1	-13.0
S20	支流 A	257.2	90	417	8.0	2.2	0.9	-14.7
S21	汇合后	248.8	86	397	7.9	2.7	0.8	-13.8
S23	汇合前	248.2	88	401	7.7	4.7	0.6	-14.0
S24	支流 B	274.7	92	425	7.6	7.2	0.5	-15.7
S25	汇合后	255.3	88	409	7.6	5.5	0.5	-14.5

自 C21 至 C22 点,渠道坡度小,流速慢,溪水水化学变化幅度不大(图 2)。而在 C22 ~ C23 段,溪水化学有较大改变,其原因也是有其他水流从两边水里流入溪流中。同 C20 处,C24 处支流 B 的混入也使得溪水水化学有所改变,但是由于支流 B 流量 (21.3L/s) 相较于干流较小,并没有使得混合后的溪水 pH 和 SI_e 值相比混合的水流都低。C25 至 C26 点为平原区,在长约 1.5km 的渠段内,坡度仅为 0.3°,溪水水化学变化幅度不大。

除了受物理化学过程控制外,溪水水化学的变化可能还受到水生生物代谢作用(如光合作用)的影响^[18-19]。在 C1 ~ C14 的渠道中,可以看见大量苔藓和藻类的生长。研究发现,藻类可以利用水中 CO_2 和 HCO_3^- 进行光合作用^[29],从而会改变水体水化学。但是,由于 C1 ~ C14 渠道较陡,水流速度快 (1~4m/s),且水中 DIC 浓度较大 (>4mmol/L),生物代谢作用对水化学的影响应该有限。只有在流速缓慢、较深的渠段,水生生物代谢作用才有可能会对溪水水化学产生影响。

3.2 沿流程溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值的变化特征

长流水泉水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值为 -15.3‰,这个值与开放系统下碳酸盐溶蚀产生的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 理论值 (-16‰) 接近^[30]。支流 B 的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值也较低,为 -15.72‰,说明该支流尚未发生强烈的 CO_2 脱气作用。溪流水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值变化范围为 -15.2‰ ~

-12.9‰。从泉口向下游,溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值变化趋势与 pH、 SI_e 一致,而与 pCO_2 、EC、 Ca^{2+} 浓度相反。自 C1 至 C14 点,溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值沿流程不断增高,增幅达 1.8‰(图 2)。同样地,在 C18 ~ C19、C25 ~ C26 段,溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值也呈现不同程度的升高趋势(表 1)。具有不同 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值的支流或其他水流的混入会显著地改变溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值。例如,支流 A 和 B 的汇入都使得溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 有所偏负(表 2)。

溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 演化与水温、 CO_2 脱气、碳酸钙沉积和生物作用等有关^[20,31]。一般地,气态 CO_2 和溶解态 CO_2 之间的同位素分馏较小,仅为 1.1‰^[30],故水中 CO_2 分子扩散对 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的影响较小。然而,由于 HCO_3^- 脱水/脱羟基过程中的同位素分馏要大得多,在 5~25℃ 时, $\delta^{13}C_{DIC}$ 值为 7.3‰~10.1‰,甚至更高,可达 20‰^[32]。因此,碳酸钙沉积引发的 CO_2 脱气能够使得溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 遭到很大改变。在长流水, $\delta^{13}C_{DIC}$ 值和 HCO_3^- 浓度呈线性负相关(图 3),表明碳酸钙沉淀引起的 CO_2 脱气可能是导致溪水中剩余 DIC 发生同位素富集的主要原因。由图 3 也可知,受碳酸钙沉积影响的上游渠道,其 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值和 HCO_3^- 浓度相比下游具有更高的斜率。生物代谢作用,如水生生物光合作用吸收 DIC,也可能会改变 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值^[20,33]。特别地,在流速缓慢、水较深之地,如 C25 ~ C26 的某些渠段,生物代谢作用可能对溪水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 升高有一定影响。

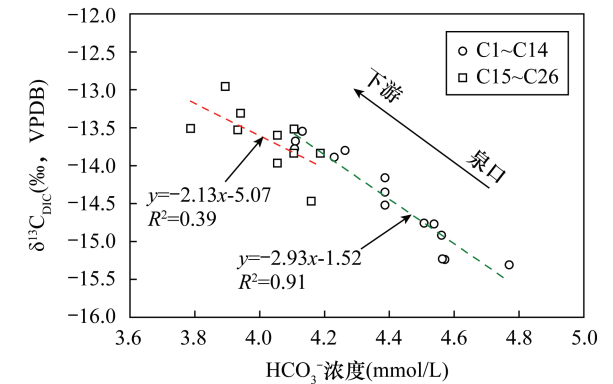


图 3 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值和 HCO_3^- 浓度相关性

Fig. 3 Correlationship between $\delta^{13}C_{DIC}$ values and HCO_3^- concentrations

3.3 溪水 CO_2 脱气通量及影响因素

3.3.1 溪水 CO_2 脱气通量计算

根据溪水水化学和 $\delta^{13}C_{DIC}$ 沿流程变化可知,从

泉口向下游存在两种不同类型的 CO₂ 脱气:一是,泉水中来自土壤的物理溶解的 CO₂ 脱气;二是,渠道里碳酸钙沉淀引发的 CO₂ 脱气。本文对这两种类型的 CO₂ 脱气进行定量分析,并估算岩溶泉水出露地表后沿溪流发生的 CO₂ 释放量占碳酸盐岩溶蚀过程中吸收固定的 CO₂ 量的比例。

一般地,可以根据上下游监测点溪水溶质浓度差来计算沿流程所发生的溶质质量转移。在此,使用 PHREEQC 3.0 程序获得的总无机碳(TIC)浓度沿流程的变化量来计算总的碳转移,即 $\Delta[\text{TIC}]$,单位为 mmol/L。由于 HCO₃⁻ 随 pH 变化,不能直接用来计算碳酸钙沉积过程中的 CO₂ 脱气。但从反应式(3)逆反应可以看出,每生成 1mol 的 CO₂,就会消耗 1mol 的 Ca²⁺,所以对于碳酸钙沉淀引发的 CO₂ 脱气($\Delta[\text{CO}_2]_p$),可根据 Ca²⁺ 浓度差值($\Delta[\text{Ca}^{2+}]$)计算。由于溪水 Mg²⁺ 离子含量较低,仅为 0.2 mmol/L,且沿流程变化很小^[14],故其对 CO₂ 脱气的贡献可以忽略不计。最后,利用公式(4)计算出物理溶解的 CO₂ 的脱气量($\Delta[\text{CO}_2]_d$)。

$$\begin{aligned}\Delta[\text{CO}_2]_d &= \Delta[\text{TIC}] - \Delta[\text{CO}_2]_p \\ &= \Delta[\text{TIC}] - 2 \times \Delta[\text{Ca}^{2+}]\end{aligned}\tag{4}$$

表 3 列出各渠段的 CO₂ 转移量计算结果。可以看出自泉口 C1 点至 C14 点,在约 270m 的距离内,物理溶解的 CO₂ 脱气量最大, $\Delta[\text{CO}_2]_d = 0.67\text{mmol/L}$,同时碳酸钙沉积引发的 CO₂ 脱气量也较大, $\Delta[\text{CO}_2]_p = 0.20\text{mmol/L}$ 。而在下游平原区,如 C25 ~ C26 段,流程约 1.5km,两种类型 CO₂ 脱气量都很小。

本文进一步计算了 C1 ~ C14 段溪水 CO₂ 脱气占泉水中 DIC 来自土壤 CO₂ 物理溶解和参与碳酸盐溶蚀的部分,即 $[\text{DIC}]_s$ 。从泉水 pH、Ca²⁺ 浓度、pCO₂ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 等指标可以看出含水层内的碳酸盐岩溶蚀作用是在开放条件下进行的。因此,可以根据反应式(3)的平衡关系,用 PHREEQC 3.0 程序计算出的 DIC 浓度减去钙的浓度来确定 $[\text{DIC}]_s$ 值,约为 2.99mmol/L,约占泉水总 DIC 的 55%,这与蒲俊兵^[34]计算的岩溶水体 DIC 中来自土壤 CO₂ 的比例一致。最后,计算出两种类型 CO₂ 脱气分别占 $[\text{DIC}]_s$ 的比例(P_d 和 P_p),见表 3。可以发现自泉口 C1 点至 C14 点,溪水中总的 CO₂ 脱气占了碳酸盐岩溶蚀过程中吸收固定 CO₂ 的 29%,主要是物理溶解的土壤 CO₂ 返回了大气,而碳酸钙沉淀产生的 CO₂ 释放(主要消耗 HCO₃⁻)相对较小,仅造成了 7% 的 CO₂ 释放(表 3)。本研究还模拟了假设泉水

补给溪流水在与大气 pCO₂ (~ 10^{-3.5} atm) 达到完全平衡时(无碳酸钙沉淀),物理溶解的 CO₂ 沿流程脱气所占的比例。结果显示,最多会有 48.9% 的 CO₂ 会释放回大气中。但是,事实上这种扩散脱气达到完全平衡则需要很长时间和更长的距离。

表 3 各渠段溪水 CO₂ 脱气变化幅度

Table 3 Downstream change of CO₂ outgassing flux along the stream water in different channel sections

渠段	$\Delta[\text{TIC}]$ (mmol/L)	$\Delta[\text{CO}_2]_p$ (mmol/L)	$\Delta[\text{CO}_2]_d$ (mmol/L)	$[\text{DIC}]_s$ (mmol/L)	P_p	P_d
C1 ~ C14	1.07	0.20	0.67	2.99	7%	22%
C14 ~ C18	0.08	0.10	—	—	—	—
C18 ~ C19	0.16	0.05	0.06	—	—	—
C21 ~ C23	0	—	—	—	—	—
C25 ~ C26	0.12	0.05	0.02	—	—	—

3.3.2 溪水 CO₂ 脱气影响因素及对碳汇稳定性的启示

岩溶泉补给溪流 CO₂ 脱气受到许多因素的影响,如泉水水化学、温度、流量、流速、地形及生物作用等^[13-17]。在长流水溪流约 2.7km 长的距离内,溪水 CO₂ 脱气量变化与地形决定的水动力条件密切相关。在 C1 ~ C14 段,坡度较陡,水流厚度较薄,且多呈紊流,这样的水动力条件有利于 CO₂ 快速脱气,并使得溪水很快获得较高的碳酸钙饱和度,继而发生碳酸钙沉积。其原理为:水中 CO₂ 脱气时间常数受水流厚度控制^[27],故水层越薄,CO₂ 脱气越快。紊流状态(即气液界面大)有利于 CO₂ 快速脱气也同此理。Wang 等^[14]研究发现,当泉水具有较高的流量时,渠道中水层厚度增大,CO₂ 脱气慢,从而导致碳酸钙饱和度升高也较慢,进而限制了碳酸钙沉积的发生。另外,前人研究发现,在流动水体中,固体表面和水溶液间存在有一层扩散边界层(DBL),该 DBL 厚度变化会影响 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 的传输,从而影响碳酸钙沉积速率;而较高的流速可以降低 DBL 的厚度,从而促进碳酸钙沉淀^[35-36]。因此,在 C1 ~ C14 段较高水流速度也可能是引发较多碳酸钙沉积的原因。而在平缓渠段,如 C25 ~ C26 段,水流速度较慢,多呈层流,导致了 CO₂ 脱气较慢,碳酸钙沉积也很少。

这些发现也启示我们,在地势低缓地区、受流量很大的岩溶泉/地下河补给的溪/河流中,CO₂ 脱气作用应该较弱,尤其是碳酸钙沉积诱发的 CO₂ 脱气有限。此外,我们还观测到当两股具有不同 pCO₂

水流混合后,水化学会被稀释,碳酸钙饱和度会变得更低,这将会使得 CO_2 脱气及碳酸钙沉积作用大大减弱。在长流水溪流汇入良丰河支流(其流量是溪流的数十倍),再到良丰河,最后进入漓江,水中 DIC 不断被稀释而变得更稳定^[21,37]。中国西南地区分布着许多流量非常大的岩溶泉水和地下河(流量通常 $>100\text{L/s}$),其中很多地下河直接排入较大的河流、水库和湖泊中^[19,38]。在这种水文条件下, CO_2 脱气量相对较小。Zhang 等^[22]研究甚至发现了岩溶地下水的输入会对河流水体中的内源 CO_2 脱气具有缓冲效应,从而减少了水体 CO_2 排放。

在源头区,坡度较大,水流速度快,故水中生物代谢作用对水化学的影响有限,但是在下游较缓的河段,流速较慢,大量水生生物生长可能会对河水 DIC 产生影响。许多实验室模拟实验和野外研究结果表明,岩溶水体中水生光合生物可以吸收利用 DIC(包括 CO_2 和 HCO_3^-)进行新陈代谢,并转化为有机碳^[39-41],一些不易分解的惰性有机碳^[42]能够被搬运或沉降在河流、水库、湖泊和海洋底部,这种效应被称为“生物碳泵”^[43]。生物碳泵效应的存在也使得陆地碳酸盐风化作用至少在短时间范围内能够代表一种净碳汇^[5-6,44]。因此,在评估和模拟全球碳收支平衡时有必要考虑岩溶碳汇的贡献。

4 结论

本文对广西桂林长流水一表层岩溶泉补给的地表溪流(约 2.7km)进行了水化学和同位素分析测试,根据水化学和溶解无机碳同位素指标沿流程的变化,揭示了岩溶地下水出露地表后存在两种不同类型的 CO_2 脱气:一是,地下水中来自土壤的物理溶解的 CO_2 脱气;二是,渠道内碳酸钙沉淀引发的 CO_2 脱气。这两种类型 CO_2 脱气都显著受到了地形决定的水动力条件影响,在泉口下方的陡坡渠段,水层较薄、流速较快,溪水 CO_2 脱气强烈,并伴随碳酸钙沉淀;而在下游平缓地段,水动力条件弱,使得溪水 CO_2 脱气也较弱。此外,支流混合稀释会改变溪水地球化学特征,从而在一定程度上抑制 CO_2 脱气。岩溶地下水补给溪流 CO_2 脱气能够抵消部分岩溶作用吸收固定的大气 CO_2 量,但是在长流水这一高地势、低流量且有碳酸钙沉积的环境下,其抵消的量也仅占 29%,其中碳酸盐沉积仅造成了 7%的 CO_2 返回大气。

长流水溪流 CO_2 脱气通量及影响因素研究结果启示我们,对于在低缓地区、受流量很大的岩溶

泉/地下河补给的河流,其 CO_2 脱气作用对岩溶碳汇的影响应该不大,尤其是碳酸钙沉淀引发的 CO_2 脱气有限,加之受增强的水生光合生物固碳效应影响,岩溶碳汇具有很高的稳定性。这些发现为岩溶作用碳汇效应提供了更多证据,岩溶碳汇有潜力在全球碳收支平衡和未来陆地增汇中作出重要贡献。

5 参考文献

- [1] Gao Y, Yu G R, Yang T T, et al. New insight into global blue carbon estimation under human activity in land – sea interaction area: A case study of China[J]. Earth – Science Reviews, 2016, 159: 36 – 46.
- [2] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. Earth – Science Reviews, 2010, 99: 162 – 172.
- [3] Gombert P. Role of karstic dissolution in global carbon cycle[J]. Global and Planetary Change, 2002, 33 (1): 177 – 184.
- [4] 刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO_2 汇[J]. 科学通报, 2007, 52 (20): 2418 – 2422.
Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A possible important CO_2 sink by the global water cycle[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52 (20): 2418 – 2422.
- [5] Liu Z, Macpherson G L, Groves C, et al. Large and active CO_2 uptake by coupled carbonate weathering [J]. Earth – Science Reviews, 2018, 182: 42 – 49.
- [6] Liu Z, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H_2O – carbonate – CO_2 – aquatic phototroph interaction on land [J]. Science Bulletin, 2015, 60 (2): 182 – 191.
- [7] Liu Z H, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO_2 sink: Silicate weathering or carbonate weathering? [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26: 292 – 294.
- [8] Liu Z, Li Q, Sun H, Wang J. Seasonal, diurnal and storm – scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO_2 and dilution effects [J]. Journal of Hydrology, 2007, 337 (1): 207 – 223.
- [9] Wang Z, Yin J J, Pu J, et al. Integrated understanding of the critical zone processes in a subtropical karst watershed (Qingmuguan, southwestern China): Hydro – chemical and isotopic constraints [J]. Science of The Total Environment, 2020, 749: 141257.

- [10] Zeng S, Liu Z, Kaufmann G. Sensitivity of the global carbonate weathering carbon – sink flux to climate and land – use changes [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1):5749.
- [11] 曾思博,蒋勇军. 土地利用对岩溶作用碳汇的影响研究综述[J]. *中国岩溶*, 2016, 36(2):153 – 163.
Zeng S B, Jiang Y J. Impact of land – use and land – cover change on the carbon sink produced by karst processes: A review [J]. *Carsologica Sinica*, 2016, 36(2):153 – 163.
- [12] Curl R L. Carbon shifted but not sequestered [J]. *Science*, 2012, 335(6069):655.
- [13] Hoffer – French K J, Herman J S. Evaluation of hydrological and biological influences on CO₂ fluxes from a karst stream [J]. *Journal of Hydrology*, 1989, 108:189 – 212.
- [14] Wang Z, Yin J J, Pu J, et al. Flux and influencing factors of CO₂ outgassing in a karst spring – fed creek: Implications for carbonate weathering – related carbon sink assessment [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 596:125710.
- [15] 周小萍,沈立成,王鹏,等. 表层岩溶地下水出露地表后的脱气作用——以重庆市南川区柏树湾表层岩溶泉溪流为例[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(4):1014 – 1021.
Zhou X P, Shen L C, Wang P, et al. Degasification of the outcropped epikarst water: A case study on the Baishuwan Spring in Nanchuan, Chongqing [J]. *Carsologica Sinica*, 2013, 30(4):1014 – 1021.
- [16] 周小萍,蓝家程,张笑微,等. 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 X P, Lan J C, Zhang X W, et al. CO₂ 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.
- [17] Drysdale R N, Taylor M P, Ihlenfeld C. Factors controlling the chemical evolution of travertine – depositing rivers of the Barkly karst, northern Australia [J]. *Hydrological Processes*, 2002, 16(15):2941 – 2962.
- [18] 陈波,杨睿,刘再华,等. 水生光合生物对茂兰拉桥泉及其下水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化的影响[J]. *地球化学*, 2014, 43(4):375 – 385.
Chen B, Yang R, Liu Z H, et al. Effects of aquatic phototrophs on diurnal hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ variations in an epikarst spring and two spring – fed ponds of Laqiao, Maolan, SW China [J]. *Geochimica*, 2014, 43(4):375 – 385.
- [19] Pu J, Li J, Khadka M B, et al. In – stream metabolism and atmospheric carbon sequestration in a groundwater – fed karst stream [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 579:1343 – 1355.
- [20] 李丽,蒲俊兵,李建鸿,等. 岩溶地下水补给的地表溪流溶解无机碳及其稳定同位素组成的时空变化[J]. *环境科学*, 2017, 38(2):527 – 534.
Li L, Pu J B, Li J H, et al. Temporal and spatial variations of dissolved inorganic carbon and its stable isotopic composition in the surface stream of karst groundwater recharge [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(2):527 – 534.
- [21] 张陶,李建鸿,蒲俊兵,等. 桂江典型断面夏季水 – 气界面 CO₂ 交换的碳源与机制[J]. *第四纪研究*, 2020, 40(4):1048 – 1057.
Zhang T, Li J H, Pu J B, et al. Sources and controlling mechanisms of CO₂ exchange across water – air interface in summer in two typical transects of Guijiang River, China [J]. *Quaternary Sciences*, 2020, 40(4):1048 – 1057.
- [22] Zhang T, Li J, Pu J, et al. Carbon dioxide exchanges and their controlling factors in Guijiang River, SW China [J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 578:124073.
- [23] 唐伟,王华,蓝高勇,等. Gas Bench II – IRMS 磷酸法在线测定水中溶解无机碳同位素分析条件及影响因素[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(3):419 – 426.
Tang W, Wang H, Lan G Y, et al. A study on the test conditions and influence factors in online – phosphoric acid method for carbon isotopes of dissolved inorganic carbon compounds in water samples by GasBench II – IRMS [J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(3):419 – 426.
- [24] 黄芬,吴夏,杨慧,等. 桂林毛村地下河流域岩溶关键带碳循环研究 [J]. *广西科学*, 2018, 25(5):515 – 523.
Huang F, Wu X, Yang H, et al. Study on carbon cycle of karst critical zone in Maocun subterranean river basin of Guilin [J]. *Guangxi Sciences*, 2018, 25(5):515 – 523.
- [25] Zeng C, Liu Z, Zhao M, et al. Hydrologically – driven variations in the karst – related carbon sink fluxes: Insights from high – resolution monitoring of three karst catchments in southwest China [J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 533:74 – 90.
- [26] 吴夏,朱晓燕,张美良,等. 桂林岩溶表层带土壤 CO₂ 体积分数时空变化规律及其意义[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(5):834 – 839.
Wu X, Zhu X Y, Zhang M L, et al. Variation of soil CO₂ concentration content and its significance in epikarst of

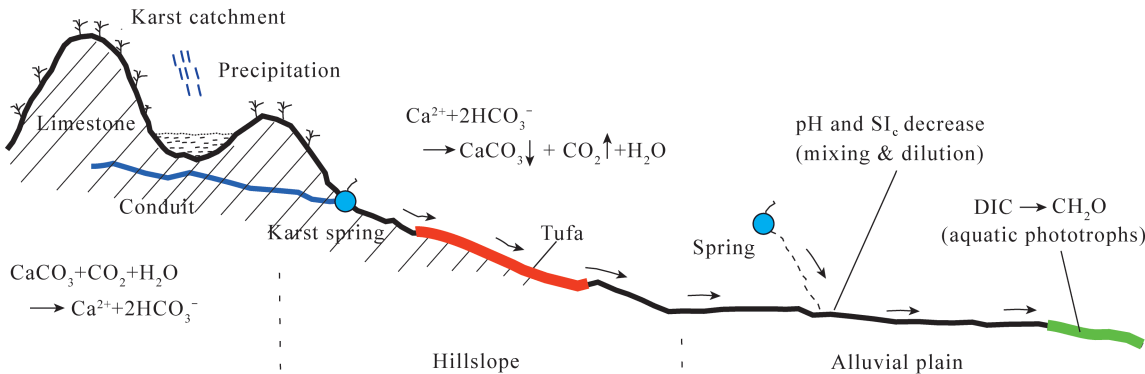
- Guilin[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(5): 834–839.
- [27] Dreybrodt W. Physics and chemistry of CO₂ outgassing from a solution precipitating calcite to a speleothem: Implication to ¹³C, ¹⁸O, and clumped ¹³C¹⁸O isotope composition in DIC and calcite[J]. Acta Carsologica, 2019, 48: 59–68.
- [28] Runnells D D. Diagenesis, chemical sediments, and the mixing of natural waters[J]. Journal of Sedimentary Research, 1969, 36: 1188–1201.
- [29] Pei W, Hu Q, Hui Y, et al. Preliminary study on the utilization of Ca²⁺ and HCO₃⁻ in karst water by different sources of *Chlorella vulgaris* [J]. Carbonates and Evaporites, 2014, 29(2): 203–210.
- [30] Clark I D, Fritz P. Environmental isotopes in hydrogeology[M]. New York: Lewis Publishers, 1997.
- [31] Shin W J, Chung G S, Lee D, et al. 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(8): 2551–2560.
- [32] Yan H, Liu Z, Sun H. Large degrees of carbon isotope disequilibrium during precipitation-associated degassing of CO₂ in a mountain stream[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2020, 273: 244–256.
- [33] Jiang Y, Hu Y, 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.
- [34] 蒲俊兵. 重庆地区岩溶地下水溶解无机碳及其稳定同位素特征[J]. 中国岩溶, 2013, 32(2): 123–132.
- Pu J B. Dissolved inorganic carbon and stable carbon isotope in karst subterranean streams in Chongqing, China[J]. Carsologica Sinica, 2013, 32(2): 123–132.
- [35] Liu Z, Svensson U, Dreybrodt W, et al. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 59(15): 3087–3097.
- [36] 曾成, 刘再华, 孙海龙, 等. 水力坡度对溪流钙华沉积的影响[J]. 地球与环境, 2009, 37(2): 103–110.
- Zeng C, Liu Z H, Sun H L, et al. Influence of hydraulic gradient on the travertine deposition in the Baishuitai Canal, Yunnan Province [J]. Earth and Environment, 2009, 37(2): 103–110.
- [37] 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 等. 人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4108–4119.
- Zhao H, Xiao Q, Wu X, et al. Impact of human activities on water-rock interactions in surface water of Lijiang River [J]. Environmental Science, 2017, 38(10): 4108–4119.
- [38] 李建鸿, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2833–2842.
- Li J H, Pu J B, Yuan D X, et al. Variations of inorganic carbon and its impact factors in surface-layer waters in a groundwater-fed reservoir in karst area, SW China [J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 2833–2842.
- [39] Huang S, Pu J, Li J, et al. Sources, variations, and flux of settling particulate organic matter in a subtropical karst reservoir in southwest China [J]. Journal of Hydrology, 2020, 586: 124882.
- [40] Jiang Y, Lei J, Hu L, et al. Biogeochemical and physical controls on the evolution of dissolved inorganic carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in karst spring-waters exposed to atmospheric CO₂ (g): Insights from laboratory experiments [J]. Journal of Hydrology, 2020, 583: 124294.
- [41] 宋昂, 彭文杰, 何若雪, 等. 好氧不产氧光合细菌反馈作用下的五里峡水库坝前水体化学特征研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(2): 171–179.
- Song A, Peng W J, He R X, et al. Hydrochemistry characteristics in front of the Wulixia Reservoir dam associated with feedback from aerobic anoxygenic phototrophic bacteria [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2): 171–179.
- [42] 李强, 黄雅丹, 何若雪, 等. 岩溶水体惰性有机碳含量及其存在机理[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5): 475–478.
- Li Q, Huang Y D, He R X, et al. The concentration of recalcitrant dissolved organic carbon in the karst hydrosphere and its existing mechanism [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 475–478.
- [43] Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean [J]. Nature Reviews Microbiology, 2010, 8(8): 593–599.
- [44] 陈崇瑛, 刘再华. 喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应[J]. 科学通报, 2017, 62(30): 38–48.
- Chen C Y, Liu Z H. The role of biological carbon pump in the carbon sink and water environment improvement in karst surface aquatic ecosystems [J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62(30): 38–48.

Study on Carbon Dioxide Outgassing in a Karst Spring – fed Surface Stream

LAN Gao – yong , WANG Zhi – jun * , YIN Jian – jun , TANG Wei , WU Xia , YANG Hui
(Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi; Institute of Karst Geology ,
Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004 , China)

HIGHLIGHTS

- (1) Outgassing of carbon dioxide in a karst spring – fed stream was explored based on hydrochemical and isotopic analyses.
- (2) Process and flux of carbon dioxide outgassing in streamwere mainly affected by topographically controlled hydrological conditions.
- (3) Carbonate precipitation in streams caused instability of karst – related carbon sinks, but such impact was limited in streams from low – relief areas.



ABSTRACT

BACKGROUND: Chemical weathering of carbonates (i. e. karstification) involves considerable uptake of atmospheric CO₂ which is converted to dissolve inorganic carbon (DIC), thereby acting as one of the important terrestrial carbon sinks. This karst – related carbon sink could contribute greatly to the global carbon budget and have the potential to be an increasing carbon sink on land. However, its stability has long been debated because CO₂ sequestered by the dissolution of carbonate could return to the atmosphere through CO₂ outgassing from groundwater – feeding surface waters , which can cause uncertainties for the estimation of the karst – related carbon sink.

OBJECTIVES: In order to better understand the processes responsible for CO₂ outgassing and the flux and influencing factors of CO₂ outgassing , and provide more insights into the stability of the karst – related carbon sink.

METHODS: Hydrochemical and isotopic techniques were used to monitor the change of water chemistry and carbon isotopic composition of dissolved inorganic $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ along the flow path. Based on the downstream variations of hydrochemical indicators and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, the flux and influencing factors of CO₂ outgassing along the stream were analyzed.

RESULTS: From the spring (C1) to site C14, the stream channel (270m – long) had a steep gradient of $\sim 10^\circ$, and pH, calcite saturation index and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of stream water increased by 0.9, 0.9 and 1.8‰, respectively, whereas CO_2 partial pressure, electrical conductivity, Ca^{2+} and DIC concentrations decreased by 85%, $34\mu\text{S}/\text{cm}$, 0.2mmol/L and 0.7mmol/L, respectively. These observations indicated the occurrence of significant CO_2 degassing and calcium carbonate precipitation in the channel. In contrast, less downstream variations in water chemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of stream water occurred along C18 – C26 segment (about 2.1km long, slope gradient $< 1^\circ$) in the plain area, suggesting weak CO_2 outgassing and very limited calcite precipitation. Furthermore, the hydrochemical and isotopic compositions of stream water were likely to be affected by tributary mixing and dilution in the downstream area, and consequently the pH value of the stream and calcite saturation index decreased to some degrees, which inhibited the occurrence of CO_2 degassing.

CONCLUSIONS: The downstream variation in hydrochemical and isotopic compositions suggest that the stream CO_2 degassing is chiefly affected by topographically controlled hydrological conditions. At Changliushui, the CO_2 degassing in streams partly counteracts the atmospheric CO_2 sequestered by carbonate weathering, but causes 29% of the total amount of CO_2 sequestered in DIC of the feeding spring water to be released back to the atmosphere. For streams/ rivers from low – relief areas fed by karst springs/ underground rivers that have a large discharge rate, the CO_2 degassing should have limited impact on the stability of karst – related carbon sinks. In addition, the possibly enhanced “carbon pump” effects of aquatic phototrophs would make the karst – related carbon sink more stable.

KEY WORDS: carbonate weathering; hydrochemical analysis; isotope ratio mass spectrometry; carbonate precipitation; calcium carbonate deposition; karst – related carbon sink