

喀斯特关键带水—土—气CO₂分压垂直转化特征 及影响因素

汪炎林^{1,3}, 周忠发^{1,3}, 薛冰清^{1,3}, 李坡^{3,4}, 田衷琿^{1,3}, 张结^{1,3}, 汤云涛^{1,2}

(1. 贵州师范大学喀斯特研究院/地理与环境科学学院, 贵阳 550001; 2. 贵州省喀斯特山地生态环境国家重点实验室培育基地, 贵阳 550001; 3. 国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵阳 550001; 4. 贵州省喀斯特洞穴(旅游)资源开发利用工程技术研究中心, 贵阳 550001)

摘要: 喀斯特关键带是碳循环在岩石圈、大气圈、水圈和生物圈的主要综合作用区域, 各层相互作用形成不同的反应体系, 其中, CO₂扮演了十分重要的作用。通过对双河洞洞穴上覆土壤及洞穴水及空气CO₂浓度的监测, 采用数理统计分析方法, 根据碳酸平衡系统理论对CO₂的垂直向转化特征进行系统分析。结果表明: CO₂的垂直向转化过程受洞穴内外部气温变化、滴水pH及脱气沉积过程的影响, 其供给来源、离子饱和状况在雨季和旱季存在明显差异; 雨季时, 大气降水在土壤中下渗速度较快, 构成一个相对稳定的封闭环境, 土壤、表层喀斯特带对渗透水CO₂补充作用较弱, 渗透水中CO₂分压(即PCO₂)变化范围在0.035~0.126 vol%, 洞内水—气CO₂分压($\Delta \lg \text{PCO}_2 > 0$), 洞穴水具有溶蚀性, 此时表层喀斯特带下部中的CO₂应为洞穴水CO₂的主要来源; 旱季时, 由于降水量较小, 渗透水有充分时间接受土壤与表层喀斯特带CO₂补充, 构成开放系统, 渗透水变化范围为0.038 vol%~0.095 vol%, 更有利于发生先期沉积过程(PCP), 此时洞内空气PCO₂小于洞穴水($\Delta \lg \text{PCO}_2 < 0$), 促使滴水在洞内再次发生沉积、形成沉积物, 此时土壤和表层喀斯特带均为洞穴水CO₂的主要来源。

关键词: 喀斯特关键带; 垂直转化; 水—土—气PCO₂; CO₂来源; 双河洞系

DOI: 10.11821/dlxb202005009

1 引言

喀斯特关键带是由岩石圈上部、大气圈、水圈和生物圈耦合作用构成的, 具有独特的地质构造和地貌地形, 其本身固有的复杂性和脆弱性^[1]促使其内部碳循环系统形成了水—土—气相互作用的不平衡体系^[2-3]。而CO₂作为碳循环过程重要的参与者, 在各反应体系中发挥着举足轻重的作用, 因此研究CO₂迁移变化对研究喀斯特关键带大气圈、水圈的碳循环机制具有积极的影响^[4-6]。在以洞穴为碳交换媒介的喀斯特关键带中, 以CO₂为

收稿日期: 2018-12-04; 修订日期: 2020-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(41361081, 41661088); 贵州师范大学博士科研项目(GZNUD[2017]6号); 贵州省高层次人才创新人才培养计划(黔科合平台人才[2016]5674); 国家遥感中心贵州分部平台建设(黔科合Z字[2012]4003) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41361081, No.41661088; Doctoral Research Project of Guizhou Normal University, No.GZNUD[2017]6; High-level Innovative Talents Training Program in Guizhou Province, No.2016-5674; Construction of Guizhou Branch Platform of National Remote Sensing Center, No.Z-2012-4003]

作者简介: 汪炎林(1993-), 男, 贵州遵义人, 硕士生, 主要从事喀斯特地貌与洞穴环境研究。E-mail: wyl199308@sina.com

通讯作者: 周忠发(1969-), 男, 贵州遵义人, 博士, 教授, 主要从事喀斯特资源环境、GIS与遥感研究。

E-mail: fa6897@163.com

主的碳循环过程存在垂直向与水平向的分异,其中垂直向碳转化过程是研究的难点,前人主要通过可进入洞穴内微环境变化规律进而推测关键带中CO₂的源与汇的问题^[7],发现洞内CO₂的主要来源包括:①饱和CO₂地下水中脱气作用^[8];②表层岩溶空气CO₂在通风效应影响下由洞穴顶部穿透地质不连续层的平流和扩散作用^[9];③旅游洞穴的人类呼吸^[10];④在特殊地区,来自深部地质环境释放的CO₂^[11-12]。而在CO₂垂直向传输中,以水的运移作用为主要动力,其运移过程表现为大气降水下渗到土壤,溶解了土壤中CO₂的降水转变为渗透水,最终至洞穴上覆顶板内,以洞穴水或滴水方式进入洞内,发生相应的洞内碳转化过程,这一过程的实质是不同溶蚀阶段的CO₂分压(PCO₂)的变化对渗透水与碳酸盐岩的溶解的作用关系的变化^[13]。Troester^[14]对Tytoon洞内CO₂浓度监测发现其季节性变化特征显著,与外界气候变化有较大响应关系。Kuzyakov等^[15]学者认为喀斯特地区洞穴CO₂垂向上来源主要是由土壤表层有机质或根系呼吸或生物降解产生的,伴随着土壤表层CO₂明显的夏高冬低的季节变化,且土壤中CO₂浓度往往超过0.1 vol%^[4, 15-17]。刘子琦等^[18]通过对石漠化地区降雨期间洞内CO₂变化的研究,发现其洞内CO₂较外界偏高,说明土壤碳并不一定是洞穴CO₂的唯一来源。不同洞穴的洞道结构、上覆地质背景、溶液环境中pH等指标的情况不同,CO₂来源也存在差异^[16, 19-21],因此仍需要更为系统且完整资料进行求证。同时,目前针对于洞穴水—气之间PCO₂关系研究较少,其在碳的垂直向上的迁移过程的作用以及系统性对具体影响垂直向CO₂转化过程的因素少有进行探讨,因此文章试图通过一年的CO₂监测数据,从水—土—气之间PCO₂的垂直变化角度,在CO₂迁移概念模型的基础上,探讨喀斯特关键带各层PCO₂的变化,揭示CO₂从大气圈到洞穴中的垂直转化过程,进一步推测垂直向洞穴CO₂的主要来源,为推动喀斯特地区碳循环科学研究提供数据支撑与理论依据。

2 研究区与研究方法

2.1 研究区介绍

研究区选在双河洞系中具有代表性的洞穴——大风洞,该洞系位于贵州省北部遵义市绥阳县西北部(26°20'00"N~28°08'00"N, 107°02'30"E~107°25'00"E),海拔约为700~710 m,洞道较为单一,沿南北向发育,洞内有许多碳酸钙沉积景观,研究区处于扬子准地台的风冈NNE向构造带西侧,在黄鱼江复背斜和土坪复向斜西部边缘,地质构造复杂多样;由于受多个构造运动的应力方向的作用,形成了NE、NW和SN的向斜断裂带,处于中间的双河洞系统被抬升形成一个三角形地块,岩层的产状以轻微向东倾为主,是大娄山山脉北支,其所属洞系范围内主要的出露地层为:寒武系中上统,包括娄山关组第二段及第三段($\epsilon_{2-3k2-3}$),奥陶系中下统(主要是桐梓组(O_n)、红花岗组(O_{in})、湄潭组(O_{im})等)(图1a)。其中,以娄山关组地层岩石为主,该岩层的岩石主要有:白云质石膏岩、含白云质石膏岩、石膏岩、含白云石硬石膏、石膏质白云岩、含白云石次生灰岩、白云质同生角砾岩等(根据1:20万正安区域水文地质普查结果)^[22]。有相当发育的喀斯特地貌,主要有峰丛洼地、峰丛谷地、峰丛峡谷3种类型,其间发育有落水洞、天坑、盲谷、地下河等,其中地下水以各溪水渗流的补给为主^[23]。该区域河流发育十分丰富,海拔高度在600~1700 m之间,流域内水流侵蚀、溶蚀、崩塌作用强烈。有较多的分水岭分布,因其中含有石膏,溶蚀强烈。该地区水系主要受降雨的补给,不仅地上河流展布,喀斯特泉、地下河和洞穴洞道水也十分丰富,以池武溪为各支流汇聚地,最终汇入芙蓉江,地表水的补给来源是地下水补给与大气降水;洞区气候为

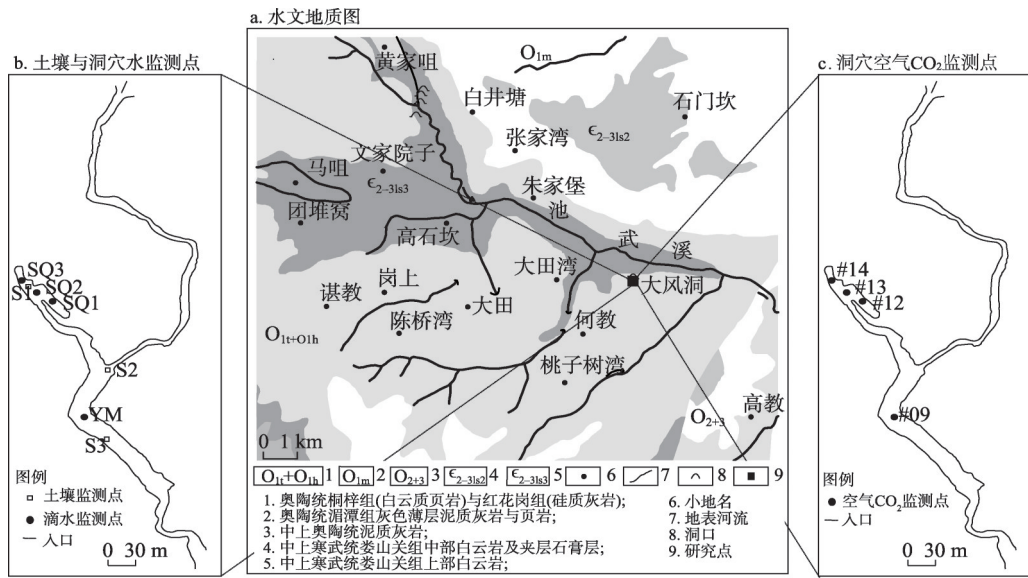


图1 区域水文地质、土壤与洞穴水监测点及洞穴空气CO₂监测点分布图

Fig. 1 The map showing the selection of monitoring points in the area of a research profile (regional hydrogeological map (a); distribution of the monitoring points of soil and cave water (b); distribution of the monitoring points of CO₂ in the cave atmosphere (c))

亚热带季风气候，年均温 15.1℃，年降水量为 1210 mm，最大降雨量集中分布在全年的夏季（4—8月）。洞区森林及草灌林木覆盖面积为 60%以上^[24]。

2.2 研究方法

2.2.1 采样及检测方法 在 2015 年 10 月—2016 年 10 月期间对大风洞上覆土壤层、洞穴内部进行水—气 CO₂测定，包括 3 个土壤样点（S1~S3）、4 个洞穴水及空气 CO₂测定样点（SQ1~SQ3、YM，表 1）（图 1b、图 1c），其中对于水样，采用现场和室内检测相结合的方法对水样进行化学性质检测，水温、电导率和 pH 值是通过 WTW 公司生产的 Multi 3430 便携式水质分析（2FD470）在样地直接进行检测，误差分别为 0.1℃、0.1 μs cm⁻¹ 和 0.001。其中 HCO₃⁻和 Ca²⁺浓度的检测采用的是 Aquamerck 公司设计碱度计和硬度计，分辨率大小分别为 0.6 mg L⁻¹和 1 mg L⁻¹。其他离子则是通过将剩余的水样进行过滤（采用 <0.22 μm Millipore 滤膜），装入容量为 25 mL 的聚乙烯瓶中，根据测定离子的不同，采用不同的保存方法，对于阳离子的测定水样，加入纯硝酸后密封保存，阴离子样品过滤完成后立即密封保存，在中科院地球化学研究所国家重点实验室的相关仪器的支持下对水样中各离子浓度进行测定，阳离子和阴离子分别采用 IS90 型离子色谱仪和 Varian 公司的 VBTA MPX 型电感耦合等离子体光发射光谱仪测定；对于空气 CO₂测定，使用的是

表 1 大风洞水样采集点特征

Tab. 1 The features of the collection points of water sample in Dafeng Cave

序号	样品编号	水样类型	滴水类型	景点—沉积类型
1	SQ1	小型瀑布水	常年性瀑布水	石旗、石笋、石钟乳等(有侵蚀和溶蚀现象)
2	SQ2	小型瀑布水	常年性瀑布水	石笋、石钟乳(有侵蚀和溶蚀现象)
3	SQ3	钟乳石滴水	快速常年性滴水	石笋、正在生长的石钟乳(有溶蚀现象)
4	YM	钟乳石滴水	慢速常年性滴水	石笋、石钟乳(有溶蚀现象)

Telaire-7001型便携式红外CO₂仪进行实时监测,仪器分辨率为 1×10^{-4} vol%,测量范围为0~1 vol%,测量精度为 $\pm 50 \times 10^{-3}$ vol%。使用美国Kestrel 4500型便携气象站对洞穴环境以及洞外大气环境进行监测,监测指标包括:风速、温度、海拔、相对湿度、气压等,分辨率分别为0.1 m/s、0.1 °C、1 m、0.1%、0.1 kPa,测定精度分别为 $\pm 3\%$ 、 ± 1.0 °C、 ± 15 m、 $\pm 3\%$ 、 ± 0.15 kPa (25 °C);对于土壤水和土壤空气CO₂的测定,土壤水是在大风洞上覆土壤层选3个点,埋设收集装置,采取土壤渗透水,编号分别为S1~S3,土壤空气CO₂测量采用“气井法”,用特制的管道,配合GT903-CH₂O便携式手持型浓度检测仪,检测土壤空气CO₂浓度。

2.2.2 数据处理方法 方解石饱和指数(即SIc)表征滴水中方解石是否发生脱气沉积的特征值,若SIc > 0,则滴水中碳酸钙将发生脱气沉积现象,反之,则发生侵蚀现象,其计算公式如下^[25]:

$$SIc = \lg \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{K_{eq}} \quad (1)$$

式中:[Ca²⁺]为溶液中Ca²⁺活度;[CO₃²⁻]为溶液中CO₃²⁻活度;K_{eq}为方解石溶解平衡系数。

PCO₂是指CO₂分压,是空气柱中CO₂浓度所产生压强。PCO_{2(w)}是指Ca浓度达到平衡时的水中存在的CO₂分压,PCO_{2(s)}是指土壤空气的CO₂分压,PCO_{2(A)}洞穴内空气的CO₂分压,PCO_{2(H)}是指假设的CO₂分压,其中,PCO_{2(s)}、PCO_{2(A)}均为监测数据,PCO_{2(w)}是通过PHREEQC软件计算;而PCO_{2(H)}代表滴水进入洞穴之前,在土壤/表层喀斯特带时过饱和状态下的PCO₂,其计算公式为^[19]:

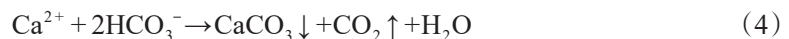
$$PCO_{2(H)} = SIc + PCO_{2(w)} \quad (2)$$

但该公式适用于滴水中Ca-CO₂达到平衡状态时,且SIc每增加1.5,其相对误差将呈指数提高10%。

在喀斯特动力系统中,水—气CO₂转化属于洞穴水文地球化学转化过程中重要的环节,洞穴内水—气PCO₂决定了水体与空气中CO₂浓度的波动趋势与转化方向,其是否发生转化过程的标志是通过 $\Delta \lg PCO_2$ 值表征的^[26]:

$$\Delta \lg PCO_2 = \Delta \lg PCO_{2(A)} - \Delta \lg PCO_{2(w)} \quad (3)$$

若 $\Delta \lg PCO_2 < 0$,说明PCO_{2(A)}小于PCO_{2(w)},促使溶解于水中的CO₂从水体中逸出,可能形成CaCO₃沉积,发生的反应方程式如下:



若 $\Delta \lg PCO_2 = 0$,说明两者达到平衡,水体中CaCO₃达到平衡,在十分封闭的情况下可能会出现,但很容易受其他因素的变化而变化。

若 $\Delta \lg PCO_2 > 0$,则PCO_{2(w)}小于PCO_{2(A)},水体吸收部分空气中CO₂,使水的溶蚀性提升。

3 结果与讨论

3.1 喀斯特关键带各层PCO₂时空变化特征

CO₂垂直向传输是借助整个岩溶水在土壤—岩石—洞穴大气相互作用过程实现的,其实质是不同溶蚀阶段垂向各层PCO₂变化与渗透水、岩石、空气CO₂平衡变化关系^[27]。在岩溶管道内部渗透水逐渐下渗至洞穴上覆顶板内,以洞穴水或滴水方式进入洞内,发生水—气碳交换过程。

如图2所示, $PCO_{2(s)}$ 具有明显的季节性变化, 一年中的变化规律分为上升和下降两个主要阶段。2015年10月—2月及2016年6月—9月, 不同深度 $PCO_{2(s)}$ 均处于下降阶段, 在2月达到一年中最低值, 在深度20 cm、40 cm、60 cm和80 cm的 $PCO_{2(s)}$ 分别达到0.654 vol%、0.671 vol%、0.608 vol%与0.625 vol%。这一阶段属于该地区的夏末至浓冬季节, 温度变化伴随着生物活动由强向弱转变, 对土壤的扰动程度也随之减弱, 土壤温度与外界大气的温度相差大, 引起土壤 CO_2 向大气的转化作用增强, 但交换方向会发生季节性变化^[13, 28]; 2—6月, 随着气温回升与降水量逐渐增加, 土壤生物活动频繁, 各深度 PCO_2 出现了明显增长, $PCO_{2(s)}$ 分别上升到2.279 vol%、2.498 vol%、2.661 vol%和2.491 vol%。

表层喀斯特的范围是从土壤以下到饱和带上部的区域, 是水—岩作用发生的重要通道。公式(2)估算出流经该喀斯特带内岩溶水中 PCO_2 (图3), 整体比 $PCO_{2(s)}$ 波动范围小, 除12月偏低外, 没有较明显的季节性变化。从不同样点上看, 变化趋势均相似, 其中变化幅度较大的是SQ1, 变化幅度为1.142 vol%, SQ2的变化幅度最小, 只有0.52 vol%; 这一现象可能与该层环境较为稳定有关, 同时此处计算结果为该表层喀斯特带中参与了滴水对石灰岩的溶解以及水化学过程的 CO_2 量^[21], 这也说明喀斯特带的渗透水中 CO_2 具有一定稳定性。

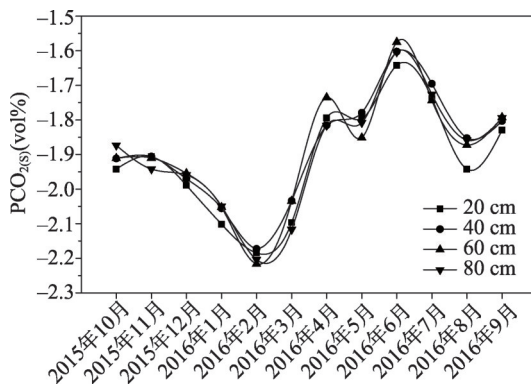


图2 不同深度 $PCO_{2(s)}$ 变化

Fig. 2 Variations of $PCO_{2(s)}$ at different depths

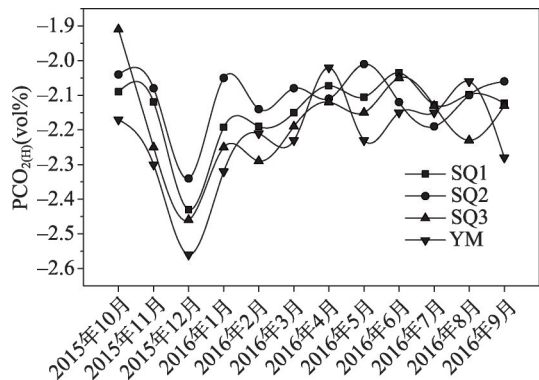


图3 不同样点 $PCO_{2(H)}$ 变化

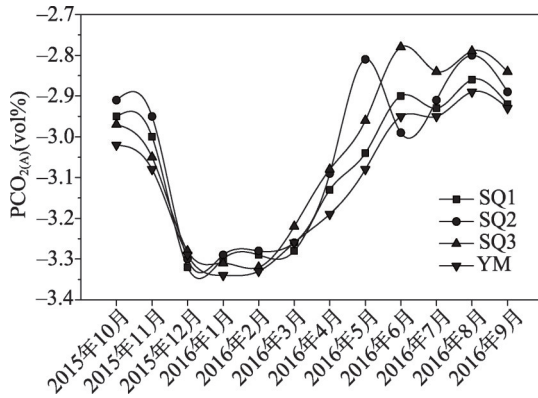
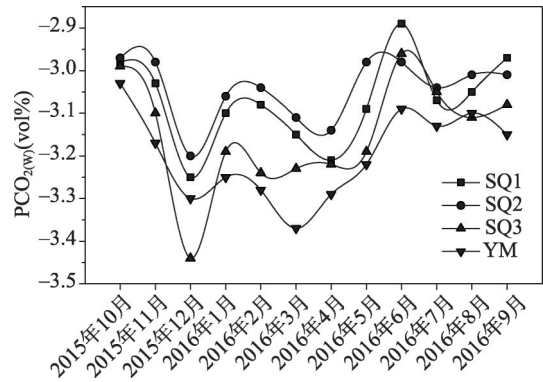
Fig. 3 Variations of $PCO_{2(H)}$ at different sampling points

如图4结果表明, $PCO_{2(A)}$ 的季节性规律十分显著, 主要表征为冬季低、夏季高的特点, 其中SQ1、SQ3与YM的变化趋势相似, SQ2、SQ3点年平均 $PCO_{2(A)}$ 最大, YM点最小。SQ2点在6月出现异常降低, 而在这一月中其他样点的 $PCO_{2(A)}$ 变化趋于平稳, 直到8月后出现明显降低, 另一个拐点出现在2月, 2—8月洞穴内部 CO_2 逐渐升高, 与土壤 CO_2 季节性变化特征相似。

如图5所示, 洞穴水中 $PCO_{2(w)}$ 季节变化规律特征显著, 最高值出现在SQ1点6月, 达到0.129 vol%, 最低值出现在12月的SQ3点, 只有0.036 vol%, 根据其变化规律划分出4个波动阶段, 分别为2015年10—11月、2015年12月—2016年4月、2016年5—7月和2016年7—9月, 其中, 2015年12月—2016年4月, SQ1、SQ2、SQ3与YM水中的 PCO_2 快速上升, SQ3提高0.029 vol%, 速度最快, YM变化幅度最小, 小于0.013 vol%。 $PCO_{2(w)}$ 变化表现出其存在一定特殊性, 可能与补充来源变化有关。

3.2 喀斯特关键带 PCO_2 转化过程影响因素分析

CO_2 转化过程受不同环境中包括温度等众多因素影响^[18]。本研究以洞内外温度、pH、SIc和EC等指标代表洞内外环境和水化学因素与不同分层的 PCO_2 之间相关性进行分

图4 不同样点PCO_{2(A)}变化Fig. 4 Variation of PCO_{2(A)} at each sampling point图5 不同样点PCO_{2(W)}变化Fig. 5 Variation of PCO_{2(W)} at each sampling point

析,基础数据由表2所示,相关性结果由表3所示。外部气温与PCO_{2(S)}、PCO_{2(W)}均呈现相关性,但PCO_{2(W)}和PCO_{2(S)}与气温的关系并不显著,说明气温可能只是间接的影响其变化或假相关,仍需进一步讨论,这种情况也出现在内部温度与pH、PCO_{2(S)}与PCO_{2(A)}之间的关系中。PCO_{2(A)}与外部温度(T_(Ext))、洞穴内部温度(T_(Int))与PCO_{2(W)}、PCO_{2(A)}和pH与PCO_{2(W)}、PCO_{2(H)}与PCO_{2(S)}和PCO_{2(A)}相关性高且显著。SIc与pH相关性强,这与滴水水化学性质决定了SIc有关系,但与各层PCO₂相关性较弱,因此不做过多讨论。总的来说,垂直向各层PCO₂相互响应、洞内外温度及pH变化对喀斯特关键带内PCO₂转化过程影响作用较显著,以下分别进行探讨。

大气降雨在表层流动过程中通过土壤孔隙流入,由于土壤的缓冲,减弱水流的渗透能力,首先受到表层喀斯特带上部土壤层对渗透水CO₂的补充作用,由图6所示,假设整个表层喀斯特带中渗透水与空气交换CO₂过程均为碳酸平衡条件下,各点PCO_{2(H)}明显低于PCO_{2(S)},除SQ1与SQ3外,在旱季各样点PCO_{2(H)}与PCO_{2(S)}呈现反相关变化趋势,在雨季,PCO_{2(H)}与PCO_{2(S)}的变化表现出一定的滞后关系,与Kuzyakov^[13]、Cuezva^[28]等学者研究成果相近,说明土层与深部表层喀斯特带可能会通过通风效应影响各层碳汇量的分

表2 洞穴水相关离子及各层PCO₂特征Tab. 2 The features of the relevant ions in the cave water and PCO₂ in each layer

	最小值	最大值	平均值	标准差	方差	变异系数
pH	8.250	8.620	8.390	0.090	0.008	0.001
EC(μs·cm ⁻³)	324.000	594.000	410.104	56.150	3152.861	7.688
SIc	0.740	1.270	0.968	0.099	0.010	0.010
Ca ²⁺ (mmol·L ⁻¹)	1.030	2.200	1.711	0.194	0.038	0.022
Mg ²⁺ (mmol·L ⁻¹)	0.340	0.810	0.620	0.084	0.007	0.011
HCO ₃ ⁻ (mmol·L ⁻¹)	2.600	5.000	3.779	0.435	0.189	0.050
SO ₄ ²⁻ (mmol·L ⁻¹)	0.140	0.340	0.208	0.037	0.001	0.005
PCO _{2(A)} (vol%)	0.045	0.166	0.086	0.183	0.033	0.011
PCO _{2(W)} (vol%)	0.036	0.129	0.077	0.118	0.014	0.004
PCO _{2(H)} (vol%)	0.275	1.513	0.711	0.136	0.018	0.008
深度 20 cm	0.661	2.291	1.230	0.162	0.026	0.014
PCO _{2(S)} 深度 40 cm	0.676	2.500	1.309	0.101	0.010	0.003
(vol%) 深度 60 cm	0.603	2.692	1.297	0.177	0.031	0.010
深度 80 cm	0.631	2.512	1.271	0.087	0.008	0.004

表3 喀斯特关键带PCO₂影响因素相关性分析

Tab. 3 The correlation coefficient showing the influencing factors of PCO₂ in the critical karst zone

	T _(Ext)	T _(Int)	pH	PCO _{2(H)}	PCO _{2(S)}	PCO _{2(W)}	PCO _{2(A)}	SIc	EC
T _(Ext)	1								
T _(Int)	0.4	1							
pH	-0.119	-0.509	1						
PCO _{2(H)}	0.392	0.305	-0.147	1					
PCO _{2(S)}	0.503	-0.123	0.336	0.685*	1				
PCO _{2(W)}	0.504	0.675*	-0.767**	0.641*	0.245	1			
PCO _{2(A)}	0.825**	0.477	-0.35	0.706*	0.573	0.774**	1		
SIc	-0.105	-0.338	0.656*	0.26	0.474	-0.341	-0.158	1	
EC	0.224	0.011	0.266	0.455	0.385	0.049	0.448	-0.088	1

注：“*和**”分别表示在置信度（双尾）为0.01或0.05时，相关性是显著的。其中，T_(Ext)和T_(Int)及EC分别表征“洞外气温”“内部气温”和“电导率”。

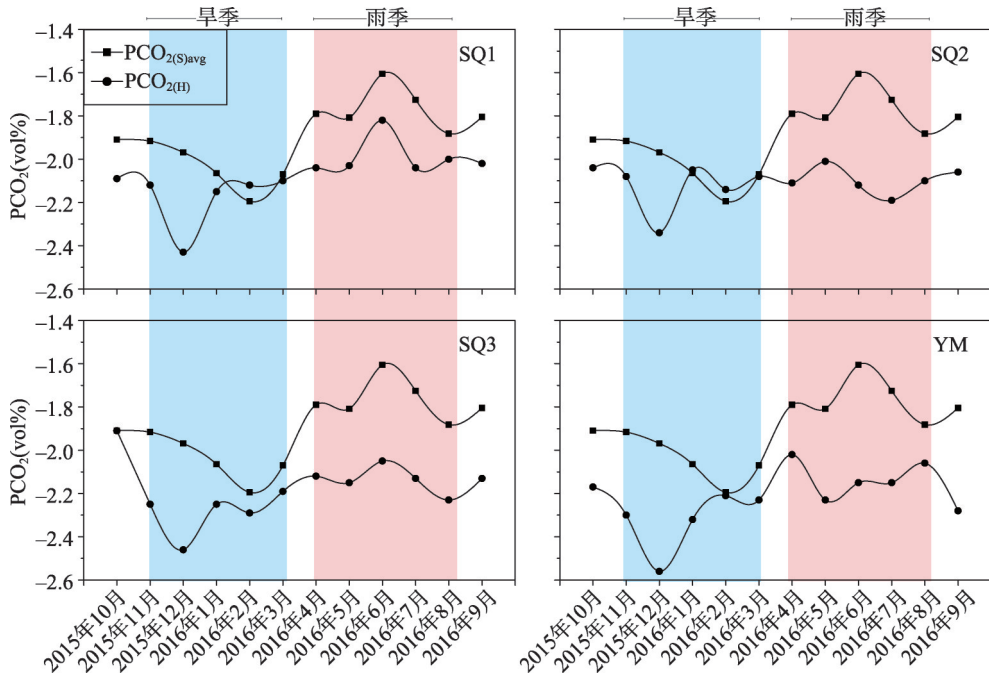


图6 土壤与表层喀斯特带下部PCO₂关系图

Fig. 6 The relationship between PCO₂ in the soil and bottom of the surface karst belt

布，进而影响渗透水介质的固碳能力，但对于不同样点其响应关系的显著性存在一定差异，可能与其土层厚度或裂隙结构有关^[29-30]，具体原因仍需进一步研究。进入旱季以来，随着PCO_{2(S)}降低，PCO_{2(H)}先降低后升高，特别是2016年2月SQ1与SQ2其PCO_{2(H)}超过PCO_{2(S)}，该现象可能与旱季降水较少有一定的联系，当降水量非常小时，除部分被土壤直接吸收或部分蒸发作用外，大气降水逐渐转化为土壤水，到达表层喀斯特层时，由于滞留时间长，土壤空气CO₂补充作用充分，促使渗透水在该层下部水—岩作用增强，该层岩溶水PCO₂随之升高，使溶液中Ca²⁺达到过饱和，其反应式如等式（4）所示，可能发生脱气沉积，导致表层喀斯特带底部渗透水PCO₂与该层平衡时较雨季低。

根据碳酸平衡系统相关理论, 渗透水PCO₂在表层喀斯特层变化过程可以用PCO_{2(w)}与SIc的关系表明。SIc、lg PCO_{2(w)}和Ca²⁺之间的关系简单的概括^[8, 31]为:

$$SIc = -\lg PCO_{2(w)} + 3 \lg(Ca^{2+}) + \lg C \quad (5)$$

式中: C表示关系常数, 其计算公式如下:

$$C = \frac{4K_2(\sigma HCO_3^-)^2}{K_c K_h K_1 (\sigma Ca^{2+})^2} \quad (6)$$

式中: K₁和K₂表示碳酸盐溶解平衡常数; K_c和K_h分别表示方解石溶解量和气液态CO₂转化平衡常数; σCa²⁺与σHCO₃⁻代表相应离子的活度系数^[19, 21]。常数基本变化不大, 因此在构建两者关系模型时, 主要以斜率为-1的SIc与lg PCO_{2(w)}负相关变化关系为主。根据碳酸平衡系统原理, 当岩溶水中PCO₂达到最大时则发生脱气沉积现象, 即lg PCO_{2(h)}, 它是垂直向碳转化中发生脱气沉积的起始点与临界点, 但不同样点上覆环境不同, 其脱气趋势线变化不同, 因此取其最大值与最小值构建的拟合线为该洞穴内部滴水脱气范围, 但滴水脱气沉积现象可能存在一定顺序, 并非同时发生^[17], 因此当滴水SIc与lg PCO_{2(w)}比值低于脱气范围说明其发生了沉积过程。当岩溶水出现脱气现象后, 其lg PCO_{2(w)}会沿着某个趋势逐渐发生沉积。假设A点为脱气平衡的开始, 其沉积过程主要发生在两种环境下, 分别是开放性与封闭性环境, 不同环境下, lg PCO_{2(w)}变化趋势不同, 开放环境是在水—气碳循环小系统中损失PCO₂得到充分补充, 因此滴水与空气之间, PCO₂变化不大, SIc呈直线下降; 而在封闭系统环境下, 水溶液PCO₂会随脱气的发生而逐渐升高, 由于滴水与空气之间PCO₂差异的存在, 水中不断脱出的CO₂又逐渐由空气转换至水中, 促使水溶液中PCO₂逐渐升高, 整体溶蚀作用增强而获得更多的Ca²⁺, 导致沉积速度大于脱气速度, SIc也随之缓慢下降。

由图7所示, 雨季与旱季滴水中PCO₂变化范围在0.035~0.105 vol%, SIc在0.75~1.1之间变化。在蓝色区域内的水点均有脱气现象, 低于脱气范围后沉积速率大于脱气速率, 雨季与旱季, 洞穴水均有脱气沉积的现象, 图中数值点均沿着封闭系统沉积曲线分布, 但不同样点其季节转化期间变化趋势不同, 保证了下渗水水化学发生环境的稳定。与Pracny^[27]研究结果不同, 本研究中不同样点其监测数据区分度不大, 但仍存在旱季lg PCO_{2(w)}变化较大现象, 尤其以SQ3与YM为代表, 其旱季SIc季节变化幅度最大, 部分点在旱季靠近甚至低于脱气范围的边缘, 说明旱季其沉积速率逐渐大于脱气速率, 可能在垂直下渗过程中发生了方解石先期沉积现象 (Prior Calcite Precipitation, PCP)。

理想状态下, 脱气沉积过程存在15~3750 s时间差异^[31], 滞留时间较长, 促使水—气的碳转化过程的发生环境趋向于开放环境, 形成不饱和CO₂渗透水, PCO_{2(h)}从0.316~1 vol%降至0.035~0.125 vol%, 其CO₂源可能主

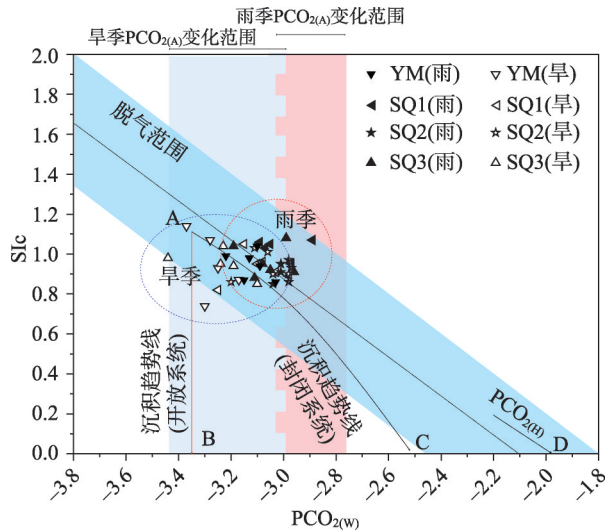


图7 lg PCO_{2(w)}与SIc关系图(lg PCO_{2(h)}为表层喀斯特带达到饱和时估算的平均lg PCO₂)

Fig. 7 The relationship between PCO_{2(w)} and SIc (PCO_{2(h)} is the estimated average PCO₂ when the surface karst belt reaches saturation.)

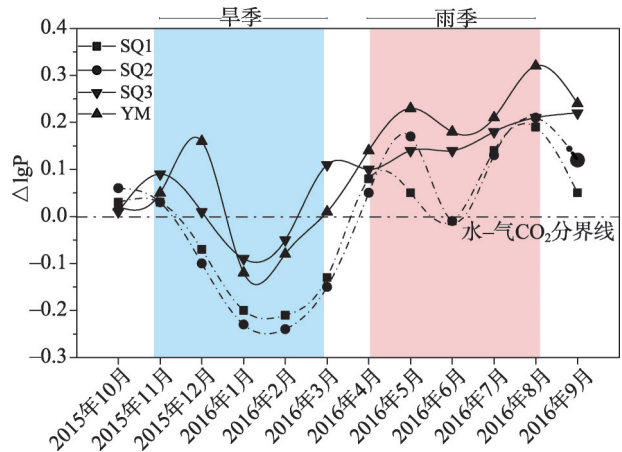
要集中于表层喀斯特带偏上部(图7);雨季 $PCO_{2(H)}$ 变化较小,大量降雨发生的稀释效应与新水推老水作用进一步导致水-岩作用增强,形成封闭环境,因此推测表层喀斯特带深部可能成为渗透水 CO_2 主要来源。

洞内空气与水体 PCO_2 变化过程(图8),不同滴水类型其 $\Delta \lg PCO_2$ 值明显不同,连续性瀑布水 $\Delta \lg PCO_2$ 小于季节性瀑布水或滴水,说明渗流流量越大,洞内水-气 CO_2 交换程度越强。从季节变化上看,在旱季,由于压力差,水体中的 CO_2 逸出,增加空气 CO_2 浓度,旱季即由秋向冬季转换的过渡期,大气温度低于洞穴内部且降水量较少,根据通风效应与碳酸平衡原理,空气 CO_2 浓度出现显著降低,洞穴水减少,导致气流交换减少,从而抑制洞穴空气和洞穴水之间 CO_2 的转移,使两者 CO_2 浓度逐渐减少, PCO_2 也随之减少^[27, 32-34],但地表水与洞穴水要经过一定的滞后期,其对外界环境变化响应较慢,因此水中

PCO_2 变化速度慢于洞穴空气,导致水中 CO_2 向周围空气转移,其转移速度与 $\Delta \lg PCO_2$ 有关。雨季与旱季变化相反,洞穴水中 PCO_2 小于空气 PCO_2 ,则出现溶蚀性增强的现象,对于下方沉积物的形成产生干扰,进而发生表1中提到石笋受侵蚀现象,根据 $PCO_{2(W)}$ 与 SIc 季节差异,且雨季洞内 $\Delta \lg PCO_2 < 0$,说明降水较多时,渗透水 CO_2 的主要来源可能是处于 PCO_2 较小的区域,也即 CO_2 可能不是土壤补给而是由表层喀斯特带底部补充为主。SQ1与SQ2点在2016年6月出现了 $\Delta \lg PCO_2 < 0$ 的情况呈现出偏沉积状态的现象,并且其他2个样点在该月均出现了下降的趋势,推断可能与当月降水量较少有关。

由相关性结果可知,pH与 $PCO_{2(W)}$ 、外界温度与 $PCO_{2(A)}$ 高度相关表明pH、外界温度直接影响垂直带中洞穴水-气 PCO_2 的变化。图9a中pH与 $PCO_{2(W)}$ 呈现明显的负相关,旱季时,随着pH值升高, $PCO_{2(W)}$ 逐渐减小,2015年12月时, $PCO_{2(W)}$ 在pH升高到小高峰的同时,出现了不同程度的下降,可能与消耗 CO_2 过程的发生有关,而雨季时,pH出现明显的降低,但 $PCO_{2(W)}$ 却升高,由于离子态和游离液态 CO_2 溶于水中,使水中pH降低,提高了溶蚀力以及 $PCO_{2(W)}$ 。根据前人对该洞穴内其中的SQ1点密集监测结果发现,水中 PCO_2 一旦超过0.014 vol%则包括pH在内洞穴水水化学环境均发生突变^[34],但对不同类型的滴水其影响能力不一,呈现出常年瀑布水>季节性瀑布水>滴水;图9b表明SQ2样点变化趋势与洞外温度相似,在旱季,随着外界温度降低, $PCO_{2(A)}$ 也随之降低,雨季反之,这与洞内外温差产生的空气密度差引起的通风效应有重要的关系^[35]。相比洞内温度波动趋势则明显不同,洞内温度基本维持在年均温15.1℃附近,与空气 CO_2 浓度的变化并没有显著的相关性,说明两者相互作用较弱。

可将上述 CO_2 垂直转化过程及其影响因素建立一个简单的概念模型,如图10所示,该模型由土壤层、非饱和带组成,在非饱和带中分为土壤层、表层喀斯特,这是一个理想的层序分布,洞穴中滴水主要来源于大气降水,经过喀斯特动力系统的驱动作用,与



注: $\Delta \lg PCO_2$ 表示水-气之间 $\lg PCO_2$ 差值

图8 水-气 $\lg PCO_2$ 差变化图

Fig. 8 Variations in the differences in PCO_2 in the water-atmosphere ($\Delta \lg PCO_2$ indicates the difference between $\lg PCO_2$ in water and atmosphere.)

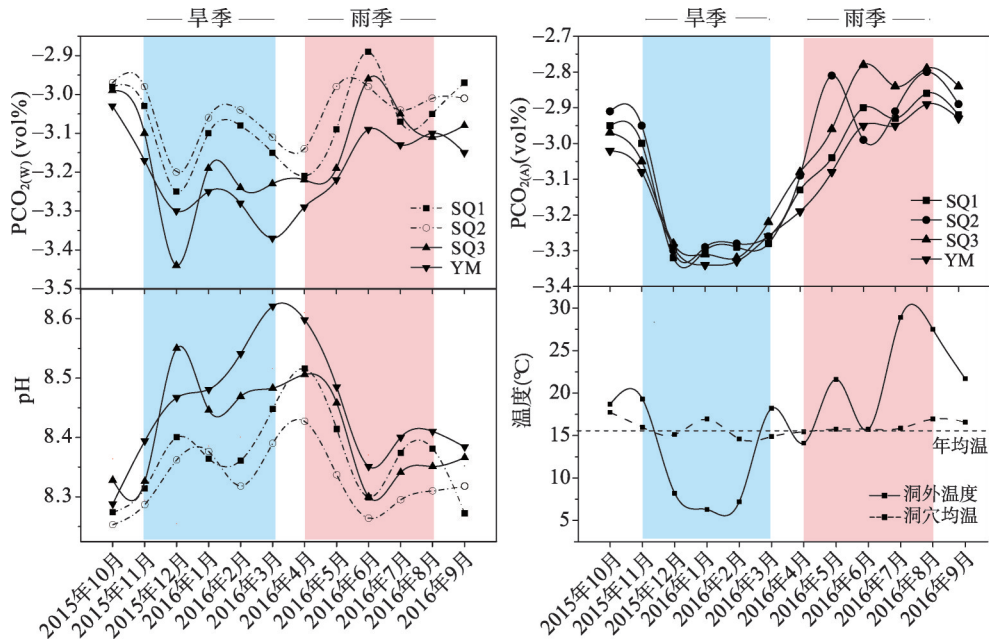
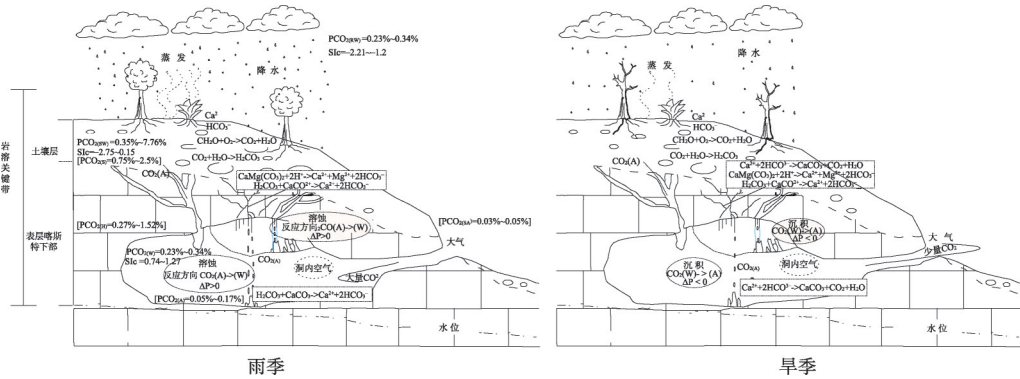


图9 pH、洞内外温度与水-气PCO₂变化关系图

Fig. 9 Relationship between pH, temperature inside and outside the cave, and PCO₂ in the water-atmosphere



注：本图根据文献[36]修改。

图10 CO₂垂直迁移变化概念模型简图

(PCO_{2(KA)}表示洞外大气PCO₂;PCO_{2(RW)}表示降水中PCO₂;PCO_{2(SW)}表示土壤水中PCO₂)

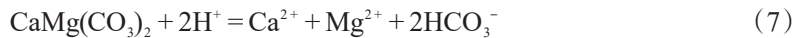
Fig. 10 Schematic diagram showing the concept model of direct migration change of CO₂ (PCO_{2(KA)} represents the atmosphere outside the cave PCO₂; PCO_{2(RW)} represents the PCO₂ in precipitation; PCO_{2(SW)} represents the PCO₂ in soil water.)

垂直向的介质发生相应的水文地球化学反应，最终以洞穴沉积物的形态固定于洞穴中，而传递通道一般是发育的溶蚀裂隙、断层或者节理。

当大气降水到达地表时，离子饱和度、pH与PCO₂偏低的降雨，沿着孔隙、裂隙等渗流通道不断下渗，在此过程中，CO₂浓度小于土壤，使土壤中的气态CO₂溶解在渗流水中。监测结果表明，在土壤层中PCO_{2(S)}在0.75~2.5 vol%以内，降水中PCO₂由0.23~0.34 vol%升高为0.35~7.76 vol%，增幅为0.12%~7.42%，表现出显著升高趋势，但由上文讨论可知，不同季节土壤对PCO_{2(w)}影响不同，雨季时，降雨量大，且降水下渗较快，下渗水与土壤孔隙之间CO₂交换时间较短，但白云岩地区岩溶水管道其溶蚀特征差异与脱气沉

积作用,使土壤层下渗至下层 PCO_2 多于旱季;旱季与之相反,由于接触时间较长,下渗水流接受了土壤孔隙 CO_2 的大量补充,成为洞穴水的主要碳源。

由图6可知,随着渗流水继续下渗,到达表层喀斯特层下部,该层主要由岩石裂隙等构成,受土壤 CO_2 气体、水分及土壤中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 H^+ 浓度的制约^[9],该层渗透水 PCO_2 在0.27~1.52 vol%之间,仅次于土壤 PCO_2 。监测结果表明,其与土壤 PCO_2 关系存在一定季节响应关系。在雨季时,由于渗透水流速快,在土壤中未达到饱和状态,即处于类似于封闭系统环境下,到下层继续发生溶蚀与侵蚀,推断表层喀斯特层下部应为洞穴的主要碳源。在旱季,接受大量 CO_2 贡献土壤水流运移速度较慢,此时表层喀斯特带 PCO_2 大于土壤,表层喀斯特层深部对渗透水 CO_2 继续贡献,可能出现PCP过程,使渗透水在进入洞腔之前,重新达到平衡。由于大风洞上覆岩层主要以白云质灰岩为主,有部分灰岩,因此发生白云石与石灰石溶解过程,即方程(7)、方程(8);继续发生溶蚀现象的同时,也会发生一定的PCP过程,正如图7所示SQ1与SQ2出现的不同季节变化趋势。



根据碳酸平衡系统理论,滴水进入洞穴中,空气与水 PCO_2 差异($\Delta \lg \text{PCO}_2$)过大,导致水中 CO_2 迅速脱气沉积,形成洞穴沉积物,但实测表明,在雨季滴水进入洞腔后,并未及时发生沉积,而是产生了溶蚀。在同一岩层厚度条件下,由于雨季渗透水下渗过程较快,发生上述水文地球化学过程及程度较旱季少,促使渗透水成为洞穴滴水时,主要处于脱气状态,并导致水中 PCO_2 小于洞内空气,处于侵蚀状态($\Delta \lg \text{PCO}_2 > 0$),发生沉积物溶蚀凹陷现象;旱季时,渗透水下渗速度较慢,使其有充足的反应时间,促使垂直向下渗过程,水仍处于脱气沉积状态,因此在洞内出现沉积物生长。

4 结论

(1) 在喀斯特关键带的水—土—气中 CO_2 转化过程主要是以水为介质,在其各带间 CO_2 - CaCO_3 补充与转化过程。降水转化为土壤水后,受到以土壤 CO_2 为主的补充作用,由于 PCO_2 差异存在,表层喀斯特带 CO_2 作为次级补充碳库,既为渗透水补充 CO_2 ,也是发生PCP过程的主要场所。洞穴水与空气之间的 $\Delta \lg \text{PCO}_2$ 存在显著的季节变化,雨季表层喀斯特带 CO_2 补充较弱,洞穴水具有溶蚀性,旱季充分和PCP过程综合影响,整个洞穴水以沉积作用为主;

(2) 降水到达土壤后 CO_2 发生转换过程: pH 偏低, PCO_2 较低的降雨,沿着孔隙、裂隙等渗流通道不断下渗,在此过程中,渗透水总 PCO_2 小于土壤,使土壤中的气态 CO_2 溶解在渗流水中,但不同季节土壤的影响作用不同,雨季时,由于降水下渗速度过快,土壤内的 CO_2 对渗流水中 PCO_2 影响较小,旱季反之;

(3) 表层喀斯特层 PCO_2 季节性变化不显著,其与土壤 PCO_2 存在相互补充关系,两者 PCO_2 对渗透水 PCO_2 存在季节性差异,雨季时,由于渗流水在土壤层未达到饱和,表层喀斯特带会为渗透水补充一定量的 CO_2 ,使渗透水仍具有溶蚀性;旱季,降水在经过土壤时较为缓慢,土壤与表层喀斯特带均为渗透水补充 CO_2 ,促使该层在旱季出现先升高后下降,渗透水达到过饱和状态,发生PCP过程;

(4) 在洞内,雨季时,洞穴水处于方解石不饱和与动态平衡,洞内 $\Delta \lg \text{PCO}_2 > 0$,促使洞穴水仍处于溶蚀状态,对洞穴内沉积物有一定溶蚀作用;旱季时,形成的洞穴水

在进入洞穴之前可能发生了PCP过程或者处于方解石饱和状态,但 $\Delta \lg \text{PCO}_2 < 0$,导致水中CO₂迅速脱气沉积,形成洞穴沉积物。

研究喀斯特关键带垂直向碳循环系统对全球碳排放方案的制定有着重要的理论意义,本研究由水—土—气实际监测数据出发,根据碳酸平衡系统对整个带有洞穴系统的喀斯特关键带垂直向CO₂转化过程进行了探讨,虽得出了季节性CO₂来源的变化的结论,但仍存在一些问题,首先,本研究的数据密度仍不足以将各带间CO₂转化过程进行量化描述;其次由于条件限制,表层喀斯特带并未进行直接监测,而是通过模拟软件推算,且限制在一定环境条件下才能成立,因此本文中依据数据变化推断出的结论仍需进一步验证,未来团队将对欠缺部分进行更加深入监测与研究,借助国内外已有相关研究方法进行监测,以建立更为准确的定量描述垂直向碳转化系统模型。

参考文献(References)

- [1] Gao Guilong, Deng Zimin, Xiong Kangning, et al. The Call and Hope of Karst: The Ecological Environment Construction and Sustainable Development of Karst in Guizhou. Guiyang: Guizhou Science and Technology Publishing, 2003: 4-10. [高贵龙, 邓自民, 熊康宁, 等. 喀斯特的呼唤与希望: 贵州喀斯特生态环境建设与可持续发展. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003: 4-10.]
- [2] Liu Zaihua, Groves C, Yuan Daoxian, et al. Study on the hydrochemical variations caused by the water- rock- gas interaction: an example from the Guilin Karst Experimental Site. Hydrogeology and Engineering Geology, 2003, 30(4): 13-18. [刘再华, Groves Chris, 袁道先, 等. 水—岩—气相互作用引起的水化学动态变化研究: 以桂林喀斯特试验场为例. 水文地质工程地质, 2003, 30(4): 13-18.]
- [3] Yuan Daoxian. The sensitivity of the karst role to environmental changes and records. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(13): 1210-1213. [袁道先. 喀斯特作用对环境变化的敏感性及其记录. 科学通报, 1995, 40(13): 1210-1213.]
- [4] Spötl C, Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated cave. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(10): 2451-2468.
- [5] Baldini J U L, Mcdermott F, Clipson N. Effects of high- frequency cave atmosphere PCO₂ variability on stalagmite climate proxy records. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): A30.
- [6] Fairchild I J, Mcmillan E A. Speleothems as indicators of wet and dry periods. International Journal of Speleology, 2007, 36(2): 69-74.
- [7] Li Tao, Cao Jianhua, Zhang Meiliang, et al. The seasonal variation of soil CO₂ concentration in epikarst in the Panlong Cave, Guilin. Carsologica Sinica, 2011, 30(3): 348-353. [李涛, 曹建华, 张美良, 等. 桂林盘龙洞喀斯特表层带土壤CO₂浓度的季节变化研究. 中国岩溶, 2011, 30(3): 348-353.]
- [8] Peyraube N, Lastennet R, Denis A. Geochemical evolution of groundwater in the unsaturated zone of a karstic massif, using the relationship. Journal of Hydrology, 2012, 431: 13-24.
- [9] Benavente J, Vadillo I, Carrasco F, et al. Air carbon dioxide contents in the vadose zone of a mediterranean karst. Vadose Zone Journal, 2010, 9(1): 126-136.
- [10] Lang M, Faimon J, Pracný P, et al. A show cave management: Anthropogenic CO₂ in atmosphere of Vypustek Cave (Moravian Karst, Czech Republic). Journal for Nature Conservation, 2016, 35: 40-52.
- [11] Fernandez- Cortes A, Cuezva S, Garcia-Anton E, et al. Changes in the storage and sink of carbon dioxide in subsurface atmospheres controlled by climate-driven processes: The case of the Ojo Guarena karst system. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(12): 7715-7730.
- [12] Lang M, Faimon J, Ek C. A case study of anthropogenic impact on the CO₂ levels in low volume profile of the Balcarka Cave (Moravian Karst, Czech Republic). Acta Carsol, 2015, 44(1): 71-80.
- [13] Kuzyakov Y. Sources of CO₂ efflux from soil and review of partitioning methods. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38(3): 425-448.
- [14] Troester J W, White W B. Seasonal fluctuations in the carbon dioxide partial pressure in a cave atmosphere. Water Resources Research, 1984, 20(1): 153-156.
- [15] Bourges F, Mangin A, d' Hulst D. Carbon dioxide in karst cavity atmosphere dynamics: The example of the Avend' Orgnac (Ardèche). Earth and Planetary Science, 2001, 333(11): 685-692.
- [16] Tatár E, Mihucz V G, Tompa K, et al. Study of soil leachates in doline above the Béke Cave, Hungary. Geoderma, 2004, 120(1/2): 155-164.

- [17] Baldini J U L, Mcdermott F, Hoffmann D L, et al. Very high- frequency and seasonal cave atmosphere PCO₂ variability: Implications for stalagmite growth and oxygen isotope- based paleoclimate records. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272(1/2): 118-129.
- [18] Liu Ziqi, Li Kaiping. Variation and its effect factors of cave air CO₂ during rainfall in rocky desertification area in Guizhou: A case study of Shijiangjun cave. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 36(4): 13-17. [刘子琦, 李开萍. 贵州石漠化地区降雨期间洞穴 CO₂变化特征与其影响因素: 以石将军洞为例. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 36(4): 13-17.]
- [19] Pracný P, Faimon J, Kabelka L, et al. Variations of carbon dioxide in the air and dripwaters of Punkva Caves (Moravian Karst, Czech Republic). *Carbonates and Evaporites*, 2016, 31(4): 1-12.
- [20] Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on drip water geochemistry, Obir Cave (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 10(69): 2451-2468.
- [21] Faimon J, Ličbinská M, Zajíček P, et al. Partial pressures of CO₂ in epikarstic zone deduced from hydrogeochemistry of permanent drips, the Moravian Karst, Czech Republic. *Acta Carsologica*, 2012, 42(1): 47-57.
- [22] Li Po, He Wei, Qian Zhi, et al. Shuanghe Cave Geopark Research. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 2008: 58-101. [李坡, 贺卫, 钱治, 等. 双河洞地质公园研究. 贵阳: 贵州人民出版社, 2008: 58-101.]
- [23] Liu Ping. Basic characters and causations of Shuanghe caves national geological park in Suiyang, Guizhou. *Guizhou Geology*, 2008, 25(4): 302-305. [刘平. 贵州绥阳双河洞国家地质公园洞穴基本特征及成因探讨. *贵州地质*, 2008, 25(4): 302-305.]
- [24] Chen Jianguang, Zhang Yingjun. Formation and development of Shuanghe cave system, Suiyang, Guizhou. *Carsologica Sinica*, 1994, 13(9): 247-255. [陈建庚, 张英骏. 贵州绥阳双河洞的发育与成因探讨. *中国岩溶*, 1994, 13(9): 247-255.]
- [25] Yuan Daoxian, Jiang Yongjun, Shen Licheng, et al. *Modern Karst Science*. Beijing: Science Press, 2016: 213-214. [袁道先, 蒋勇军, 沈立成, 等. 现代岩溶学. 北京: 科学出版社, 2016: 213-214.]
- [26] Cao Mingda, Zhou Zhongfa, Zhang Jie, et al. Effects of partial pressure of CO₂ of water- gas on hydrochemical process of cave water: A case study in dolomite cave system of Shuanghe cave in Guizhou Province. *Environmental Science and Technology*, 2017, 40(3): 54-60. [曹明达, 周忠发, 张结, 等. 白云岩洞穴系统中水—气 CO₂分压对洞穴水水文化学过程的影响: 以贵州双河洞为例. *环境科学与技术*, 2017, 40(3): 54-60.]
- [27] Pracný P, Faimon J, Kabelka L, et al. Variations of carbon dioxide in the air and dripwaters of Punkva Caves (Moravian Karst, Czech Republic). *Carbonates and Evaporites*, 2016, 31(4): 375-386.
- [28] Cuezva S, Fernandez-Cortes A, Benavente D, et al. Short-term CO₂(g) exchange between a shallow karstic cavity and the external atmosphere during summer: Role of the surface soil layer. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(7): 1418-1427.
- [29] Ek C, Godissart J. Carbon dioxide in cave air and soil air in some karstic areas of Belgium: A prospective view. *Geologica Belgica*, 2014, 17(1): 102-106.
- [30] Krajnc B, Ferlan M, Ogrinc N. Soil CO₂ sources above a subterranean cave- Pisani rov (Postojna Cave, Slovenia). *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 17(7): 1-10.
- [31] Milanolo S, Gabrovšek F. Estimation of carbon dioxide flux degassing from percolating waters in a karst cave: Case study from Bijambare cave, Bosnia and Herzegovina. *Chemie Der Erde - Geochemistry*, 2015, 75(4): 465-474.
- [32] Liu Zaihua, Dreybrodt W, Han Jun, et al. Equilibrium chemistry of the CaCO₃-CO₂-H₂O system and discussions. [刘再华, Wolfgang Dreybrodt, 韩军, 等. CaCO₃-CO₂-H₂O喀斯特系统的平衡化学及其分析. *中国岩溶*, 2005, 24(1): 1-14.]
- [33] Ye Mingyang, Li Tingyong, Wang Jianli, et al. Study on variation of spelethems and the relationship between SIc and precipitation in Furong cave. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(4): 684-690. [叶明阳, 李廷勇, 王建力, 等. 芙蓉洞次生碳酸盐沉积特征及与降水的关系研究. *沉积学报*, 2009, 27(4): 684-690.]
- [34] Cao Mingda, Zhou Zhongfa, Pan Yanxi, et al. Temporal and spatial variation of water chemistry and environmental indication of drip water in karst cave: A case study of Zhijin cave, Guizhou Province. *Research of Soil and Water Conservation*, 2017, 24(3): 339-346. [曹明达, 周忠发, 潘艳喜, 等. 喀斯特洞穴滴水水文化学过程的时空变化及其环境指示: 以贵州织金洞为例. *水土保持研究*, 2017, 24(3): 339-346.]
- [35] Zhang Jie, Zhou Zhongfa, Wang Yanlin, et al. Variation of CO₂ and its response to the drip hydrogeochemistry in caves under the short-time high-strength tourism activities. *Acta Geographica Sinica*, 2018, 73(9): 79-93. [张结, 周忠发, 汪炎林, 等. 短时间高强度旅游活动下洞穴 CO₂的变化特征及对滴水水文地球化学的响应. *地理学报*, 2018, 73(9): 79-93.]
- [36] Kowalczyk A J, Froelich P N. Cave air ventilation and CO₂ outgassing by radon-222 modeling: How fast do caves breathe? *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 289: 209-219.

The vertical conversion characteristics and influence of the partial pressure of CO₂ in the water-soil-atmosphere of critical karst zone

WANG Yanlin^{1,3}, ZHOU Zhongfa^{1,3}, XUE Bingqing^{1,3}, LI Po^{3,4},

TIAN Zhonghui^{1,3}, ZHANG Jie^{1,3}, TANG Yuntao^{1,2}

(1. School of Karst Science/School of Geography & Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. The State Key Laboratory Incubation Base for Karst Mountain Ecology Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001, China; 3. The State Key Laboratory Incubation Base for Karst Mountain Ecology Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001, China; 4. Guizhou Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Cave Resources, Guiyang 550001, China)

Abstract: The critical karst zone is the central area with the combined action of the carbon cycle in the lithosphere, atmosphere, hydrosphere, and biosphere, and the interaction among different layers forms distinctive reaction systems, where CO₂ plays a vital role. Through monitoring the concentration of CO₂ in the overlying soil of Shuanghe cave, cave water, and atmosphere, the vertical conversion characteristics of CO₂ were systematically analyzed based on the carbonic acid equilibrium theory by adopting statistical analysis. The results show that the vertical conversion process of CO₂ is influenced by the changes in temperature inside and outside the cave, pH value of the dripping water and the process of degassing precipitation, and the source of CO₂ and ion saturation conditions, which are significantly different between the rainy and dry seasons. During the rainy season, the infiltration rate of atmospheric precipitation is high in the soil, forming a relatively stable enclosed environmental soil. The surface karst belt has weak activity in complementing CO₂ in the infiltration water, and the partial pressure of CO₂ (PCO₂) in the infiltration water varies in the range of 0.035~0.126 vol%, and the partial pressure of CO₂ in the water-atmosphere ($\Delta \lg \text{PCO}_2$) inside the cave is above 0. The cave water is featured by the corrosion property, and CO₂ in the lower part of the surface karst belt is the primary source of CO₂ in the cave water, whereas during the dry season, due to a small amount of precipitation, the infiltration water has sufficient time to receive CO₂ supplement from the soil and surface karst belt, forming an open system. The infiltration water changes in the range of 0.038~0.129 vol%, which is more conducive to the occurrence of the prior calcite precipitation (PCP). At this time, PCO₂ in the atmosphere inside the cave is smaller than that in cave water ($\Delta \lg \text{PCO}_2 < 0$), prompting the recurrence of degassing precipitation inside the cave. Also, both the soil and surface karst belt are the major sources of CO₂ in the cave water.

Keywords: karst critical zone; vertical conversion; water-soil-atmosphere PCO₂; source of CO₂; Shuanghe cave system