

张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 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[J]. 地球科学进展, 2012, 27(4): 466-476. [Zhang Xingbo, Jiang Yongjun, Qiu Shulan, et al. Agricultural activities and carbon cycling in Karst areas in Southwest China: Dissolving carbonate rocks and CO<sub>2</sub> sink[J]. Advances in Earth Science 2012, 27(4): 466-476.]

## 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\*

张兴波<sup>1</sup>, 蒋勇军<sup>1, 2\*</sup>, 邱述兰<sup>1</sup>, 曹敏<sup>1</sup>, 胡毅军<sup>1</sup>

(1. 西南大学地理科学学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 北碚 400715;  
2. 西南大学岩溶环境与石漠化治理研究所, 重庆 北碚 400715)

**摘要:**以受农业活动影响强烈的重庆青木关地下河流域为研究对象, 利用 CTDP300 多参数水质自动记录仪、WGZ-1 型光电数字水位计、HOBO 小型气象站在线自动监测电导率、水位以及降雨等数据, 并获取流域耕地面积数据, 于 2010 年分月采集地下水样, 分析常规水化学和地下水溶解无机碳  $\delta^{13}\text{C}$ , 初步探讨流域农业活动对岩溶作用过程和碳汇的影响, 发现农业活动对岩溶作用过程产生明显的影响, 进而影响到岩溶地质碳汇。地下水水化学以及地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值证实了流域地下水 DIC 是碳酸、硝酸和硫酸共同溶蚀碳酸盐岩的产物; 每月碳酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 占地下水中总 DIC 的比例在 55.53% ~ 81.25% 之间, 雨季(62.98%) 普遍低于旱季(74.86%); 碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 的量为  $14.67 \times 10^6 \text{ mol/a}$ , 其中岩溶作用产生的净 CO<sub>2</sub> 汇量为  $7.335 \times 10^6 \text{ mol/a}$ , 而硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 总量为  $7.48 \times 10^6 \text{ mol/a}$ , 约占地下水中总 DIC 的 33.8%, 单位面积耕地上硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 的强度为  $1.89 \times 10^6 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。人类活动引入的硝酸和硫酸参与碳酸盐岩的溶解并改变了区域碳循环。

**关键词:**农业活动; 碳酸盐岩溶蚀; 碳酸; 硝酸; 硫酸;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ; 净碳汇

中图分类号: P642.25 文献标志码: A 文章编号: 1001-8166(2012)04-0466-11

全球陆地碳酸盐岩分布面积达 2 200 万  $\text{km}^{2[1]}$ , 是全球最大的碳库, 碳酸盐岩风化吸收的 CO<sub>2</sub> 是 CO<sub>2</sub> 遗漏汇的一部分, 其在全球碳循环中有着至关重要的作用。中国出露和埋藏的碳酸盐岩面积多达 340 万  $\text{km}^2$ , 岩溶区碳循环机理及岩溶作用的碳汇效应的研究, 准确估算岩溶作用吸收大气 CO<sub>2</sub> 的量, 能够为我国应对全球气候变化增汇减排, 提供决策依据和科学支撑。

根据 IGCP379 研究的初步估算, 全球因碳酸盐岩的溶蚀作用而由大气回收的碳量为 0.608 Gt C/a<sup>[1]</sup>, 约占遗漏汇的 1/3<sup>[1, 2]</sup>, 中国岩溶区回收的 CO<sub>2</sub> 量为 0.0177 Gt C/a<sup>[2~4]</sup>。徐胜友等<sup>[4]</sup>、Jiang 等<sup>[3]</sup>、刘再华<sup>[2, 5]</sup> 先后运用水化学和标准灰岩溶蚀片 2 种方法对碳酸盐岩溶蚀产生的 CO<sub>2</sub> 汇进行了估算。一般认为地下水中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 全部来自于碳酸溶蚀碳酸盐岩的结果(方程(1)):

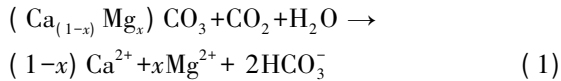
收稿日期: 2011-09-05; 修回日期: 2012-02-18.

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目“西南典型流域岩溶地质作用的碳汇效应研究”(编号: 41172331); 国土资源部地质调查项目“地质碳汇潜力综合”(编号: 1212011087119); 国土资源部岩溶动力学重点实验室开放课题“人类活动对岩溶地下水水质影响的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  示踪研究”(编号: KDL2011-01)资助。

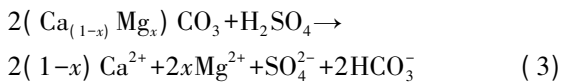
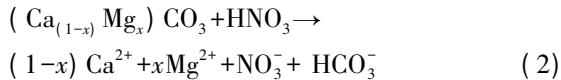
作者简介: 张兴波(1987-) 男, 四川宣汉人, 硕士研究生, 主要从事资源环境与 GIS 应用研究. E-mail: wayne830@163.com

\* 通讯作者: 蒋勇军(1968-) 男, 湖南安化人, 副教授, 主要从事全球变化、环境地质与水文地质方面的研究.

E-mail: jiangyj@swu.edu.cn



而近来一些研究表明水体中的  $\text{HCO}_3^-$  不完全是碳酸溶蚀碳酸盐岩的结果, 人类活动带来的硝酸和硫酸<sup>[6-8, 10, 11, 13-19]</sup>也对碳酸盐岩产生溶蚀作用, 而这种溶蚀作用并不消耗大气或土壤中的  $\text{CO}_2$ , 但是会增加碳酸盐岩的溶蚀量并增加水体中的  $\text{HCO}_3^-$  含量(方程(2)、(3))。



Etchanchu 等<sup>[6]</sup>和 Semhi 等<sup>[7]</sup>分别研究了法国南部 2 个岩溶流域, 结果表明 2 个流域 30%、12%~26% 的碳酸盐岩的溶蚀是因为 N 肥的使用; Perrin 等<sup>[11]</sup>在法国东南部农业区研究了 N 肥的使用对碳酸盐岩溶蚀过程的影响, 并估算了法国和全球因 N 肥硝化形成的硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的  $\text{CO}_2$  的量分别为 0.22~0.53 和 12~29 Tg/a; 刘丛强等<sup>[19]</sup>认为乌江水系丰水期有 53% 的碳酸盐岩风化是硫酸对碳酸盐岩侵蚀造成的, 并估算了乌江水系和我国西南岩溶区硫酸对碳酸盐岩的侵蚀向大气释放的  $\text{CO}_2$  通量分别为  $8.2 \times 10^6 \text{ g}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$  和  $4.4 \times 10^{12} \text{ g/a}$ 。随着农业和城市化的发展<sup>[6-14]</sup>, 大量 N 肥的使用、污水的排放以及酸雨的增加, 硝酸和硫酸参与碳酸盐岩溶蚀, 人类活动对岩溶作用过程的干扰作用不容忽视。以往利用水化学方法估算岩溶地质过程形成的  $\text{CO}_2$  汇, 其结果明显偏大。仅西南岩溶区而言, 耕地(旱地和水田)面积就占约 1/3, 且是三大酸雨区之一, 因此, 如何评价人类活动(农业活动)对岩溶作用过程的干扰, 并合理估算岩溶区岩溶作用产生的净  $\text{CO}_2$  汇具有重要的科学及现实意义。

本文以受农业活动影响强烈的重庆青木关地下河流域为研究对象, 利用水化学、流量和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  等数据, 定量研究流域农业活动对岩溶作用过程的干扰, 区分碳酸、硝酸和硫酸对碳酸盐岩溶解的影响强度及净碳汇量。

## 1 研究区概况

青木关位于重庆北碚区、沙坪坝区和璧山县的交界处,  $106^\circ 17' 12'' \sim 106^\circ 19' 45''\text{E}$  和  $29^\circ 40' 48'' \sim 29^\circ 46' 29''\text{N}$  之间, 面积约  $11.4 \text{ km}^2$ 。研究区地层为

三叠系下统嘉陵江组( $T_{1j}$ )碳酸盐岩, 厚度大于 800 m, 出露于背斜轴部, 构成山的主体, 岩性主要是浅灰、灰色、青灰色厚层块状灰岩、白云岩、白云质灰岩、夹角砾状灰岩; 三叠系中统雷口坡组( $T_{2l}$ )碳酸盐岩出露于槽谷两翼山坡, 碳酸盐岩出露总面积  $10.02 \text{ km}^2$ 。背斜核部 NE 向、NW 向剪裂隙和纵向、横向张裂隙极为发育, 在岩溶水长期溶蚀侵蚀下形成槽谷。三叠系上统须家河组( $T_{3xj}$ )长石石英砂岩、泥质粉砂岩、泥岩并夹有少量煤层, 分布于槽谷两侧坡顶, 在流域范围内出露面积非常狭小, 不到 1/10(图 1)。同时研究区内岩层中不含石膏。地下河系统南部姜家泉(海拔 320 m)即为青木关地下河系统的出口, 组成背斜的碳酸盐岩为地下河系统发育的场所。

该地气候属于亚热带季风气候, 冬暖夏热, 降水丰富、多云雾。多年平均气温为  $16.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 多年平均降水量为 1 000 mm。区内发育地带性土壤黄壤和非地带性土壤石灰土, 土被分布不连续。植被类型主要为亚热带常绿阔叶林、暖性针叶林、竹林及常绿阔叶灌丛。

土地利用类型以林地、旱地、水田为主(图 1)。水田面积约  $1.2 \text{ km}^2$ , 占流域面积的 10.87%; 旱地分布面积  $2.7 \text{ km}^2$ , 占流域总面积 23.86%。水田和旱地面积占整个流域约为 34.73%, 且部分林地为退耕还林地, 研究区受农业活动影响强烈。农作物以水稻、玉米、红薯、土豆及蔬菜为主。农业施肥以氨基 N 肥(尿素、硫酸氨)、氮磷复合肥、钾肥、动物粪便, 施用的农药主要有杀虫剂、除锈剂(含硫)。受水分条件影响, 农作物主要耕作季节、施肥及农药施用主要集中于雨季(4~9月)。

## 2 数据来源与研究方法

### 2.1 数据来源

利用 CTDP300 多参数水质自动记录仪(澳大利亚 Greenspan 公司)、WGZ-1 型光电数字水位计(水利部重庆水文仪器厂)、HOBO 小型气象站(美国 OnSET 公司生产)对水位、水温、pH、电导率、降雨量进行连续监测, 数据采集间隔设定 15 min(降雨量为 5 min), 其精度分别为 0.01 m、0.01  $^\circ\text{C}$ 、0.01、0.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  和 0.2 mm。于 2010 年, 按月采集青木关地下河流域出口姜家泉的水样及雨季的雨水样, 并采集了林地、旱地、经济林用于测定土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  样品。

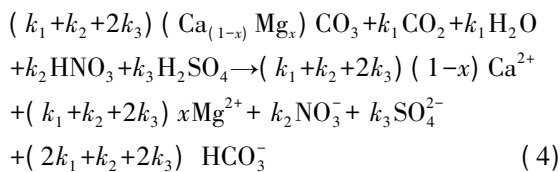
现场测量水温、pH、电导率(EC)、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。温度、pH 值和电导用美国 Hach 公司便携式

水质分析仪测定,其精度分别为 0.1 °C、0.01 和 1 μS/cm; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 采用德国 Merck 公司便携式试剂盒,精度分别为 0.1 mmol/L 和 2 mg/L。使用洁净取样瓶取水样回实验室,阳离子(Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>)水样酸化至 pH 小于 2.0,防止瓶壁吸附;用 ICP-OES 2100 DV 测定(0.001 mg/L);阴离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)用瑞士 Metrohm 公司生产的 761 Compact IC 离子色谱测定(0.001 mg/L)。δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 取样 10 mL(加 2 滴 HgCl<sub>2</sub> 溶液),测试仪器为 Gas Bench II 连接 Delta V Plus 气体稳定同位素质谱仪,测定结果用国际标准 V-PDB 校准,误差 <0.15‰。利用 NaOH 溶液吸收土壤 CO<sub>2</sub>,加入 BaCl<sub>2</sub> 溶液并过滤 BaCO<sub>3</sub> 沉淀,60 °C 烘干;利用 KIEL IV 碳酸岩自动化进样装置连接 Delta V Plus 气体质谱仪完成测试,分析误差 <0.1‰。分析测试均在西南大学地理科学学院水化学分析实验室和同位素实验室完成。

## 2.2 研究方法

### 2.2.1 碳酸、硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例的计算

假设  $k_1$  mol 碳酸、 $k_2$  mol 硝酸、 $k_3$  mol 硫酸参与了碳酸盐岩的溶蚀,那么可将方程(1)~(3)改为方程(4):



那么地下水中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 摩尔数(mol)分别为:

$$[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}] = k_1+k_2+2k_3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2k_1+k_2+2k_3$$

则  $k_1 = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ,但是不能分别计算出  $k_2$  和  $k_3$  的值。所以根据实测的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 浓度(表 1),可以计算碳酸溶蚀碳酸盐岩的量( $k_1$ )。利用  $k_1$  值可以计算各月碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例( $k_1 / (k_1 + k_2 + 2k_3)$ )及产生的 DIC (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 占地下水中总 DIC 的比例( $[\text{HCO}_3^-]_{\text{H}_2\text{CO}_3} / [\text{HCO}_3^-]$ ) (青木关地下河水的 pH 介于 6.80 ~ 8.40 之间,因此 DIC 主要以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 存在<sup>[20]</sup>,下文用 DIC 代指 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>);硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例( $(k_2+2k_3) / (k_1+k_2+2k_3)$ )产生的 DIC (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 占地下水中总 DIC 的比例( $[\text{HCO}_3^-]_{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4} / [\text{HCO}_3^-]$ ),并作为各月碳酸、硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 比例的平均值。

$$k_1 / (k_1+k_2+2k_3) = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]) / [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$$

$$(k_2+2k_3) / (k_1+k_2+2k_3) = 1 - k_1 / (k_1+k_2+2k_3)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{H}_2\text{CO}_3} / [\text{HCO}_3^-] = 2k_1 / [\text{HCO}_3^-]$$

$$= 2([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]) / [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4} / [\text{HCO}_3^-]$$

$$= 1 - [\text{HCO}_3^-]_{\text{H}_2\text{CO}_3} / [\text{HCO}_3^-] \quad (5)$$

### 2.2.2 青木关流域岩溶地质作用的净碳汇量计算

利用 CTDP300 每隔 15 min 获取的青木关地下水电导率以及电导率与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的相关性公式( $[\text{HCO}_3^-] = 0.6158 \times \text{EC} - 68.412$ ,  $r^2 = 0.97$ ),可以获得地下水中 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 的连续数据;利用水位计每隔 15 min 获取的流域出口(姜家泉)水位计算出相应的流量数据。[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 与相对应的流量数据相乘,再乘以时间间隔(15 min),即可获得每 15 min 的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 总通量。将一月或一年内的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 总量相加,即可得到一段日期内的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 总通量:

$$M_i = \sum [\text{HCO}_3^-] \times Q \times t \quad (6)$$

$i$  为日期; $M_i$  为某段时间(某一月或一年)地下河水 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 总通量(mol);[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度(mmol/L) 根据 EC 计算出; $Q$  为流量(m<sup>3</sup>/s),由水位计获取的水位计算得出; $t$  为时间间隔(s),这里为 15 min。

$$M_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \sum_{i=1}^{12} M_i \times C_i = \sum_{i=1}^{12} M_i \times (2k_1 / [\text{HCO}_3^-])$$

$$F = 1/2 \times M_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (7)$$

$M_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  为碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 年总量(mol/a); $M_i$  为某月地下河水 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 总通量(mol); $C_i$  为某月碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 占总 DIC 的比例(公式(5)),结果见表 1; $F$  为岩溶地质作用产生的 CO<sub>2</sub> 汇(mol/a);青木关地下河流域岩溶作用产生的 DIC 年总量( $M$ ,根据公式(6)计算)减去碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 总量( $M_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ ),即青木关地下河流域硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 总量( $M_{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,单位 mol/a):

$$M_{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4} = M - M_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (8)$$

## 3 结果

地下水和雨水水化学、同位素测试结果见表 1。雨水 pH 值都小于 5.6,属于酸雨;雨水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的平均值在 0.13 mmol/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的平均浓度在 0.04 mmol/L;Ca<sup>2+</sup> 浓度平均值 0.04 mmol/L,而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓

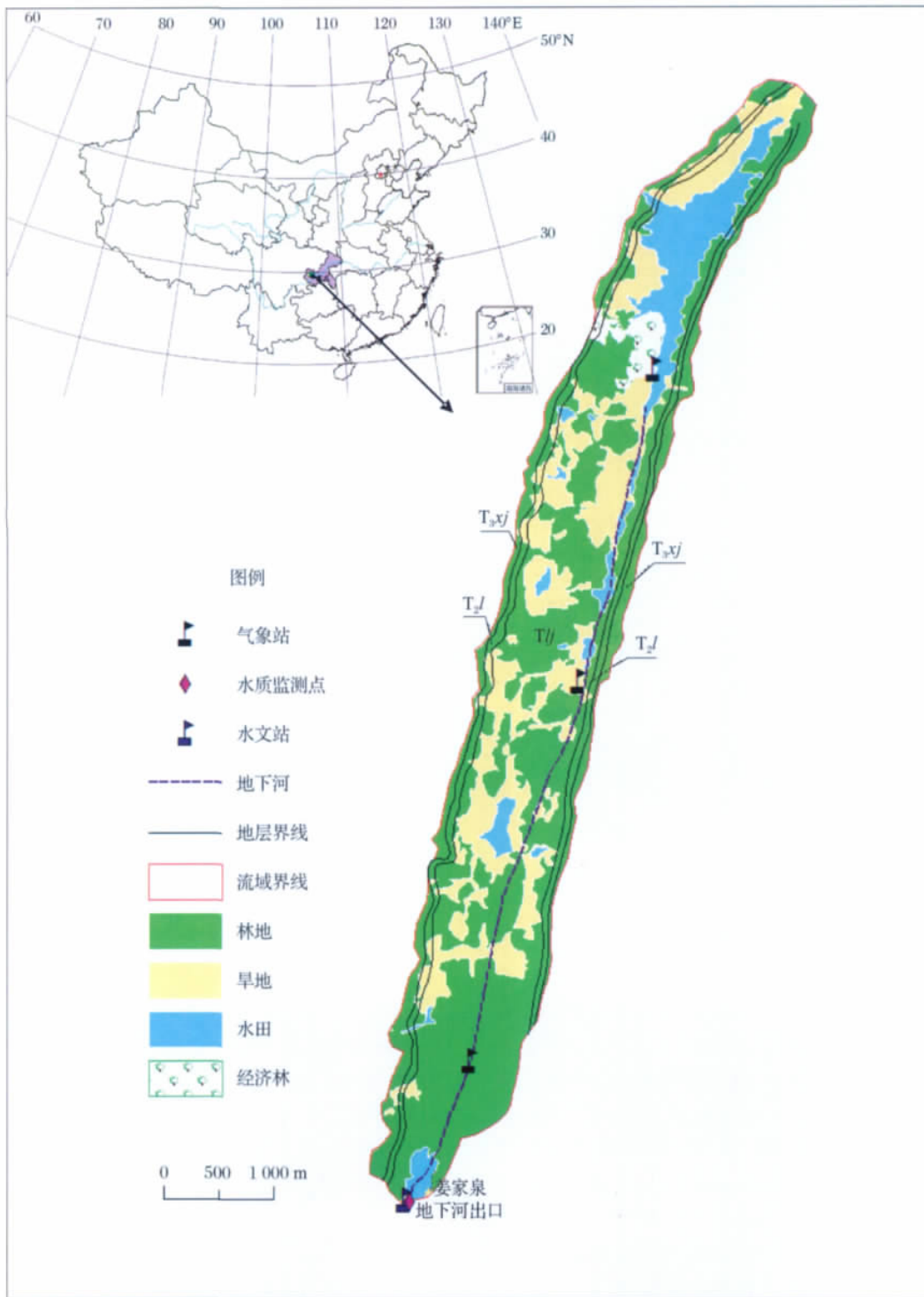


图 1 重庆青木关流域水文地质及土地利用类型图

Fig.1 Hydrogeology and landuse pattern of Qingmuguan in Chongqing

度极低,接近于 0。地下河水水样的阳离子总当量浓度( $TZ^+ = Na^+ + K^+ + 2Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$ )变化范围为 5.41 ~ 9.43 meq/L,平均值 7.67 meq/L;阴离子总当量浓度( $TZ^- = HCO_3^- + NO_3^- + Cl^- + 2SO_4^{2-}$ ) 在 5.12 ~ 9.09

meq/L 之间,平均值 7.47 meq/L;阴阳离子相对误差率在  $\pm 5\%$  之间。

流域地下水电导率雨季(4 ~ 9 月) 低于旱季(1 ~ 3 和 10 ~ 12 月) 变化范围在 478 ~ 786  $\mu S/cm$  之

表 1 青木关地下水及雨水水化学特征  
Table 1 The chemical compositions of rain and groundwater in Qingmuguan

取样时间	pH	T /°C	EC /( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ /‰	碳酸溶蚀 碳酸盐岩 的比例/%	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 理论值 /‰
				/(mmol/L)										占总[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 的比例/%	
2010-01-10	7.44	16.4	680	0.30	0.07	3.38	0.55	6.10	0.40	0.59	0.39	-11.33	55.48	71.36	-10.89
2010-02-17	7.60	17.6	651	0.31	0.09	3.15	0.66	6.10	0.27	0.63	0.45	-11.26	60.28	75.22	-11.48
2010-03-13	7.49	15.4	663	0.47	0.11	3.00	0.64	5.70	0.17	0.66	0.49	-11.13	56.40	72.13	-11.01
2010-04-07	7.39	18.5	736	1.43	0.15	3.17	0.52	5.10	1.02	0.97	1.63	-8.69	38.44	55.53	-8.47
2010-04-20	7.23	18.1	666	0.66	0.10	2.98	0.49	5.10	0.50	0.73	0.46	-9.70	47.16	64.10	-9.78
2010-05-15	7.05	18.1	649	0.42	0.08	2.99	0.50	5.30	0.42	0.67	0.33	-9.49	51.76	68.22	-10.41
2010-05-18	7.25	18.4	650	0.37	0.08	3.00	0.51	5.30	0.39	0.66	0.30	-8.27	50.91	67.47	-10.30
2010-05-21	7.06	18.1	618	0.21	0.08	3.02	0.50	5.27	0.37	0.63	0.19	-9.12	49.85	66.54	-10.15
2010-05-25	7.14	18.2	641	0.31	0.07	2.99	0.49	5.30	0.56	0.67	0.54	-9.02	52.13	68.53	-10.46
2010-05-29	7.30	18.2	656	0.42	0.09	3.11	0.55	5.30	0.43	0.68	0.34	-9.61	44.79	61.87	-9.44
2010-06-01	7.23	18.3	592	0.47	0.09	2.80	0.45	4.80	0.58	0.66	0.26	-9.53	47.54	64.45	-9.83
2010-06-03	7.06	18.0	603	0.26	0.09	2.98	0.49	5.10	0.41	0.72	0.21	-10.60	46.97	63.91	-9.75
2010-06-05	7.16	18.0	615	0.30	0.08	3.03	0.51	5.00	0.40	0.65	0.24	-8.17	41.24	58.40	-8.91
2010-06-07	7.17	18.1	628	0.35	0.08	3.09	0.54	5.35	0.39	0.63	0.27	-9.57	47.52	64.42	-9.83
2010-06-12	7.18	18.1	668	0.75	0.11	3.17	0.57	5.20	0.50	0.68	0.53	-9.38	39.04	56.16	-8.57
2010-07-04	6.85	18.5	537	0.17	0.09	2.69	0.35	4.25	0.33	0.65	0.16	-8.15	39.89	57.03	-8.70
2010-07-05	6.98	19.1	478	0.19	0.10	2.20	0.36	3.60	0.30	0.54	0.14	-8.12	40.52	57.67	-8.80
2010-07-10	6.90	19.1	593	0.17	0.08	2.79	0.47	4.90	0.34	0.51	0.30	-10.37	48.21	65.05	-9.93
2010-08-22	7.39	20.1	782	0.18	0.10	3.09	0.64	5.60	0.38	0.52	0.32	-11.78	49.87	66.55	-10.16
2010-09-21	7.25	19.7	687	0.76	0.09	3.14	0.71	5.70	0.62	0.58	0.64	-11.96	47.97	64.83	-9.89
2010-10-14	7.26	18.8	696	0.56	0.09	3.25	0.66	6.00	0.36	0.57	0.63	-11.24	53.51	69.72	-10.64
2010-11-25	7.31	17.9	716	0.88	0.11	3.69	0.52	7.1	0.16	0.64	0.57	-12.72	68.42	81.25	-12.40
2010-12-15	7.44	17.4	786	1.05	0.13	3.37	0.61	6.60	0.25	0.74	0.46	-12.61	65.96	79.49	-12.13
2010-04	4.29	17.1	79.3	0.01	0.02	0.05	0.02	0	0.05	0.03	0.17	-	-	-	-
2010-05	4.82	18.3	86.8	-	0.02	0.07	0.01	0	0.10	0.03	0.13	-	-	-	-
2010-06	5.16	24.7	72	0.02	0.02	0.06	0.01	0	0.01	0.02	0.13	-	-	-	-
2010-07	4.62	24.2	47	0.01	0.01	0.05	0.00	0	0.03	0.02	0.11	-	-	-	-
2010-08	4.99	-	70	-	-	0.01	-	0	0.04	0.27	0.10	-	-	-	-
2010-09	5.35	-	70	0.00	0.00	0.00	-	0	0.01	0.19	0.10	-	-	-	-

间,最大值出现在4月,而最小值则出现在降雨较多的7月。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 浓度雨季低于旱季,最低值出现在7月暴雨期间,最高值出现在11月,全年的浓度变化范围分别在2.2~3.69和3.6~7.1 mmol/L;而 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度值在0.35~0.71 mmol/L,除7月暴雨期间出现最低值0.35 mmol/L以外,全年的浓度变化较小。 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 变化范围分别为0.16~1.02和0.16~1.63 mmol/L,最高值都出现在初进雨季的4月,最低值出现在7月暴雨期间(表1)。

从2010年全年来看,青木关总降雨量为932.0 mm,降雨时段分布不均,主要集中在雨季(4~9月),降雨量占全年降雨量的80%,径流总量占到全年的83%以上;7月5~6日的特大暴雨,总降雨量达103.6 mm。旱季降雨量共82.2 mm,仅占全年总降雨量的20%。pH、电导率总体上呈现雨季低于旱季的趋势,在暴雨期间呈现降低趋势,与降雨量变化情况相反。而雨季的水温则略高于旱季,在主要的

暴雨期间呈现上升趋势(图2)。

流域内林地、旱地、经济林土壤 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为-24.76‰、-22.33‰和-23.89‰,平均值为-23.66‰。地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的值在-8.12‰~-12.72‰之间,总体上雨季偏正,而旱季偏负;7月的特大暴雨期间最偏正(表1)。

## 4 讨论

### 4.1 ( $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ )与 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的关系及季节变化

青木关地下河流域由降雨输入地下河系统的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 可以忽略(表1),且研究区裸露地层不含石膏,岩溶水 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 浓度主要受暴雨效应、水-岩-气之间相互作用控制<sup>[21~23]</sup>。如果在只有碳酸溶蚀碳酸盐岩(方程(1))的情况下,流域地下水中 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比理论值

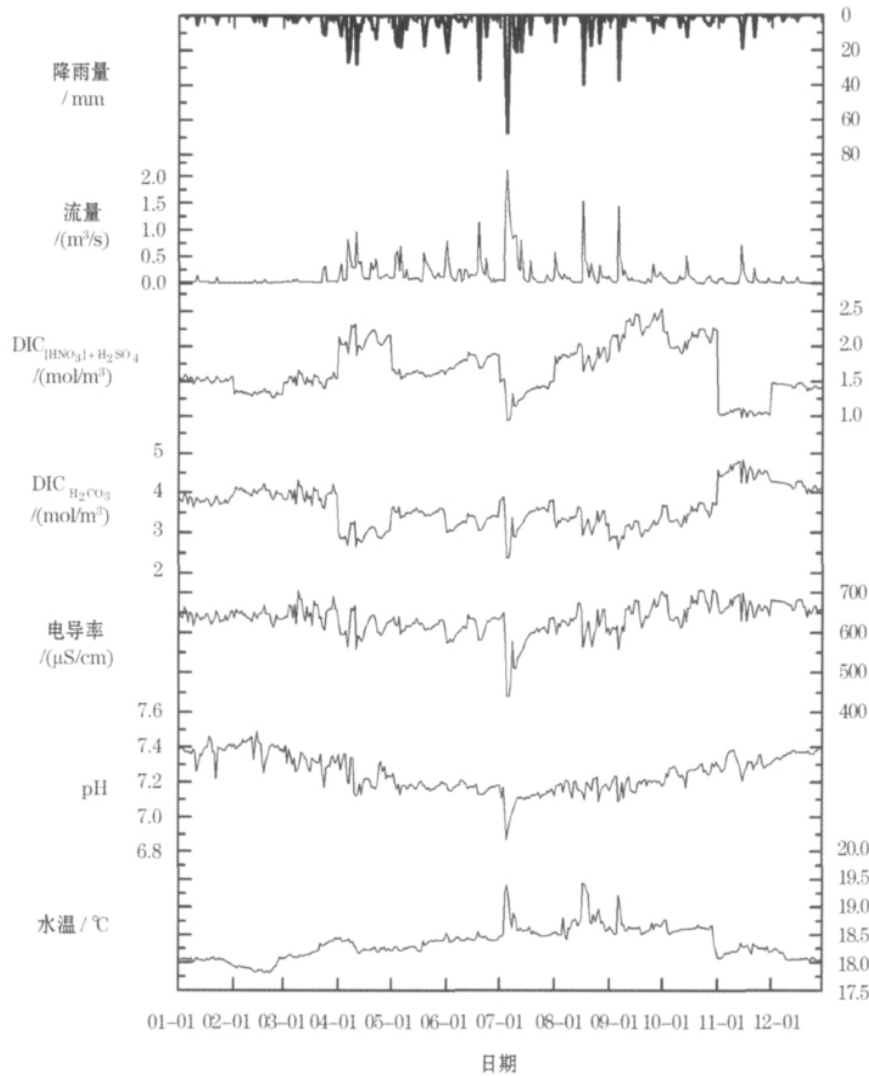


图 2 2010 年青木关地下水全年化学数据与  $DIC_{HNO_3+H_2SO_4}$ 、 $DIC_{H_2CO_3}$

Fig. 2 The chemical compositions,  $DIC_{HNO_3+H_2SO_4}$  and  $DIC_{H_2CO_3}$  of groundwater from Qingmuguan in 2010

$DIC_{HNO_3+H_2SO_4}$ 、 $DIC_{H_2CO_3}$  分别为硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩、碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 的浓度(根据公式(6)~(8))

$DIC_{HNO_3+H_2SO_4}$  is the DIC due to chemical erosion of carbonate rocks by  $H_2SO_4$  and  $HNO_3$ ;

$DIC_{H_2CO_3}$  is the DIC due to chemical erosion of carbonate rocks by  $H_2CO_3$

应该为 1,但是(图 3a) 实测的青木关地下河水中  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$  的值远偏离 1 : 1 的平衡位置,在 1.19 ~ 1.57 之间,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  相对于  $HCO_3^-$  过量,表明地下水中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  并不完全是碳酸溶解碳酸盐岩的产物。而根据方程(4),地下水中  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^- + NO_3^- + SO_4^{2-}]$  理论值为 1(图 3b),所有水样  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^- + NO_3^- + SO_4^{2-}]$  的值全部落在 1 : 1 的位置附近,介于 0.92 ~ 1.08 之间,表明硝酸和硫酸可能参与了碳酸盐岩的溶蚀。其中  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^- + NO_3^- + SO_4^{2-}]$  与理论值的偏差,

应该是地下水中的  $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  并不完全由硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生,还有其他来源,如化肥及农药中的  $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  直接输入地下河系统而造成的。

雨季  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  浓度低于旱季(表 1),而  $Ca^{2+}$  与总阳离子的浓度百分比雨季(平均值 75.19%) 却高于旱季(平均值 72.00%),  $HCO_3^-$  与总阴离子的浓度百分比旱季(平均值 81.68%) 却高于雨季(平均值 77.28%)。雨季受酸雨及农业活动影响,直接进入地下河系统的  $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  的量升高;同时进入地下河系统的硝酸和硫酸增多,硝酸硫

酸溶蚀碳酸盐岩的比例升高,产生的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  量升高;所以雨季地下水中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度远高于旱季  $\text{HCO}_3^-$  离子在总阴离子中的比重则低于旱季。同时,雨季大量硝酸和硫酸进入地下河系统并参与碳酸盐岩的溶蚀,导致地下水中因硝酸硫酸溶蚀碳酸盐岩增加而增加的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度相对升高(图

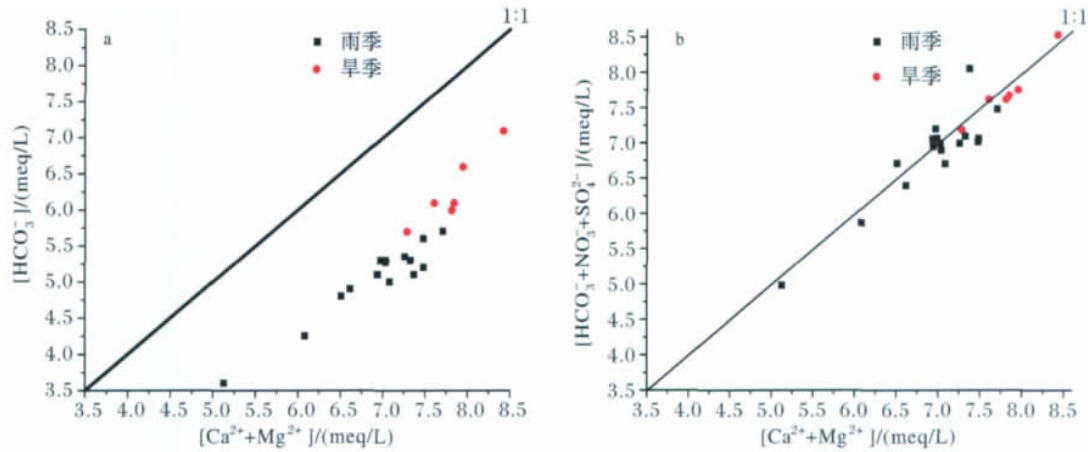


图 3  $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$  与  $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{HCO}_3^-+\text{NO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}]$  的关系图

Fig. 3 The relationships between  $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$  and  $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{HCO}_3^-+\text{NO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}]$

#### 4.2 碳酸盐岩的溶蚀与地下水 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的关系

青木关地下河水 N 主要来源于化肥、土壤有机氮、人及动物粪便和生活污水<sup>[24, 25]</sup>, S 主要来源于酸雨和化肥的使用。部分 N 在一定条件下转变成的硝酸,如铵态氮氧化和微生物作用下 N 在硝化过程中转变为硝酸<sup>[26]</sup>,以及主要来自于酸雨的硫酸都积极参与了碳酸盐岩的溶蚀<sup>[6-8, 10, 11, 13-19]</sup>,并造成地下水的硝酸盐和硫酸盐污染,其反应过程分别如方程(2)、(3)所示。青木关地下河水中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  部分来源于人类活动的直接输入,如含  $\text{SO}_4^{2-}$  化肥及农药的使用等;若将  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  认为完全来自于硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩,计算出的硝酸硫酸溶蚀碳酸盐岩的量可能比实际偏大。根据本文 2.2 计算了青木关流域 2010 年各月地下水中碳酸、硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例,碳酸、硝酸硫酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 的比例以及  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度(表 1、图 4),2010 年流域碳酸、硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 的浓度变化见图 2。硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例及地下水中硝酸硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 雨季高于旱季,同时  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度也呈现雨季高于旱季的趋势。

雨季进入地下河系统的硫酸(酸雨)和硝酸(化

肥等转化)远高于旱季,使得硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例雨季明显高于旱季,地下水中硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  雨季高于旱季;同时雨季是主要耕作季节,施肥和使用农药导致以  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  形式直接进入地下水中,所以地下水中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度雨季远高于旱季(图 4)。特别是 4 月初,由酸雨输入地下河系统的硫酸量增多,且此段时间正是水稻等农作物的栽种时节,来自于农业活动的硝酸剧增,硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例达到最高, $[\text{HCO}_3^-_{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4}]/[\text{HCO}_3^-]$  出现最高值(44.47%),硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度升高,而  $[\text{HCO}_3^-_{\text{H}_2\text{CO}_3}]/[\text{HCO}_3^-]$  的值则出现最低值(55.53%);同时来自于化肥和农药的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  量亦升高,所以地下水中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度出现最大值。 $(\text{NO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  浓度与  $[\text{HCO}_3^-_{\text{H}_2\text{CO}_3}]/[\text{HCO}_3^-]$  的值呈现负相关,与  $[\text{HCO}_3^-_{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4}]/[\text{HCO}_3^-]$  的值则呈现正相关(图 4),由于  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  不全是来自于硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩, $(\text{NO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  浓度与  $[\text{HCO}_3^-_{\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4}]/[\text{HCO}_3^-]$  的相关性系数仅为 0.31。地下水中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的高低,仅能从一定程度上反映参与碳酸盐岩溶蚀的硝酸和硫酸的量的多少和人类活动(农业活动)对岩溶作用



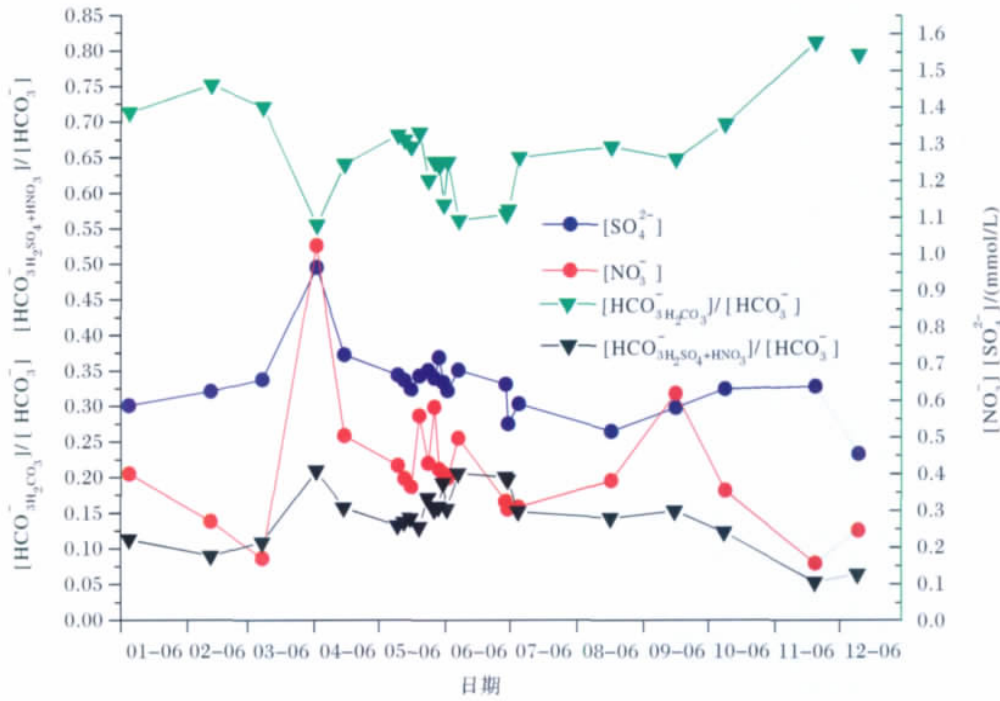


图 4 青木关流域碳酸、硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 的比例及地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的月变化图  
 Fig. 4 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Qingmuguan groundwater

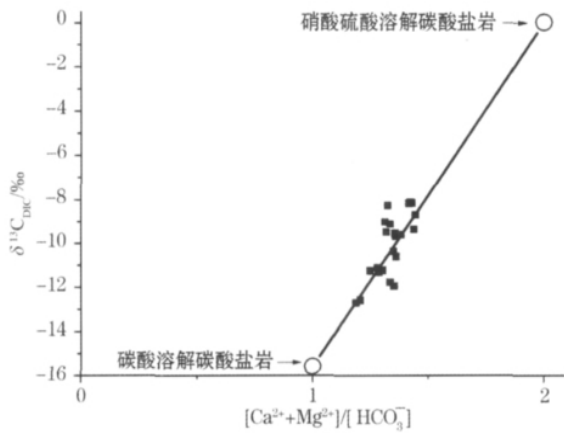


图 5 青木关地下水 2010 年 [Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] (当量比) 与地下水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>  
 Fig. 5 [Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] and δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> in Qingmuguan groundwater

的干扰作用的强弱。

### 4.3 碳酸、硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 验证

经水化学计量证实青木关地下河流域内碳酸、硝酸和硫酸共同参与碳酸盐岩的溶蚀, 地下水中的

DIC 是三者共同溶蚀碳酸盐岩的结果(方程(4))。在开放岩溶系统中碳酸溶解碳酸盐岩(方程(1)), 地下水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 仅反映了其上覆植被或土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值<sup>[27-28]</sup>; 青木关地下河流域内土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 平均值为 -23.66‰, 土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 与地下水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 的同位素分馏为 8.4‰<sup>[29]</sup>, 因此流域地下水的 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 理论值应为 -15.26‰。硝酸和硫酸溶解碳酸盐岩(方程(2)、(3))产生的 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值仅反映了碳酸盐岩的 δ<sup>13</sup>C 值, 平均在 0‰左右<sup>[19]</sup>。图 5 为实测的 2010 年青木关地下水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 以及 [Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 的值。所有点位于碳酸溶解碳酸盐岩和硝酸硫酸溶解碳酸盐岩两端元之间, 证明地下水中的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是碳酸、硝酸和硫酸共同溶蚀碳酸盐岩的结果。

岩溶地下水中, CO<sub>2</sub> 的脱气作用可能导致地下水的 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值偏正。但是, 我们在研究中发现, 研究区地下水方解石、白云石饱和指数旱季远高于雨季, 白云石饱和指数雨季更是 < 0, 因此旱季更容易发生 CO<sub>2</sub> 的脱气作用; 这与旱季 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值较雨季偏负的变化趋势不一致(图 6)。另外, 在地下河出口和天窗地段没有发现钙华及其他沉积物, 因此我们



认为本研究区内地下水中 CO<sub>2</sub> 的脱气作用导致的 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值偏正不明显,这里不考虑 CO<sub>2</sub> 的脱气作用对地下水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值的影响。

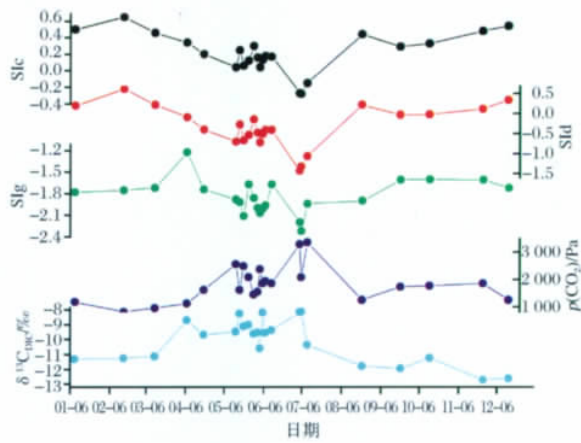


图 6 青木关地下水方解石 (SIc)、白云石 (SIId)、石膏 (SIg) 饱和度及 p(CO<sub>2</sub>)、δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>  
Fig. 6 SIc, SIg, SIId, p(CO<sub>2</sub>) and δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> in Qingmuguan groundwater

因此可以根据同位素混合比例方法计算地下水的 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 理论值,公式如下:

$$\delta^{13}C_{DIC} = [\text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-] \times (\delta^{13}C_{\text{土壤CO}_2} +$$

$$8.4\%) + [\text{HCO}_3^- \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{HCO}_3^-] \times \delta^{13}C_{\text{碳酸盐岩}} \quad (10)$$

公式 (10) 中 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] / [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] / [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 分别为碳酸、硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 的比例 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 为地下水 DIC 的 δ<sup>13</sup>C δ<sup>13</sup>C<sub>土壤CO<sub>2</sub></sub> 为流域内主要土地利用类型下土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 平均值 (-23.66‰) δ<sup>13</sup>C<sub>碳酸盐岩</sub> 为流域内碳酸盐岩的 δ<sup>13</sup>C (0‰)。利用公式 (10) 计算出青木关地下河水 2010 年 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 的理论值,并与实测的 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值比较,其结果见表 1。实测的地下水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 与计算出的 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] / [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 值呈现相同的变化趋势, [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] / [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 值雨季小于旱季,而 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 呈现雨季偏正;同时样品实测 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 与 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 理论值基本符合,这表明研究结果是合理可信的。

#### 4.4 青木关地下河流域岩溶作用的净 CO<sub>2</sub> 汇

利用公式 (6) ~ (8) 计算得到 2010 年青木关地下河流域岩溶地质作用产生的 DIC 总量为 22.15 × 10<sup>6</sup> mol,其中碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 量为 14.67 × 10<sup>6</sup> mol,碳酸盐岩溶蚀而消耗的 CO<sub>2</sub> 的量 (即岩溶作用的净碳汇量) 为 7.335 × 10<sup>6</sup> mol;硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 总量为 7.48 × 10<sup>6</sup> mol 约占 DIC 总量的 33.8%,单位面积耕地上硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 的强度为 1.89 × 10<sup>6</sup> mol / (km<sup>2</sup> · a) (表 2)。

表 2 青木关流域碳汇估算

Table 2 The calculated total atmospheric CO<sub>2</sub> sink in Qingmuguan

	碳酸盐岩 分布面积	岩溶区耕 地面积	DIC <sub>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>	DIC <sub>HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>	单位面积耕地上 DIC <sub>HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> 强度	净 CO <sub>2</sub> 汇
	/km <sup>2</sup>	km <sup>2</sup>	/(mol/a)	/(mol/a)	/(mol/(km <sup>2</sup> · a))	/(g/a)
青木关流域	10.02	3.95	14.67 × 10 <sup>6</sup>	7.48 × 10 <sup>6</sup>	1.89 × 10 <sup>6</sup>	0.323 × 10 <sup>9</sup>

## 5 结 论

地下水水化学及 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值证实青木关地下河流域人类活动带来的硝酸和硫酸参与了碳酸盐岩的溶蚀,地下水中的 DIC 是碳酸、硝酸、硫酸共同溶蚀碳酸盐岩形成的。各月碳酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 占地下水中总 DIC 的比例,在 55.53% ~ 81.25% 之间,雨季 (62.98%) 普遍低于旱季 (74.86%);硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 占地下水中总 DIC 的比例为 18.75% ~ 44.47%,雨季 (37.02%) 高于

旱季 (25.14%)。

青木关地下河流域碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 总量为 14.67 × 10<sup>6</sup> mol/a,岩溶作用产生的净 CO<sub>2</sub> 汇的量为 7.335 × 10<sup>6</sup> mol/a 或 0.323 × 10<sup>9</sup> g/a,碳汇强度为 0.732 × 10<sup>6</sup> mol / (km<sup>2</sup> · a)。硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 为 7.48 × 10<sup>6</sup> mol/a,约占 DIC 总量的 33.8%。单位面积耕地上硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生 DIC 的强度为 1.89 × 10<sup>6</sup> mol / (km<sup>2</sup> · a)。

## 参考文献 (References):

- [1] Yuan D. The carbon cycle in karst [J]. *Zeitschrift fur Geomorphologie Neue Folge*, 1997, 108( Suppl. ): 91-102.
- [2] Liu Zaihua. Two important atmospheric CO<sub>2</sub> sinks [J]. *China Science Bulletin*, 2000, 45( 21 ): 2 348-2 351. [刘再华. 大气 CO<sub>2</sub> 两个重要的汇 [J]. 科学通报 2001 45( 21 ): 2 348-2 351. ]
- [3] Jiang Z C, Yuan D X. CO<sub>2</sub> source-sink in karst processes in karst areas of China [J]. *Episodes*, 1999 22( 1 ): 33-35.
- [4] Xu Shengyou, Jiang Zhongcheng. Preliminary estimate the relationship between Karstification and CO<sub>2</sub> source & sink [J]. *China Science Bulletin*, 1997, 42( 9 ): 953-956. [徐胜友, 蒋忠诚. 我国岩溶作用与大气温室气体 CO<sub>2</sub> 源汇关系的初步估算 [J]. 科学通报, 1997, 42( 9 ): 953-956. ]
- [5] Liu Zaihua. Contribution of Carbonate rock weathering to the atmospheric CO<sub>2</sub> sink [J]. *Carsologica Sinica*, 2000, 19( 4 ): 294-300. [刘再华. 碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO<sub>2</sub> 沉降的贡献 [J]. 中国岩溶, 2000, 19( 4 ): 294-300. ]
- [6] Etchanchu D, Probst J L. Evolution of the chemical composition of the Garonne river during the period 1971-1984 [J]. *Hydrological Sciences Journal*, 1988, 33( 3 ): 243-256.
- [7] Semhi K, Amiotte Suchet P, Clauer N, et al. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin [J]. *Applied Geochemistry* 2000, 15( 6 ): 865-874.
- [8] West T Q, McBride A C. The contribution of agriculture lime to carbon dioxide emissions in the United States: Dissolution, transport, and net emissions [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2005, 108( 2 ): 145-154.
- [9] Oh N H, Raymond P A. The contribution of agricultural liming to riverine bicarbonate export and CO<sub>2</sub> sequestration in the Ohio River basin [J]. *Global Biogeochemical Cycle*, 2006, 20( 3 ): GB3012, doi: 10.1029/2005GB002565.
- [10] Raymond P A, Oh N H, Turner R E, et al. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River [J]. *Nature* 2008, 451( 7 177 ): 449-452.
- [11] Perrin A S, Probst A, Probst J L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO<sub>2</sub> uptake at regional and global scales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008, 72: 3 105-3 123.
- [12] Li S L, Liu C Q, Li J et al. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints [J]. *Chemical Geology* 2010, 77: 301-309.
- [13] Barnes R T, Raymond P A. The contribution of agriculture and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds [J]. *Chemical Geology*, 2009, 266( 3/4 ): 327-336.
- [14] Baker A, Cumberland S, Hudson N. Dissolved and total organic and inorganic carbon in some British rivers [J]. *Area*, 2008, 40( 1 ): 117-127.
- [15] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO<sub>2</sub> fluxes: Evidence from major ions,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  in rivers of the Canadian Cordillera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005, 69: 5 441-5 485.
- [16] Lerman A, Wu L. CO<sub>2</sub> and sulfuric acid controls of weathering and river water composition [J]. *Journal of Geochemical Exploration* 2006, 88( 1/3 ): 427-430.
- [17] Lerman A, Wu L, Mackerzie F T. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> consumption in weathering and material transport to the ocean and their role in the global carbon balance [J]. *Marine Chemistry* 2007, 106: 326-350.
- [18] Li S L, Calmels D, Han G, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Examples from Southwest China [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2008, 270: 189-199.
- [19] Liu Congqiang, Jiang Yingkui, Tao Faxiang, et al. Chemical-weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China [J]. *Geochimica*, 2008, 37( 4 ): 404-414. [刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环 [J]. 地球化学, 2008, 37( 4 ): 404-414. ]
- [20] Liu Zaihua, Dreybrodt W, Han Jun et al. Equilibrium chemistry of the CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system and discussions [J]. *Carsologica Sinica*, 2005, 24( 1 ): 1-14. [刘再华, Dreybrodt W, 韩军, 等. CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 岩溶系统的平衡化学及其分析 [J]. 中国岩溶, 2005, 24( 1 ): 1-14. ]
- [21] Liu Zaihua, Chris Groves, Yuan Daoxian, et al. Study on the hydrochemical variations caused by the water-rock-gas interaction—An example from the Guilin Karst experimental site [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2003, 30( 4 ): 13-18. [刘再华, Chris Groves, 袁道先, 等. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例 [J]. 水文地质工程地质, 2003, 30( 4 ): 13-18. ]
- [22] Liu Zaihua, Li Qiang, Wang Jinliang, et al. Interpretation of borehole storm-scale and vertical hydrochemical variations at the Guilin Karst experimental site [J]. *Carsologica Sinica*, 2004, 23( 3 ): 169-176. [刘再华, 李强, 汪进良, 等. 桂林岩溶试验场钻孔水化学暴雨动态和垂向变化解译 [J]. 中国岩溶, 2004, 23( 3 ): 169-176. ]
- [23] Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, et al. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO<sub>2</sub> and dilution effects [J]. *Journal Hydrology* 2007, 337( 1/2 ): 207-223.
- [24] Yuan Wenhao, He Qiufang, Yang Pingheng et al. Hydrochemistry and its influencing factors in typical karst valleys—A case study of Qingmuguan underground water system in Chongqing [J]. *Journal of Southwest University ( Natural Science Edition )*, 2009, 31( 6 ): 160-164. [袁文昊, 贺秋芳, 杨平恒, 等. 典型岩溶槽谷地下水化学时空变化特征及影响因素初探——以重庆青木关地下河系统为例 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2009, 31( 6 ): 160-164. ]
- [25] Wang Zhijun, Yang Pingheng, Kuang Yinglun, et al. Temporal and spatial variations of the nitrate-nitrogen sources in an underground river using <sup>15</sup>N isotope technique [J]. *Environmental*

- Science* 2009, 30(12): 3 548-3 554. [汪智军, 杨平恒, 旷颖仑, 等. 基于<sup>15</sup>N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. 环境科学 2009, 30(12): 3 548-3 554. ]
- [26] Laure Gandois ,Anne-Sophie Perrin ,Anne Probst. Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: A column experiment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2011, 75(5): 1 185-1 198.
- [27] Deines P ,Langmuir D ,Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1974 , 38 ( 7 ) : 1 147-1 164.
- [28] Clark I ,Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrogeology [M]. Lewis Press: Boca Raton ,1997.
- [29] Deines P. Carbon isotope effects in carbonate systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,2004, 68(12) : 2 659-2 679.

## Agricultural Activities and Carbon Cycling in Karst Areas in Southwest China: Dissolving Carbonate Rocks and CO<sub>2</sub> Sink

Zhang Xingbo<sup>1</sup> , Jiang Yongjun<sup>1 2</sup> , Qiu Shulan<sup>1</sup> , Cao Min<sup>1</sup> , Hu Yijun<sup>1</sup>

( 1. School of Geographical Sciences , Southwest University , Key Laboratory of Eco-environments in

Three Gorges Reservoir Region , Ministry of Education , Beipei 400715 , China;

2. Institute of Karst Environment and Rock Desertification Control , Southwest University , Beipei 400715 , China)

**Abstract:** HOBO automatic weather station ,WGZ-1 photoelectric digital water table gauge and CTDP300 on-line water quality analyzer were set up to monitor rainfall , hydrochemistry and water stage at an agriculture dominated karst catchment , which is Qingmuguan underground river system in Chongqing China. The groundwater were sampled and analyzed monthly for hydrochemistry , Dissolved Inorganic Carbon( DIC) concentration and stable carbon isotopes (  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ) in 2010. Hydrochemistry and stable carbon isotopes can verify that sulphuric acid and nitric acid take part in dissolving carbonate rocks , and the concentrations of dissolved inorganic carbon in underground river are due to the weathering of carbonate minerals by carbonic acid , sulphuric acid and nitric acid. The contribution rate that carbonic acid dissolving carbonate rocks making DIC largely varies from seasons , showing 62.98% in wet season and 74.86% in dry season between 55.53% and 81.25% . In Qing Muguan catchment , the flux of DIC due to carbonic acid dissolving carbonate rocks is  $14.67 \times 10^6$  mol/a , accumulating carbon sink of  $7.335 \times 10^6$  mol/a , the flux of DIC due to carbonate rocks weathering by sulphuric acid and nitric acid is  $7.48 \times 10^6$  mol/a , amounting to a third of total DIC of ground water. Sulphuric acid and nitric acid dissolving carbonate rocks contribute to increasing DIC of  $1.89 \times 10^6$  mol/a every square kilometers of cultivated land. This result is obviously less than the values calculated by predecessors. This work shows that sulphuric acid and nitric acid derived from human activities involve in dissolving carbonate rocks and changing carbon cycling.

**Key words:** Agricultural activities; The weathering of carbonate rocks; Carbon isotopes; Sulphuric acid and nitric acid; Stable carbon isotopes; CO<sub>2</sub> sink.