

基于锶同位素的亚热带典型岩溶动力系统 降雨条件下岩溶作用速率及其意义

蒲俊兵^{1,2)}, 刘文^{1,2)}, 姜光辉^{1,2)}, 章程^{1,2)}

1) 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林, 541004;
2) 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西桂林, 541004

内容提要: 岩溶动力系统中微量元素及其同位素是指示岩溶动力系统运行过程及其环境意义的重要指标。本研究以我国南方亚热带地区典型岩溶动力系统为研究对象, 利用高分辨率监测及采样方法研究了暴雨期昼夜尺度上岩溶泉水微量元素 Sr 及其同位素的变化特征, 计算了暴雨条件下的岩溶作用速率。研究表明 CO₂ 效应和稀释效应是降雨初期泉水水化学变化的主要控制机制, 随后随着流量的持续上升, 稀释效应占主导地位。降雨所导致的稀释效应对泉水 Sr 含量变化影响非常明显, 但对岩溶泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素的影响非常有限。降雨期岩溶动力系统内持续的岩溶作用, 维持了泉水相对稳定的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值特征。通过质量平衡方程计算表明暴雨期内补给的雨水溶蚀灰岩来源的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 只占泉水总输出 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 的 24.3%, 当期补给的雨水所引发的 CaCO₃ 净溶蚀速率为 0.136 mg/(cm²·d), 其所产生的碳汇通量为 1.01 t CO₂。这一结果初步确定了岩溶动力系统中“老水”和新近补给的雨水所导致的溶蚀速率差异和碳汇量差异, 这为准确计算降雨诱发的岩溶溶蚀速率和碳汇量准确计算具有十分重要的意义。

关键词: 锶同位素; 岩溶作用速率; 降雨; 岩溶动力系统; 亚热带地区

降雨条件下岩溶动力系统的水文、地球化学过程分析始终是岩溶作用速率研究、岩溶作用与碳循环研究中的重要方法。然而, 一直以来所关心的一个重要科学问题是单就一场降雨而言其本身所诱发岩溶作用速率、强度和碳循环通量如何。这也是涉及到岩溶水资源调控、岩溶碳汇量准确计算的重要问题。近十几年来, 通过一系列便携式和定位高分辨监测设备的监测、研究发现岩溶动力系统的重要地球化学指标, 如 pH, P_{CO_2} (二氧化碳分压), Ca^{2+} , HCO_3^- 等对环境变化十分敏感, 存在明显的昼夜、暴雨及季节尺度变化(刘再华等, 2003; Liu Zaihua et al., 2007; 章程等, 2012, 2015; 莫雪等, 2014)。岩溶水体一些微量元素指标(如锶)也敏感地响应环境变化。锶(Sr)是岩溶动力系统中固相物质基础碳酸盐岩的重要化学成分。在碳酸盐岩的溶解过程中, 由于锶(Sr)具有与 Ca, Mg 相似的地球化学行为, 可

替代矿物晶格中的 Ca, Mg, 并在碳酸盐岩溶解过程中释放到地下水中(Clow et al., 1997)。在这一溶解—释放过程中, 同位素 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 并不受质量分馏的影响, 它的变化主要反映了物质来源变化(Verheyden et al., 2000; Shand et al., 2009), 根据 Sr 元素及同位素的上述特性, 其常用来示踪岩溶水文地球化学过程。

在岩溶地区开展 Sr 元素浓度和 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值的研究最早是在利用洞穴次生碳酸盐沉积物恢复古环境的研究工作中进行的(Avigour et al., 1990)。在岩溶水文地质研究工作中, 目前也有大量的利用 Sr 元素及其同位素进行岩溶含水层结构及岩溶地下水运动过程(Dogramaci and Herczeg, 2002; 王增银等, 2003; Wang Yanxin et al., 2006; Brenot et al., 2008; 朱小龙等, 2011), 岩溶水的溶质来源及人类活动的影响等方面的研究(朗赞超等, 2005; Jiang Yongjun, 2009, 2010; Yang Pingheng et

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号:41572234, 41202185)、中国地质科学院基本科研业务费项目(编号:YYWF201636)、广西自然科学基金资助项目(编号:2016GXNSFCA380002, 2012GXNSFBA053137)、国土资源部公益性行业科研专项经费项目(编号:201311148)的成果。

收稿日期:2015-06-18; 改回日期:2016-10-16; 责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2017.01.015

作者简介:蒲俊兵,男,1982年生。博士,副研究员。主要从事岩溶水文地球化学、岩溶作用与碳循环等方面的研究。通讯地址:541004,广西桂林市七星路50号中国地质科学院岩溶地质研究所。Email:junbingpu@karst.ac.cn。

al., 2010; Pu Junbing et al., 2012)。在上述研究中,着重于利用不同物质具有不同的 Sr 浓度及其同位素值这一特征来示踪岩溶地下水运动过程及溶质来源。如 Shawan and Andrew(2002)研究了澳大利亚东南部半干旱灰岩地区地下水组分的演化揭示此含水层中的水—岩作用以高镁方解石的非全等溶解为主,并用 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值估算得到下伏含水层对上部含水层的越流补给量约占上部含水层水量的15%~85%。Wang Yanxin et al. (2006)用娘子关泉域镭浓度的变化推断该地区的水动力环境并认为岩溶水的径流时间和径流途径长,与围岩充分接触,有利于镭的富集。王增银(2003)根据 Sr/Mg、Sr/Ca 值将延河泉岩溶水系统划分为三个子系统。朗赞超等(2005)结合 Na/Sr、K/Sr 利用 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 对贵阳市的地表水—地下水受人类活动的影响进行了初步研究,指出受到污染的地下水具有较低的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值。Jiang Yongjun 等(2009)和 Jiang Yongjun(2010)利用 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 双同位素模型揭示了云南南洞地下河流域不同地质背景和土地利用下,岩溶地下水水质的污染特征,发现地下水中 Sr 主要受到农业活动的影响。但岩溶动力系统是一个高度开放、敏感和复杂的系统,它能驱

动岩溶作用(溶蚀或沉淀),并且敏感的对环境变化产生反应。岩溶动力系统中微量元素 Sr 及其 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素在降雨及昼夜尺度上是否能敏感的响应外界环境的变化以及能否反应降雨期岩溶作用的程度、差异进而准确计算岩溶作用碳汇是需要进一步解决的科学问题。本文以高分辨率自动监测为基础,结合地球化学和同位素手段揭示降雨条件下我国南方典型岩溶动力系统(桂林丫吉岩溶实验场)微量元素 Sr 及其 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素的地球化学变化过程,计算降雨期补给雨水的所导致的溶蚀速率及碳汇量,能够为岩溶环境保护,岩溶水资源的开发、利用提供重要的科学依据。

1 研究区概况

建于1986年的桂林丫吉岩溶试验场位于桂林市区东南约8km的丫吉村附近,是我国第一个岩溶水文地质试验场,处在峰丛洼地和峰林平原的交界地带,其目的是研究我国南方典型岩溶峰丛地区岩溶动力系统的运行规律。整个试验场自成一个岩溶水文地质系统,总面积约2km²。整个岩溶水文系统发育于上泥盆统融县组质纯中厚层状泥亮晶颗粒灰岩中,酸不溶物含量小于<1%。其补给区位于峰丛

洼地区,共有13个洼地,大气降水是试验场地下水的唯一补给来源,岩溶水文系统主要通过位于峰林平原与峰丛洼地东部交接带的一个常年流水泉(S31号泉)和3个季节性泉(S29、S291、S32号泉)排泄(图1,图2)。排泄口标高150m,而补给区内的最高峰海拔为652m,其内洼地底部标高介于250~400m之间(刘再华等,2003)。排泄区常年流水泉(S31号泉)和3个季节性泉(S29、S291、S32号泉)出口均修建有观测站用以监测泉水水文水化学相关指标。试验场所处区域年降水量约1900mm,多年平均温度约18.8℃。试验场内交通不便,仅坎坷小路相通,人类活动程度非常低。本次研究以S31号泉为研究对象。S31号

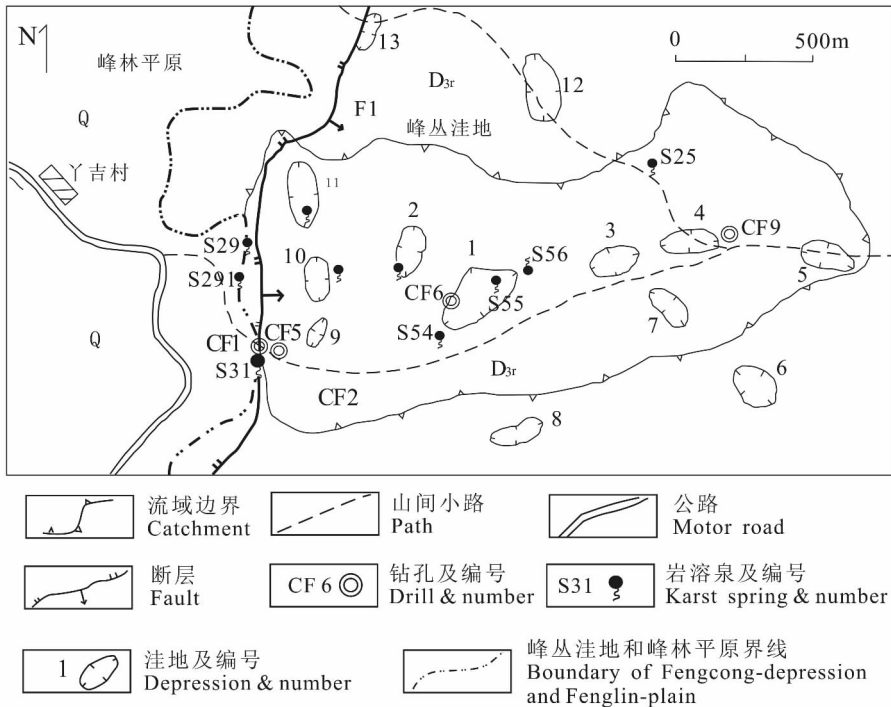


图1 桂林丫吉岩溶试验场水文地质平面图(刘再华等,2003)

Fig. 1 Hydrogeological plan view of the Yaji karst experiment site, Guilin (from Liu Zaihua et al., 2003&)

泉为试验场最主要的子流域,流域面积约 1km^2 ,流域范围内主要存在 3 个岩溶洼地,其中 1 号洼地和 4 号洼地与 S31 泉连通性较好(图 1,图 2,常勇等,2012)。

2 研究方法

2013 年 6 月 9 日~11 日以试验场 S31 号泉为对象开展了降雨条件下的监测工作。降雨量数据利用试验场安装的 HOBO 小型气象站自动记录。现场用 WTW 3430 多参数水质测定仪(德国 WTW 公司)连续测定 S31 号泉水水温(t)、电导率(SpC , 25°C)和 pH 值等指标,各指标测试精度分别为 0.1°C 、 $1\mu\text{s}/\text{cm}$ 和 0.001pH 单位。用碱度试剂盒(德国 Merck 公司)滴定 HCO_3^- ,测试精度分别为 $0.1\text{mmol}/\text{L}$ 。S31 号泉出口渠道水位通过定位安装的 CTD300 多参数水质记录仪水位探头自动记录,然后利用渠道公式计算流量。降雨初期每隔 30min 采集泉水水样一次,降雨中后期每隔 1h 采集水样一次。同时收集了雨水混合样品。现场分别利用 50mL 高密度聚乙烯(HDPE)瓶采集水样,采样前取样瓶均用水样润洗 3~4 次,并现场用直径 50mm ,孔径 $0.45\mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜过滤,用于阳离子分析的水样现场用 $1:1\text{HNO}_3$ 酸化,装入便携式冰箱中保存, 12h 内运至室内 4°C 保存直到测试。水样 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 阴离子采用瑞士 Metrohm 公司 861

离子色谱仪分析, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 等阳离子采用美国 Thermo Fisher 公司 IRIS Intrepid II XSP 全谱直读等离子体发射光谱仪测定阴阳离子分析误差 $<5\%$ 。收集研究区泥盆系融县组碳酸盐岩进行化学成分分析。水样和基岩测试工作均由中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成。

用 500mL 高密度聚乙烯(HDPE)瓶采集水样用于 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素分析,水样现场按前述程序过滤后,加入 1mL $1:1\text{HNO}_3$ 酸化,装入便携式冰袋中保存, 12h 内运至室内 4°C 保存直到测试。实验室内取适量的水样于聚四氟乙烯溶样器中蒸干,加入适量 HCl 溶解后再蒸干,用 $1\text{mol}/\text{L}$ HCl 浸取液流过 Dowex $50 \times 8(200 \sim 400)$ 阳离子交换柱交换、分离和纯化 Rb、Sr 备作质谱同位素分析。收集研究区泥盆系融县组基岩样品用于 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素分析。基岩在去除表层样品和清除污物后,破碎至毫米级,然后研磨过 200 目筛。取适量样品根据《中华人民共和国地质矿产行业标准》(DZ/T 0184. 14-1997) 进行分解、分离和纯化。水样和基岩样品 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素分析在 MAT-261 质谱上完成。用 NBS987 和 GBW04411 标准物质对仪器和分析流程进行监控。NBS987 的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素组成测定值为 $0.71034 \pm 0.00026(2\sigma)$; GBW04411 长石标准物质与样品平行测定多次的平

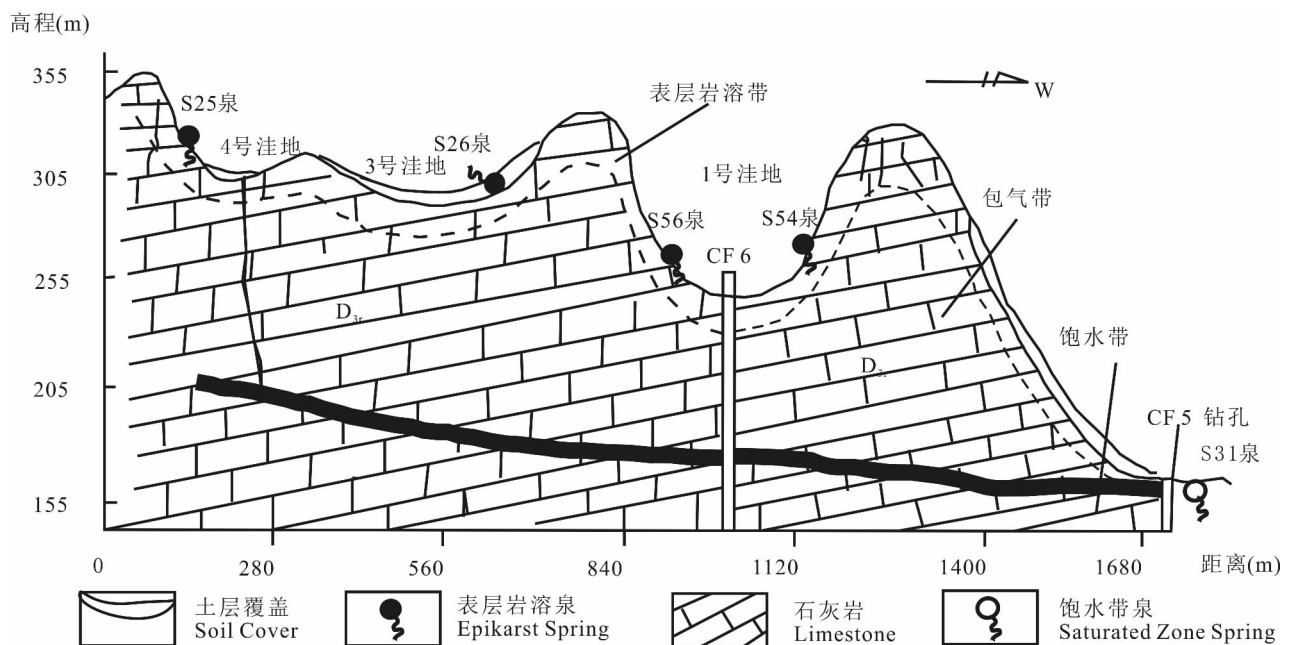


图 2 桂林试验场水文地质剖面图(刘再华等,2003)

Fig. 2 Hydrogeological cross-section of the Yaji karst experiment site, Guilin (from Liu Zaihua et al., 2003&)

均值分别为, Rb: 249.47×10^{-6} , Sr: 158.92×10^{-6} , $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$: 0.75999 ± 0.00020 (2σ) Rb、Sr 浓度及同位素比值与证书值在测定误差范围内完全一致。同位素分析样品制备的全过程均在超净实验室内完成,与样品同时测定的全流程 Rb、Sr 空白本底分别 $< 5\text{ng}$ 。 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 在中国地质调查局武汉地质调查中心同位素实验室测试。

根据现场监测和分析测试得出的水温、pH 和测试获得的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等参数,利用 WATSPEC 软件计算出水体二氧化碳分压 (P_{CO_2}),方解石饱和指数 (Saturation index of calcite, SI_c)。

3 结果

2013年6月9日~11日研究期内,累计降雨量达88.6mm,其中6月9日4:15至6月10日4:15 24h内期间降雨达77.2mm,达到暴雨标准。研究期内,丫吉试验场 S31 号泉 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 分别占阴阳离子总量的90%以上,水化学类型为 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ 型,显示了泥盆系融县组纯石灰岩对 S31 号泉水化学特征的控制作用。S31 号泉水 Sr^{2+} 浓度变化范围为 $0.39 \sim 0.56 \text{mg/L}$, 平均值为 0.48mg/L ; $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素值变化范围为 $0.70867 \pm 0.00007 \sim 0.70900 \pm 0.00007$, 平均值为 0.70891 ± 0.00006 (表1)。胡进武等(2004)在2003年7月和8月分析了 S31 号泉的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素值,分别为 0.70905 ± 0.00009 和 0.70920 ± 0.00006 。两个月份的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素值位于本研究的同位素值范围内,显示了 S31 号泉岩溶含水系统十年来水文地质条件较为稳定,水文地质特征并未出现较大的改变。

国内一些岩溶地区(贵阳、荔波)的研究工作得出雨水 Sr 元素浓度变化范围为 $0.0007 \sim 0.028\text{mg/L}$, 平均值为 0.007mg/L ; $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素揭示其变化范围为 $0.70746 \sim 0.71275$, 平均值为 0.70886 (Han Guilin and Liu Congqiang, 2006, 2010)。研究区暴雨期内收集的雨水混合样品中 Sr^{2+} 浓度较低,浓度仅为 0.01mg/L , $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素值为 0.70927 ± 0.00012 (表1)。研究区雨水 Sr 元素浓度和 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素均位于前述岩溶区雨水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素值范围内,暗示了碳酸盐岩地质背景对岩溶区降水 Sr 元素的影响 (Han Guilin and Liu Congqiang, 2006, 2010)。

研究区泥盆系融县组 (D_3r) 碳酸盐岩为典型的质纯中厚层状泥亮晶颗粒灰岩,其 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素值为 0.70779 ± 0.00014 , Sr 元素浓度为 0.116mg/g (表1)。基岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素值也位于全球碳酸盐岩 $0.706 \sim 0.709$ 的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 同位素之间 (Palmer and Edmond, 1992; Katz and Bullen, 1996; Galy et al., 1999; Han Guilin and Liu Congqiang, 2004; Shand et al., 2009)。

4 讨论

4.1 暴雨期变化特征

图3显示研究区从2013年6月9日4:15开始持续降雨, S31 号泉流量在降雨后约3h(7:15)即从降雨前的 8.16L/s 开始快速上升,随着降雨的持续,至6月9日19:25流量达到 718.4L/s 的峰值后开始持续下降。在流量下降阶段,2013年6月10日4:30至7:45虽有 11.2mm 的降雨补给,但并未引起流量明显上升。结合前人的研究成果表明, S31 泉水是典型的岩溶管道流 (Yuan Daoxian et al., 1990; 刘再华等, 2003), 其对强降雨的响应时间也同前人的示踪实验结果相似 (常勇等, 2012)。

随着降雨来临, S31 泉水流量升高, 水体 pH 值开始下降, P_{CO_2} 开始上升, SI_c 值下降。这一阶段 S31 泉水水化学的变化受 CO_2 效应和稀释效应的共同控制 (图3)。在裂隙、溶隙、落水洞等岩溶形态十分发育的研究区, 降雨初期土壤层或表层岩溶带中的 CO_2 随雨水快速进入含水层, 导致水体中 CO_2 含量增加, 水体中 P_{CO_2} 从降雨初期的约 2900Pa , 上升到约 4168.7Pa 的高值, 而 pH 值从降雨初期的 6.99 下降至 6.82 的低值, 水体酸化, 岩溶作用增强 (刘再华等, 2003)。在 CO_2 效应的控制下, 泉水 Spc 值本应该随着岩溶作用的增强而增加 (刘再华等, 2003; Liu Zaihua et al., 2007), 然而, 随着强降雨的持续,

表1 雨水、岩石及 S31 号泉水样品 Sr 元素含量及 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 基本特征

Table 1 Sr content and $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ of rainwater, bedrock and No. S31 spring water samples

样品类型		Sr	$n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$
雨水	-	0.01mg/L	0.70927 ± 0.00012
基岩	-	0.116mg/g	0.70779 ± 0.00014
S31 号泉水	最大值	0.56mg/L	0.70900 ± 0.00007
	最小值	0.39mg/L	0.70867 ± 0.00007
	平均值	0.48mg/L	0.70891

水体在含水层中滞留时间短,流量急速增加,降雨至 6 月 9 日 18:00 泉水流量已从降雨前的 8.16 L/s 上升到 618.6 L/s,在约 12h 内,流量增加约 76 倍,此时水体 pH 值达到 6.82 的最低值, SI_c 降至 -0.24 最低值, P_{CO_2} 达到 4073.8 Pa 的高值(图 3)。这一阶段

由于流量快速增加所导致的对主要离子的稀释效应和 CO_2 效应所导致的离子浓度增加应处于相互制约阶段,故泉水 Spc 值并没有表现出随流量急速增加而立即快速下降的趋势,而是在流量快速增加时期维持了一段时间的稳定,并略有上升。在流量进一

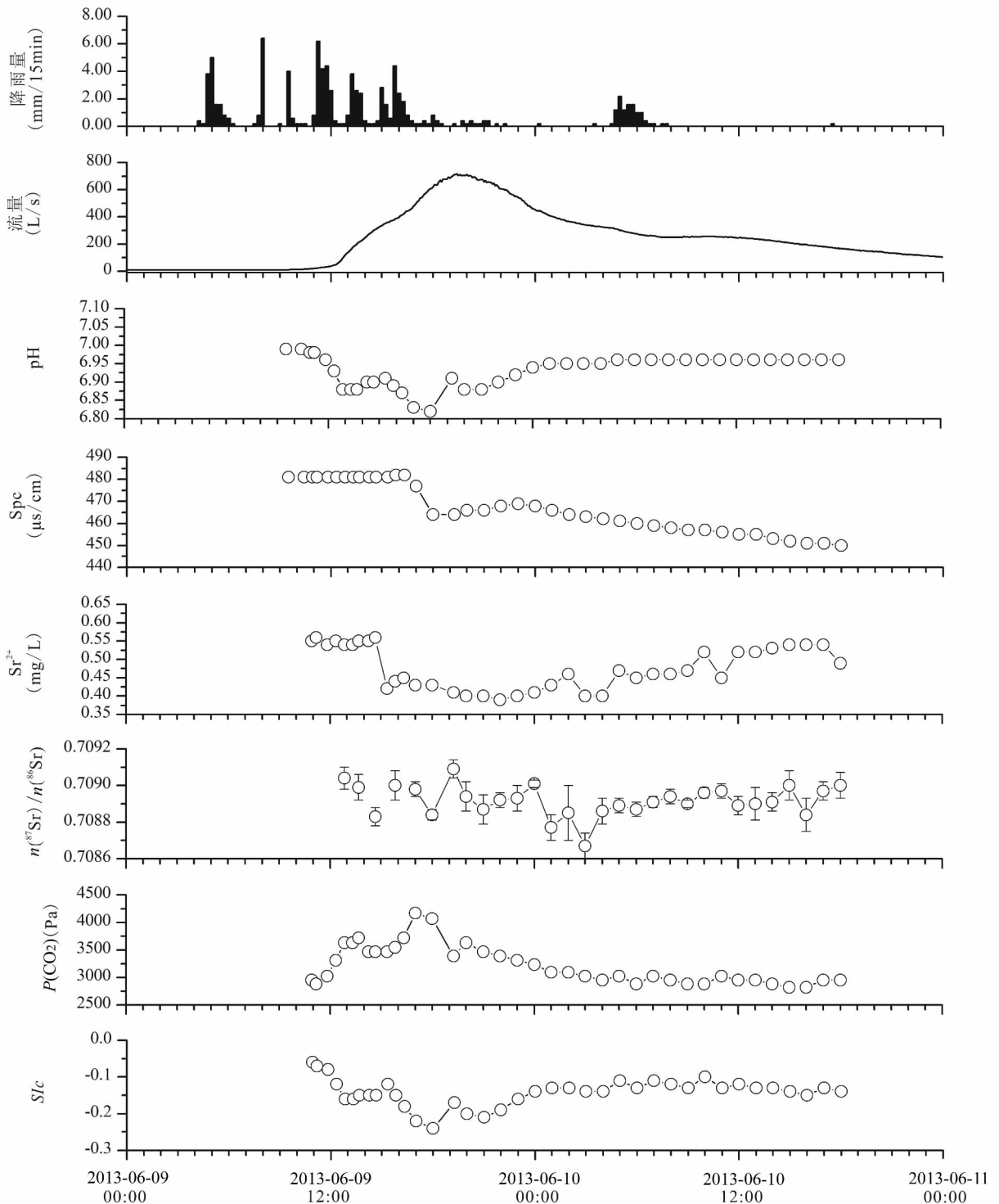


图 3 暴雨期丫吉实验场 S31 号泉水化学指标变化图

Fig. 3 Hydrochemical parameters time-series of No. S31 spring in the storm event in the Yaji karst experiment site, Guilin

步增加至2013年6月9日19:25的最高值时期内,稀释效应占主导地位,CO₂效应减弱,导致泉水pH升高,P_{CO₂}降低,SI_c升高,Spc值降低,这一变化特征一直持续到降雨结束,流量恢复到降雨前的过程中。从微量元素Sr²⁺的变化过程来看,也体现了CO₂效应和稀释效应的共同控制特征,但略有不同。降雨初期,受CO₂效应和稀释效应共同控制的影响,在流量快速上升的情况下,Sr²⁺仍旧维持在约0.55 mg/L的浓度(变化范围0.54~0.56 mg/L),并未出现大的变动。随着泉水流量上升,稀释效应控制了Sr²⁺浓度的变化。在2013年6月9日15:20 S31号泉水Sr²⁺浓度下降至0.42 mg/L的低值,并随着流量持续上升而处于低浓度阶段。在流量恢复到降雨前的过程中,Sr浓度呈缓慢上升趋势,这一变化过程明显的体现了稀释效应的特征。通过同Spc值变化的对比,Sr²⁺表现出更易受稀释效应影响的特征,其先于Spc值约4h出现下降,并随着流量降低(稀释效应减弱)而浓度上升,其更敏感地响应了泉水水文状态的变化。众所周知,Spc值水体中各种离子浓度的综合反映,并能够直观的反应岩溶动力系统中水-岩-气相互作用程度(Liu Zaihua et al., 2007; Groves and Meiman., 2005),而岩溶水中Ca、Mg等元素浓度较高,是Spc值变化的主控因素,而Sr元素是岩溶泉水中的微量元素,Ca、Mg等元素高于其约100~200倍,因此Sr元素的变化对Spc值的影响较低,但对岩溶水文状态变化的响应相对于宏量元素则更加敏感。

S31号泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值在强降雨过程中的变化幅度不大,即使在流量达到峰值的阶段,泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值在误差范围内也并未体现出像Sr元素一样的受稀释效应影响的明显变化特征(图3)。由于 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 在表生地球化学作用过程中不受化学、生物及地质过程(降雨/矿物溶解过程)而发生分馏作用,其同位素比值的变化只与不同来源的混合作用有关(Shand et al., 2009)。研究期内S31号泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值变化范围位于雨水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值(0.70927 ± 0.00012)和基岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值(0.70779 ± 0.00014)之间,体现了雨水和基岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 来源的混合影响。研究区当期雨水中Sr²⁺浓度较低(0.01 mg/L),加之补给量较大,对泉水Sr²⁺稀释效应明显,但大量具有高 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值的雨水进入岩溶含水系统,并同含水层中已有的地下水混合的话,可导致泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值升高。另外,虽然雨水强补给造

成的稀释效应是强降雨过程中S31泉离子浓度变化的主控因素,但由于CO₂效应的存在,系统岩溶作用也并未因此而完全停滞,在强降雨补给到岩溶地下水并快速排泄的过程中(岩溶管道流),岩溶作用也持续进行,并维持了整个系统相对稳定的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值,否则S31泉水的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 应是大量雨水补给后的高 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值范围。

4.2 暴雨期泉水Sr物质来源

不同来源的Sr具有不同的浓度和同位素组成,根据对全球天然水体中 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 来源的分析表明其基本反应了硅酸盐岩溶蚀(风化)和碳酸盐岩溶蚀的来源(Shand et al., 2009)。据大量研究表明,硅酸盐岩溶蚀(风化)来源的Sr的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值一般分布在0.716~0.720之间;碳酸盐岩溶蚀来源Sr的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 平均值为0.708,一般在0.706~0.709之间(Palmer and Edmond, 1992; Katz and Bullen, 1996; Galy et al., 1999; Shand et al., 2009)。如前所述,由 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 的特殊性,其在地下水的补-径-排过程中并不发生质量分馏,其 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值反映了不同的物质来源的混合(Shand et al., 2009)。利用 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ vs. $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 的关系研究表明(图4),研究区S31泉暴雨期的泉水和雨水监测数据主要集中于图4中灰岩溶解来源区域。雨水分布在该区域内,表明雨水可能溶解了空气中的灰岩尘埃,这也可能是雨水具有较高Ca浓度(5.64mg/L)的主要原因,但空气中的灰岩尘埃的具体来源区域并不明确。S31号泉水的分布趋势表明泉水Sr元素主要受流域岩溶作用控制,其主要来自于石灰岩溶解,其他干扰因素较小,这也同研究区的实际地质环境情况相符。研究区为一独立的纯灰岩岩溶水文地质系统,区域内无硅酸盐岩和白云岩分布,土壤主要集中在洼地底部,面积较小,因此石灰岩溶蚀控制了泉水的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值。这一变化趋势显著表明随着降雨对岩溶动力系统运行过程的影响,微量元素Sr的浓度变化受降雨影响明显,但其物质来源还是石灰岩溶解,雨水及表层土壤或植被对系统Sr来源的影响较小。

4.3 基于Sr同位素的暴雨期岩溶作用速率估算

如前所述,虽然暴雨期内S31号泉水Sr²⁺浓度受到稀释效应的影响,但研究区内碳酸盐岩溶蚀维持了系统相对稳定的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值,根据不同端元的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 特征及 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 在地下水的补-径-排过程中并不发生质量分馏的特

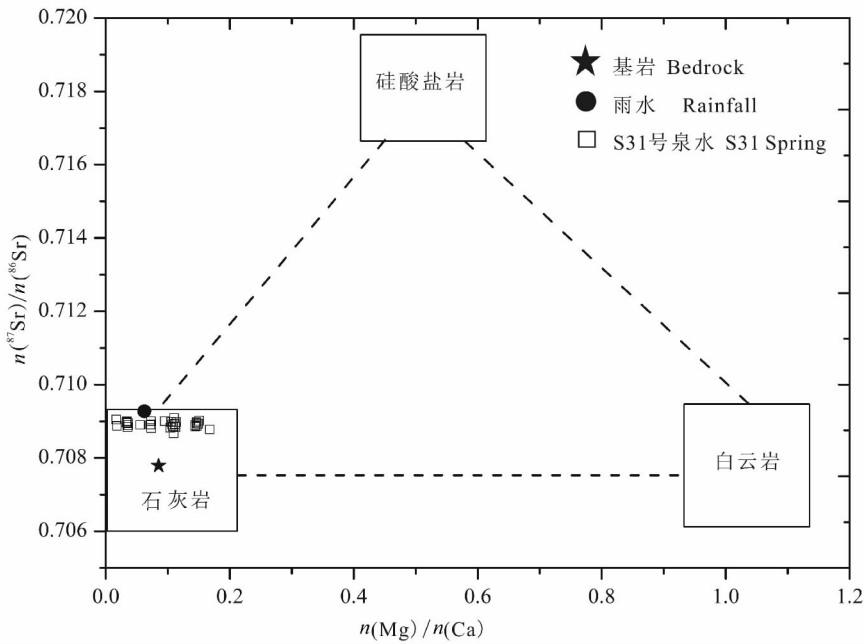


图 4 丫吉试验场 S31 号泉 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ vs. $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 关系图

Fig. 4 Correlation of $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ vs. $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ of No. S31 spring in the Yaji karst experiment site, Guilin

点,利用质量平衡方程,计算泉水中 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 来自于碳酸盐岩溶蚀的比例。土壤、人类活动、基岩和降水都会对系统的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 产生影响 (Shand et al., 2009),但由于研究区为典型岩溶石山地区,土壤主要分布在洼地底部,面积较小,同时研究区内人类活动程度非常低,因此质量平衡方程只考虑了雨水和基岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值及其比例对于泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值的影响。故泉水中 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 质量平衡方程如下:

$$\left[\frac{n(^{87}\text{Sr})}{n(^{86}\text{Sr})} \right]_{\text{泉水}} = a \left[\frac{n(^{87}\text{Sr})}{n(^{86}\text{Sr})} \right]_{\text{雨水}} + b \left[\frac{n(^{87}\text{Sr})}{n(^{86}\text{Sr})} \right]_{\text{基岩}} \quad (1)$$

其中 $a < 1, b < 1$; 且 $a + b = 1$ 。

方程式(1)中, a 为雨水比例, b 为基岩比例。雨水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值取研究期监测值,为 0.70927 ± 0.00012 , 基岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为 0.70779 ± 0.00014 , 泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值取基于流量的加权平均值,为 0.70891 ± 0.00006 。计算表明, a 值为 76.7% (雨水比例), b 值为 24.3% (基岩比例)。这一比例的意义在于在该暴雨期内的灰岩溶蚀来源的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 只占泉水输出 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 的 24.3%。若假设降雨前含水层中 Sr 仅由

地下水在 CO_2 参与作用下溶蚀灰岩形成,由于降雨前泉水 $SI > 0$,表示泉水中碳酸钙已达饱和和状态,初步确定降雨前泉水中 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值达到泉水—灰岩的平衡状态,根据 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 在地下水的补—径—排过程中并不发生质量分馏的特征,可认为降雨前泉水初始 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 为 0.70779,则前述计算的泉水中灰岩溶蚀来源的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ (比例 24.3%) 为该场降雨的补给—排泄过程中通过灰岩溶蚀作用所形成。由于 Sr、Ca 为同族碱性金属元素,具有相似的地球化学性质,因此 Sr 常用于反应系统中矿物风化速率和 Ca 的来源 (Clow et al., 1997; Shawan et al., 2002)。

根据研究区的岩溶水文地质特征和纯石灰岩 (碳酸钙含量 $> 98\%$) 地层的地质背景,结合 Ca 离子质量平衡方程 (王腊村等, 2010),可大致计算研究区当期暴雨状态下的补给—排泄过程中灰岩溶蚀速率,即扣除先期存在于岩溶含水层中的“老水”影响的净溶蚀速率 (“老水”的水文地球化学特征也是由岩溶作用形成,但并非当期降雨情况下的岩溶作用形成,故称扣除“老水”后的溶蚀为净溶蚀)。2013 年 6 月 9 日 9:30 为初始获得 S31 号泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值样品的时间点,2013 年 6 月 10 日 18:00 为连续高分辨率监测结束时间,共持续 32.5 h。计算表明 2013 年 6 月 9 日 9:30 至 6 月 10 日 18:00 泉水总排泄流量为 38277.7m^3 ,该时段内基于流量的 Ca^{2+} 浓度加权平均值为 97.7mg/L ,计算得到总 Ca^{2+} 通量为 3212.15kg 。S31 号泉流域面积约 1km^2 ,监测时段降水 88.6mm ,计算流域降雨量为 88600m^3 。前人研究得出 S31 号泉域的降雨总入渗率为 65.7% (常勇等, 2012),故雨水入渗补给量为 58210.2m^3 (表 2),则泉水总排泄径流量占入渗补给量的 56.48%。监测所得当期雨水中 Ca^{2+} 浓度为 5.64mg/L ,计算得到雨水入渗补给的 Ca^{2+} 总量为 328.3kg 。根据 56.48% 的排泄径流量比例,总排泄径流量中雨水来源 Ca^{2+} 通量为 185.4kg 。因此,研究期内 S31 号泉流域系统中基于

灰岩溶蚀输出的 Ca^{2+} 通量为 3026.75kg(表 2)。按照 24.3% 的溶蚀比例计算,则当期暴雨状态下的地下水补给—排泄过程中的溶蚀作用输出 Ca^{2+} 通量为 735.5kg,转换为 CaCO_3 输出通量为 1838.75kg,计算表明单位 CaCO_3 溶蚀速率为 $0.136 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ (表 2),这一值远高于前人在研究区通过土壤层中标准溶蚀试片所获得的 $0.02 \sim 0.03 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 的溶蚀速率值(袁道先,1994;徐胜友等,1999)。究其差别的原因主要在于以下两方面:

(1) 标准溶蚀试片法是试片埋放一段时间内的平均溶蚀速率值,它忽略了埋放时间内不同时间或降雨差别所引起的溶蚀速率差异。

(2) 降雨条件下所产生的 CO_2 效应提高了石灰岩的溶蚀速率。

以往通过泉水离子通量计算溶蚀速率或排泄通量的研究中,大多利用径流量同离子浓度的乘积来反推泉域碳酸盐岩溶蚀速率,但并没有区分含水层中“老水”的离子含量和新近补给的水体(降水)溶蚀作用来源的离子含量。“老水”的离子含量是降雨前岩溶含水层中长期水—岩—气相互作用的产物,并非是由当期降雨所导致,而本研究利用 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 质量平衡法区分了当期降雨所诱发的新的碳酸盐岩溶蚀量,这对于计算降雨条件下的岩溶溶蚀速率具有重要意义。

4.4 对岩溶碳汇研究的启示

当前利用水化学法计算岩溶地区的碳汇量是一个通用的方法(徐胜友等,1999;Liu Zaihua and Zhao Jingbo, 2000)。大量的研究指出流量决定了岩溶动力系统的碳汇强度(何师意等,2011;康志强等,2011,2014;曾成等,2014),但这一认识只是针对系统整体输出量考虑,并未考虑系统内部不同性质水体补给、混合所造成的岩溶碳汇量的变化。利用研究时段内 S31 号泉 HCO_3^- 浓度基于流量的加权平均值($302.21 \text{ mg}/\text{L}$),采用水化学法计算(何师意等,

2011;康志强等,2014)获得研究区 32.5h 内 88.6mm 降雨所形成的总岩溶碳汇量为 4.17t CO_2 ,按照 24.3% 的溶蚀比例计算得到当期暴雨状态下的地下水补给—排泄过程中所新形成的碳汇量仅为 1.01t CO_2 (图 5)。图 5 显示了研究期内 S31 号泉的流量曲线和当期降水作用下新形成的碳汇通量的过程曲线。随着流量的增加,S31 号泉的碳汇通量也逐渐增加,流量与碳汇通量具有较好的相关关系($R^2=0.85$),这表明随着强降雨对含水层的持续补给,含水层基岩溶蚀量(岩溶作用强度)也相应有所增加,这一点也同前述的强降雨补给下系统持续发生的岩溶作用(基岩溶蚀)维持了 S31 号泉系统相对稳定的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值相一致。然而,在流量达到最高峰值时,碳汇通量有所降低,可能是由于含水层中岩溶地下水较快的运动速度造成水—岩—气相互作用时间缩短以及雨水对泉水强烈的稀释作用所导致。通过分割计算表明,就一场暴雨而言虽然“老水”和当期降水所形成的碳汇量均为岩溶碳汇量,但暴雨期岩溶动力系统所形成的碳汇量主要还是降雨前含水层中的“老水”的水—岩—气相互作用所形成,当期降雨所形成的碳汇量只占较少比例。这也启示着我们在研究岩溶碳汇量时不能简略的以泉水或地下水出口的碳汇量作为当期降雨所形成的新的岩溶碳汇量,须考虑和计算当期降雨所形成的新的岩溶碳汇量。

5 结论

(1) 强降雨条件下,研究区典型的管道介质特征控制了泉水的水文过程变化。在这一因素影响下,降雨初期随着流量上升,pH 值、 P_{CO_2} 、 SI_c 、 Sp_c 值等泉水水化学指标的变化受 CO_2 效应和稀释效应的共同控制,随后随着流量的持续上升,稀释效应占主导地位。微量元素 Sr 离子浓度易受稀释效应影响,更敏感地响应了泉水水文状态的变化,其先于 Sp_c

表 2 降雨条件下 S31 号泉的溶蚀速率及碳汇量

Table 2 Dissolution rate and carbon sink flux of No. S31 karst spring in the rainfall events

	入渗补给率*	S31 泉总排泄量(m^3)	基于流量的 Ca^{2+} 加权平均值(mg/L)	总 Ca^{2+} 输出通量(kg)	雨水入渗补给量(m^3)	雨水 Ca^{2+} 含量(mg/L)	基于灰岩溶蚀输出的 Ca^{2+} 通量(kg)	单位 CaCO_3 溶蚀速率为 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$	当期降水新形成的碳汇量(t, CO_2)
S31 号泉	65.7%	38277.7	97.7	3212.15	58210.2	5.64	3026.75	0.136	1.01

注:引自常勇等(2012)。

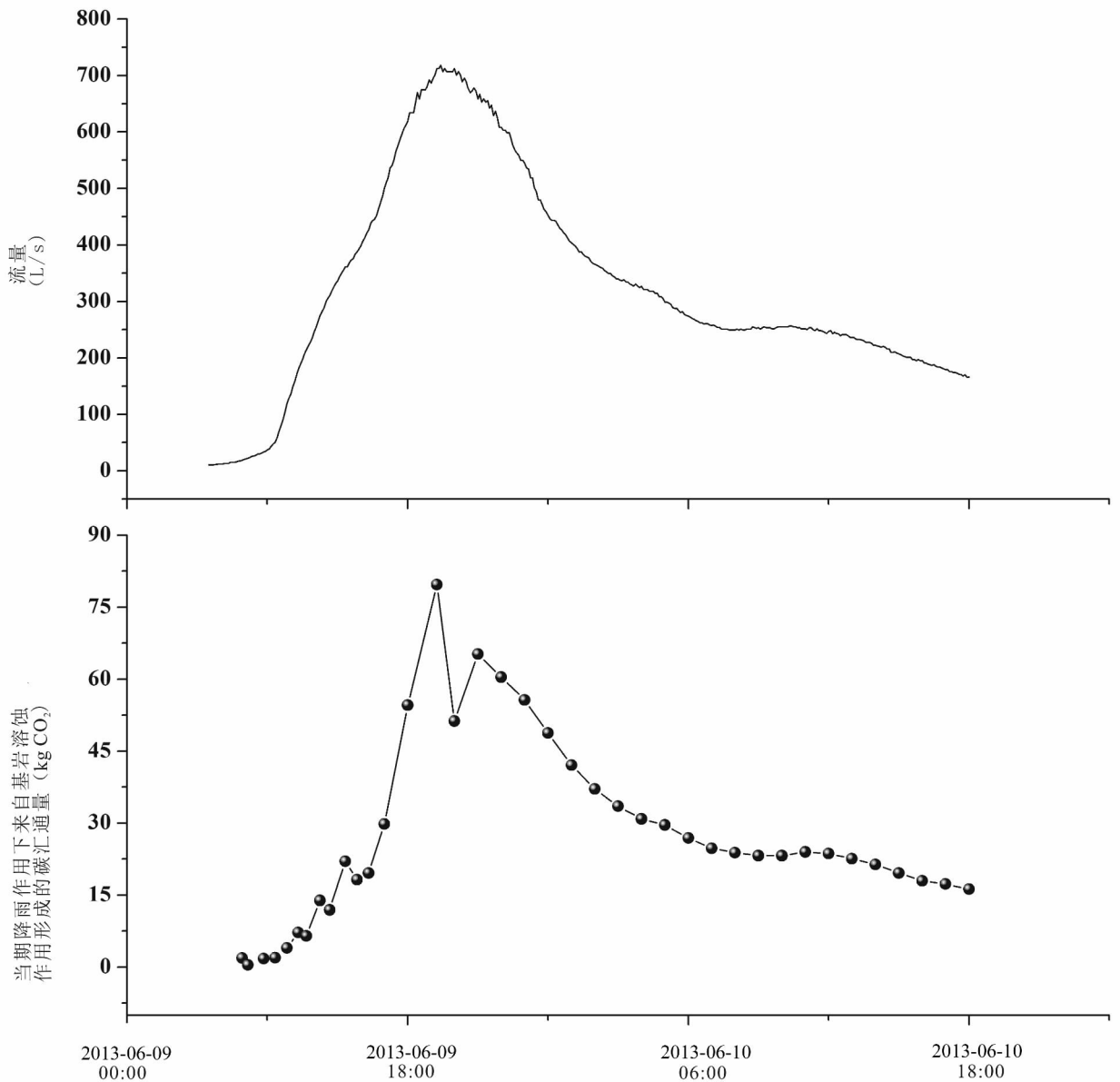


图 5 研究期 S31 号泉流量与碳汇通量

Fig. 5 Discharge and carbon sink flux of No. S31 karst spring

值约 4h 出现下降,并随着流量降低(稀释效应减弱)而浓度上升。泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值在强降雨过程中的变化幅度不大,其值在误差范围内并未体现出像 Sr 元素一样的受稀释效应影响的明显特征。泉水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值的变化特征体现了雨水和基岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 来源的混合影响,但降雨期岩溶动力系统内持续的岩溶作用,维持了泉水相对稳定的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值。

(2) 通过对 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ vs. $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 的关系研究表明,S31 号泉泉水暴雨期的 Sr 主要来

自于灰岩溶解,其他干扰因素较小。雨水具有较高 Ca 浓度(5.64mg/L),其 Sr 离子可能来自于空气中的灰岩尘埃。

(3) 通过 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 和 Ca 离子质量平衡方程计算揭示暴雨期内的灰岩溶蚀来源的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 只占泉水总输出 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 的 24.3%,暴雨期内雨水所导致的 CaCO_3 净溶蚀速率为 0.136 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,这一值远高于前人在研究区通过土壤层中标准溶蚀试片所获得的 0.02 ~ 0.03 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 的溶蚀速率值。通过碳汇计算表明,暴雨

期内的地下水补给—排泄过程中所新形成的碳汇量仅为 1.01 t CO₂。通过 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值的质量平衡方程,初步确定了岩溶动力系统中“老水”和新近补给的雨水所导致的溶蚀速率差异和碳汇量差异,这为准确计算降雨诱发的岩溶溶蚀速率和碳汇量具有重要的意义。

致谢:感谢常勇博士,王开然博士,周文亮硕士,陈国富硕士在野外采样和实验室测试工作中的协助。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

常勇,吴吉春,姜光辉,于爽. 2012. 峰丛洼地岩溶泉流量和水化学变化过程中地面径流的作用. 水利学报,43(9):1050~1057.

何师意,康志强,李清艳,熊志斌. 2011. 高分辨率实时监测技术在岩溶碳汇估算中的应用——以板寨地下河监测站为例. 气候变化研究进展,7(3):157~161.

胡进武,王增银,周炼,汪玉松. 2004. 岩溶水锶元素水文地球化学特征. 中国岩溶,23(1):37~42.

康志强,梁礼革,何师意,罗允义,杨志强. 2014. 广西弄拉表层岩溶动力系统水循环碳汇效应研究. 地球学报,35(4):481~486.

康志强,袁道先,常勇,李清艳,何师意,严毅萍,熊志斌. 2011. 岩溶碳汇的主控因子——水循环. 吉林大学学报(地球科学版),41(5):1542~1547.

刘再华,Chris Groves,袁道先,Joe Meiman,姜光辉,何师意. 2003. 水—岩—气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验为例. 水文地质工程地质,30(4):13~18.

莫雪,蒲俊兵,袁道先,章程,何师意,于爽,刘文,张陶,周建超,杨会,唐伟. 2014. 亚热带典型岩溶区地表溪流溶蚀无机碳昼夜变化特征及其影响因素. 第四纪研究,34(4):873~880.

王腊春,蒙海花,苏维词,徐泽林. 2010. 用 Ca²⁺ 离子浓度估算岩溶地区岩石溶蚀速率:以贵州普定为例. 南京大学学报(自然科学),46(6):664~670.

王增银,刘娟,王涛,汪玉松,胡进武. 2003a. 锶元素地球化学在水文地质研究中的应用进展. 地质科技情报,22(4):91~95.

王增银,刘娟,崔银祥,王涛,郭天元. 2003b. 延河泉岩溶水系统 Sr/Mg, Sr/Ca 分布特征及其应用. 水文地质工程地质,30(2):15~19.

徐胜友,蒋忠诚. 1999. 我国岩溶作用与大气温室气体 CO₂ 源汇关系的初步估算. 科学通报,42(9):953~956.

袁道先. 1994. 中国岩溶学. 北京:地质出版社:1~207.

章程,汪进良,蒲俊兵. 2015. 地下河出口河流水化学昼夜动态变化——生物地球化学过程的控制. 地球学报,36(2):173~203.

章程,汪进良,谢运球,王松. 2013. 桂林会仙岩溶湿地水化学昼夜动态变化及其影响因素. 地质论评,59(6):1235~1241.

朱小龙,王世杰,罗维均. 2011. 贵州七星洞洞穴系统中锶同位素特征及其意义. 科学通报,56(3):254~260.

曾成,赵敏,杨睿,刘再华. 2014. 岩溶作用碳汇强度计算的溶蚀试片法和水化学径流法比较——以陈旗岩溶泉域为例. 水文地质工程地质,41(1):106~111.

Avigour A, Magaritz M, Issar A, Dodson M H. 1990. Sr isotope study of vein and cave calcites from Southern Israel. Chemical Geology, 82:

69~81.

Brenot A, Baran N, Petelect-Giraud E, Négrel P. 2008. Interaction between different water bodies in a small catchment in the Paris basin (Brevilles, France): Tracing of multiple Sr sources through Sr isotopes coupled with Mg/Sr and Ca/Sr ratios. Applied Geochemistry, 23:58~75.

Chang Yong, Wu Jichun, Jiang Guanghui, Yu Shi. 2012. The impact of overland flow on the variation of discharge and hydrochemistry of karst spring in peak cluster. Journal of Hydraulic Engineering, 43(9):1050~1057.

Clow D W, Mast M A, Bullen T D, Turk J T. 1997. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr as a tracer of mineral weathering reactions and calcium sources in an alpine/subalpine watershed. Loch Vale, Colorado. Water Resources Research, 33:1335~1351.

Dogramaci S S, Herczeg A L. 2002. Strontium and carbon isotope constraints on carbonate—solution interactions and inter-aquifer mixing in groundwaters of the semi-arid Murray Basin, Australia. Journal of Hydrology, 262:50~67.

Galy A, France-landord C, Derry L. 1996. The strontium isotopic budget of Himalayan Rivers in Nepal and Bangladesh. Geochimica et Cosmochimica Acta. 63(13/14):1905~1925.

Groves C, Meiman J. 2005. Weathering, geomorphic work, and karst landscape evolution in the Cave City groundwater basin, Mammoth Cave, Kentucky. Geomorphology, 67(1~2):115~126.

Han Guilin, Liu Congqiang. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. Science of the Total Environment, 364:165~174.

Han Guilin, Tang Yang, Wu Qixin, Tan Qiu. 2010. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China. Atmospheric Environment, 44:174~181.

He Shiyi, Kang Zhiqiang, Li Qingyan, Xiong Zhibin. 2011. The utilization of real-time high resolution monitoring skill in karst carbon sequestration: A case of the station in Banzhai subterranean stream catchment. Advance in Climate Change Research, 7(3):157~161.

Hu Jinwu, Wang Zengyin, Zhou Lian, Wang Yusong. 2004. Hydrogeochemical characteristics of the strontium in karst water. Carsologica Sinica, 23(1):37~42.

Jiang Yongjun, Wu Yuexia, Yuan Daoxian. 2009. Human impacts on karst groundwater contamination deduced by coupled nitrogen with strontium isotopes in the Nandong underground river system in Yunan, China. Environmental Science & Technology, 43:7676~7683.

Jiang Yongjun. 2010. Strontium isotope geochemistry of groundwater affected by human activities in Nandong underground river system, China. Applied Geochemistry, 26:371~379.

Kang Zhiqiang, Yuan Daoxian, Chang Yong, Li Qingyan, He Shiyi, Yan Yiping, Xiong Zhibin. 2011. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 41(5):1542~1547.

Kang Zhiqing, Liang Lige, He Shiyi, Luo Yunyi, Yang Zhiqiang. 2014. The carbon sink during karst water cycle in the epikarst dynamical system of Nongla, Guangxi. Acta Geoscientia Sinica, 23(1):37~42.

Katz B, Bullen T. 1996. The combined use of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and carbon and water isotopes to study the hydrochemical interaction between groundwater and lakewater in mantled karst. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(24):5075~5087.

Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, Wang Jinliang. 2007. Seasonal,

- diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: soil CO₂ and dilution effects. *Journal of Hydrology*, 337: 207 ~ 223.
- Liu Zaihua, Zhao Jingbo, 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environmental Geology*, 39: 1053 ~ 1058.
- Liu Zaihua, Chris Groves, Yuan Daoxian, Joe Meiman, Jiang Guanghui, He Shiyi. 2003. Study on the hydrochemical variations caused by the water—rock—gas interaction—an example from the Guilin karst experimental site. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 30(4): 13 ~ 18.
- Mo Xue, Pu Junbing, Yuan Daoxian, Zhang Cheng, He Shiyi, Yu Shi, Liu Wen, Zhang Tao, Zhou Jianchao, Yang Hui, Tang Wei. 2014. Diel variation and influence factors of dissolved inorganic in a surface creek fed by a karst subterranean stream in subtropical area, SW China. *Quaternary Sciences*, 34(4): 873 ~ 880.
- Palmer M, Edmond J. 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 2099 ~ 2011.
- Pu Junbing, Yuan Daoxian, Zhang Cheng, Zhao Heping. 2012. Tracing the sources of strontium in karst groundwater in Chongqing, China: a combined hydrogeochemical approach and strontium isotope. *Environmental Earth Sciences*, 67(8): 2371 ~ 2381.
- Shand P, Darbyshire D P F, Love A J, Edmunds W M. 2009. Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterization and water—rock interaction in contrasting landscapes. *Applied Geochemistry*, 24(4): 574 ~ 586.
- Verheyden S, Keppens E, Fairchild I J, McDermott F, Weis D. 2000. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. *Chemical Geology*, 169: 131 ~ 144.
- Wang Lachun, Meng Haihua, Su Weici, Xe Zelin. 2014. Estimate of erosion rates in a karst region using calcium concentrations: a case study of Puding, Guizhou, southern China. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 46(6): 664 ~ 670.
- Wang Yanxin, Guo Qinghai, Su Chunli, Ma Teng. 2006. Strontium isotope characterization and major ion geochemistry of karst water flow, Shentou, northern China. *Journal of Hydrology*, 328: 592 ~ 603.
- Wang Zengyin, Liu Juan, Wang Tao, Wang Yusong, Hu Jinwu. 2003a. Application advances of strontium geochemistry in hydrogeology research. *Geological Science and Technology Information*, 22(4): 91 ~ 95.
- Wang Zengyin, Liu Juan, Cui Yinxiang, Wang Tao, Guo Tianyuan. 2003b. Distribution characteristic of Sr/Mg, Sr/Ca and applications in Yanhe spring karst water system. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 30(2): 15 ~ 19.
- Xu Shengyou, Jiang Zhongcheng, 1999. Preliminary estimation of CO₂ source and sink in karst processes in karst areas of China. *Chinese Science Bulletin*. 42(9): 953 ~ 956.
- Yang Pingheng, Yuan Daoxian, Yuan Wenhao, Kuang Yinglun, Jia Peng, He Qiufang. 2010. Formations of groundwater hydrogeochemistry in a karst system during storm events as revealed by PCA. *Chinese Science Bulletin*, 55: 1412 ~ 1422.
- Yuan Daoxian, Drogue C, Dai Aide, Lao Wenke, Cai Wutian, Bidaux P, Razack M. 1990. Hydrology of the karst aquifer at the experimental site of Guilin in southern china. *Journal of Hydrology*, 115(1 ~ 4): 285 ~ 296.
- Yuan Daoxian. 1994. Karst of China. Beijing: Geological Publishing House. 1 ~ 207
- Zeng Cheng, Zhao Min, Yang Rui, Liu Zaihua. 2014. Comparison of karst processes-related carbon sink intensity calculated by carbonate rock tablet test and solute load method: a case study in the Chengqi karst spring system. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 41(1): 106 ~ 111.
- Zhang Cheng, Wang Jinliang, Pu Junbing. 2015. Diel aqueous chemical cycling in a typical karst spring-fed stream: controls of biogeochemical process. *Acta Geoscientia Sinica*, 36(2): 173 ~ 203.
- Zhang Cheng, Wang Jinliang, Xie Yunqiu, Wang Song. 2013. Hydrochemical daily variations in a karst lake of Huixian wetland of Guilin and their influencing factors. *Geological Review*, 59(6): 1235 ~ 1241.
- Zhu Xiaolong, Wang Shijie, Luo Weijun. 2011. Characteristics of strontium isotopes and their implications in the Qixing Cave of Guizhou, China. *Chinese Science Bulletin*, 56(3): 254 ~ 260.

Karst Dissolution Rate and Implication under the Impact of Rainfall in a Typical Subtropic Karst Dynamic System: a Strontium Isotope Method

PU Junbing^{1,2)}, LIU Wen^{1,2)}, JIANG Guanghui^{1,2)}, ZHANG Cheng^{1,2)}

1) Key Laboratory of Karst Dynamics of Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi, 541004;

2) International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi, 541004

Objectives: Karst dynamic system is a extremely open, sensitive and complex system. An important method on the research of dissolution rate and carbon cycle in karst dynamic system is hydrological and geochemical analysis under the influence of rainfall in a karst area. Strontium and its isotope ($n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$) are important tools to trace dissolution rate, intensity and carbon sink in karst process. Achievements and studies were mainly on hydrogeological processes, groundwater solutes origin and anthropogenic activities through strontium research.

However, very few studies have been conducted to distinguished the differences of dissolution rate and carbon sink flux triggered respectively by "old water" storage and fresh rainwater recharge in a karst dynamic system.

Methods: Employing the high-resolution monitoring and sampling methods, a typical karst dynamic system in subtropical area, south China was chosen to research diel variations of groundwater Sr and $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ in a karst spring and to calculate the dissolution rate in a storm rainfall. In-situ measurement of hydrochemical variables including temperature, pH and specific conductivity (SpC, 25°C) were performed at S31 spring outlet using multi-parameters meters. HCO_3^- was titrated immediately in the field using a portable testing kit by Merck KGaA Co. (Germany). For continuous streamflow data, weir water stage was continuously monitored at 15-min time interval at S31 spring using a CTDP data sonde. Discharge was then calculated using the rectangular weir-discharge formula. Rainwater sample and filtered spring water samples were collected in pre-washed high density polyethylene (HDPE). Major anions were measured by an automated ion chromatography. Major cations were analyzed by ICP-OES (IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA). In addition, the water samples (500 mL) and a bedrock sample (limestone) were collected for the determination of $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$. Isotope analyses were determined using a Finnigan MAT 261 multiple collector mass spectrometer. Partial pressure of CO_2 (P_{CO_2}) and saturation index of calcite (SIc) were calculated by the program WATSPEC using hydrochemical data sets.

Results: The results showed that both CO_2 effect and dilution effect were the controlling mechanism in hydrochemical variation of spring water in the initial rainfall. Dilution effect became the main controlling mechanism with the spring discharge rise and rainfall continuance. The variations of Sr concentration in spring water were obviously impacted by dilution effect, while $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ variations were not almost impacted, which indicated that continuously karst processes in karst aquifer in rainfall event may maintained the almost stable $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ value of spring water.

Conclusions: Results from the mass balance equation indicated that $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ shares originated from the limestone dissolution which triggered by fresh rainwater recharge was 24.3% of total $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ flux in spring water, and the net dissolution rate of CaCO_3 (limestone) and carbon sink flux was 0.136 mg/($\text{cm}^2 \cdot \text{d}$) and 1.01 t CO_2 , respectively. These results preliminary distinguished the differences of dissolution rate and carbon sink flux triggered respectively by "old water" storage and fresh rainwater recharge in a karst dynamic system. These results also contribute to the exact calculation of dissolution rate and carbon sink flux that triggered by a rain event.

Keywords: strontium isotope; karst dissolution rate; rainfall; karst dynamic system; subtropical area

Acknowledgements: This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41572234, 41202185), the Special Fund for Basic Scientific Research of Chinese Academy of Geological Sciences (No. YYWF201636), the Guangxi Natural Science Foundation Project (No. 2016GXNSFCA380002, 2012GXNSFBA053137), and the Special Fund for Public Benefit Scientific Research of Ministry of Land and Resources of China (No. 201311148). We thank Dr. CHANG Yong, Dr. WANG Kairan, Mr. ZHOU Wenliang, and Mr. CHENG Guofu for their help in the field and lab works.

First author: PU Junbing, male, born in 1982, associate research fellow, mainly engaged in hydrogeochemistry and carbon cycle in karst dynamic system. Email: junbingpu@karst.ac.cn

Manuscript received on: 2015-06-18; Accepted on: 2016-10-16; Edited by: ZHANG Yuxu.

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.01.015