

黄奇波,覃小群,程瑞瑞,等. 硫酸型酸雨参与碳酸盐岩溶蚀的研究进展[J]. 中国岩溶,2019,38(2):149-156.  
DOI:10.11932/karst20190201

## 硫酸型酸雨参与碳酸盐岩溶蚀的研究进展

黄奇波,覃小群,程瑞瑞,李腾芳,刘朋雨

(中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室,广西 桂林 541004)

**摘要:**碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀产生岩溶碳汇,占整个岩石风化碳汇的 94%。西南岩溶区硫酸型酸雨严重,硫酸型酸雨广泛参与碳酸盐岩的溶蚀。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与的碳酸盐岩风化是一个大气  $\text{CO}_2$  净释放过程,具有减汇作用巨大。另一方面,岩溶区石灰土壤和地下水具有较高的 pH 值及盐基饱和度,对  $\text{H}^+$  有巨大的缓冲作用,大气酸沉降在碳酸盐岩地区可能并不会造成地下水的  $\text{HCO}_3^-$  和 pH 降低;相反,较高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  所产生的盐效应和  $\text{SO}_4^{2-}$  与各种阳离子形成的离子对会增大方解石、白云石溶解度,可增强  $\text{H}_2\text{CO}_3$  对碳酸盐的溶蚀,这可能会使岩溶作用产生更大的碳汇效应。因此,硫酸型酸雨参与碳酸盐岩风化的减汇效应不仅可能被高估,硫酸型酸雨还可能增强碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀,具有增加岩溶碳汇效应的作用。应结合石灰土壤对大气酸沉降的缓冲容量和阈值及大气酸沉降的  $\text{H}^+$  与土壤中盐基离子的交换量,并综合考虑盐效应、离子对作用、同离子效应,客观评价硫酸型酸雨流经石灰土壤层后对碳酸盐岩溶蚀吸收大气/土壤  $\text{CO}_2$  的影响。

**关键词:**硫酸型酸雨;岩溶碳汇;酸缓冲容量;盐效应;同离子效应

**中图分类号:** X517; P642.25

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4810(2019)02-0149-08

**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



岩石化学风化能够回收大气/土壤中的  $\text{CO}_2$  产生碳汇效应,积极参与全球碳循环<sup>[1-4]</sup>。最新的 IPCC 第五次气候变化评估报告(AR5)指出全球岩石风化碳汇约为  $0.4 \text{ Pg C} \cdot \text{a}^{-1}$ ,占遗漏汇碳通量的  $1/2 \sim 1/3$ ,并改进和区分了岩石风化碳汇的时间尺度,将硅酸盐岩风化碳汇时间尺度视为  $10^4 \sim 10^6$  年,碳酸盐岩风化碳汇时间尺度视为  $10^3 \sim 10^4$  年<sup>[5]</sup>。AR5 报告将岩石风化碳汇列为  $\text{CO}_2$  移除的 4 种方法之一,其碳酸盐岩风化碳汇时间尺度属于百年至千年级<sup>[6]</sup>。

最新的研究发现,碳酸盐岩溶解的快速动力学和硅酸盐岩流域中微量碳酸盐矿物的风化控制该流域溶解无机碳(DIC)浓度和碳汇的重要作用<sup>[7-8]</sup>,使得碳酸盐岩风化碳汇占整个岩石风化碳汇的 94%,而硅酸盐岩风化仅占 6%左右<sup>[9-11]</sup>;另一方面,水生光

合生物对 DIC 的利用及其形成的有机质(内源有机碳)的埋藏,使得碳酸盐岩风化碳汇在任何时间尺度气候变化的控制上都是重要的<sup>[12]</sup>。在综合考虑了全球水循环、碳酸盐岩溶解消耗  $\text{CO}_2$  (岩溶作用)和水生生物光合作用利用溶解无机碳的作用,最新一次估算表明陆地碳酸盐风化形成的大气  $\text{CO}_2$  净汇为  $4.77 \text{ 亿 tC} \cdot \text{a}^{-1}$ <sup>[9]</sup>,约占 1990—2007 年世界森林碳汇(11 亿  $\text{tC} \cdot \text{a}^{-1}$ )的 43%<sup>[13]</sup>。

中国的酸雨区是继欧洲和北美之后的世界三大酸雨区之一<sup>[14]</sup>,酸雨已覆盖国土面积的 40%<sup>[15]</sup>。20 世纪 80 年代以来,中国南方,特别是以重庆、贵阳为代表的西南地区,已经成为世界上降水酸性最强的地区<sup>[16-17]</sup>,pH < 5.6 的酸雨频率达 80%<sup>[18]</sup>。降水中的主要致酸物质是  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ,其中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度

基金项目:国家自然科学基金项目“典型地下河流域不同岩性外源水碳汇原因及效应研究”(41571203);广西重点基金项目“酸雨条件下岩溶动力系统内碳酸盐岩溶蚀过程及对岩溶碳汇效应的影响机制”(2018GXNSFDA281036);中国地质调查项目“桂江—柳江流域水文地质环境地质调查”(DD20190343)

第一作者简介:黄奇波(1982—),男,副研究员,主要从事岩溶水文地质、岩溶环境与全球变化研究。E-mail:qbohuang@karst.ac.cn。

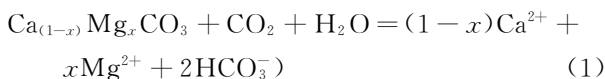
通信作者:覃小群(1961—),女,研究员,主要从事岩溶水文地质研究。E-mail:qxq@karst.ac.cn。

收稿日期:2018-09-16

是  $\text{NO}_3^-$  浓度的 5~10 倍,远高于欧洲、北美和日本的比值,为典型的硫酸型酸雨<sup>[15]</sup>。我国西南 8 省市区碳酸盐岩出露面积达  $51.9 \text{ km}^2$ <sup>[19]</sup>,与酸雨区部分重叠,硫酸型酸雨广泛参与碳酸盐岩的溶蚀已被大量的研究所证实<sup>[20-23]</sup>。与  $\text{HCO}_3^-$  相比(0.083 Ma), $\text{SO}_4^{2-}$  在海水中的滞留时间为 8.7 Ma,较  $\text{HCO}_3^-$  高出两个数量级<sup>[24]</sup>。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  风化碳酸盐岩产生的  $\text{HCO}_3^-$ ,随着碳酸盐矿物的沉淀,其中的一半又以  $\text{CO}_2$  的形式重新被释放到大气中去,成为大气  $\text{CO}_2$  的源<sup>[25-26]</sup>。因此, $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与的碳酸盐岩风化是一个大气  $\text{CO}_2$  净释放过程, $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩溶蚀的减汇作用巨大<sup>[27]</sup>。另一方面,岩溶区石灰土壤和地下水具有较高的 pH 值及盐基饱和度,对  $\text{H}^+$  有巨大的缓冲作用<sup>[28]</sup>,大气酸沉降在碳酸盐岩地区(酸不敏感区)并不会造成地下水的  $\text{HCO}_3^-$  和 pH 降低<sup>[29]</sup>;相反,由于较高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  所产生的盐效应和  $\text{SO}_4^{2-}$  与各种阳离子形成的离子团对会增大方解石、白云石溶解度<sup>[30]</sup>,从而增强  $\text{H}_2\text{CO}_3$  对碳酸盐岩的溶蚀,这可能会使岩溶作用产生更大的碳汇效应。

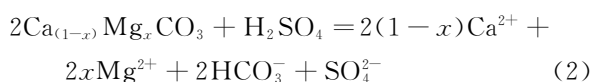
## 1 硫酸型酸雨减少岩溶碳汇效应

岩溶作用是土壤  $\text{CO}_2$  溶于水形成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  对碳酸盐岩溶蚀过程,其方程如下<sup>[31]</sup>:



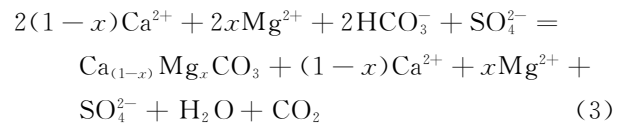
通过以上反应过程(式 1),岩溶作用将大气中的  $\text{CO}_2$  转移到水体中。溶解 1 mol 碳酸盐岩将从大气中吸收 1 mol  $\text{CO}_2$ ,降低土壤  $\text{CO}_2$  向大气中释放,成为一个重要的碳汇过程。如果地下水中的  $\text{HCO}_3^-$  全部来自于  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀碳酸盐岩,可根据流量和  $\text{HCO}_3^-$  浓度来计算流域岩溶碳汇强度(水化学径流法)<sup>[32-33]</sup>。

然而,近年来,越来越多的学者发现除大气  $\text{CO}_2$  溶于水形成碳酸风化岩石或矿物外,硫酸广泛参与了流域岩石矿物的化学风化,人类活动带来的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩产生溶蚀,其溶蚀方程如下<sup>[34]</sup>:



该溶蚀过程不消耗大气或土壤中的  $\text{CO}_2$ (式 2),但会增加碳酸盐岩的溶蚀量并增加水体中的  $\text{HCO}_3^-$  含量<sup>[34-35]</sup>。如果不区分来源于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与溶蚀的  $\text{HCO}_3^-$ <sup>[36]</sup>,认为地下水中的  $\text{HCO}_3^-$  全部来源于碳酸溶蚀碳酸盐岩,会造成岩溶碳汇效应被高估<sup>[37-38]</sup>。

另一方面, $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶蚀形成的  $\text{HCO}_3^-$  由于碳酸盐矿物沉淀而向大气净释放  $\text{CO}_2$ ,成为大气  $\text{CO}_2$  源,其化学反应如下<sup>[25]</sup>:



由此,硫酸型酸雨对岩溶碳汇有着显著的减汇作用,在岩溶碳汇的研究中不应被忽视。

从 20 世纪 80 年代开始, $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与岩石风化,特别是参与碳酸盐岩的风化对碳汇效应的影响受到广泛关注。Amiotte-Suchet 等<sup>[39]</sup>在法国东北部 Vosges 山区的一个小流域的研究表明由于酸雨的作用,该流域岩石风化消耗大气/土壤  $\text{CO}_2$  减少 73%,并估算了全球因硫酸型酸雨造成岩石风化消耗大气/土壤  $\text{CO}_2$  减少 13%。Anderson<sup>[40]</sup>对美国阿拉斯加州中南部 Bench Glacier 冰川河水的研究发现, $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与的碳酸盐岩溶解占碳酸盐岩溶解总量的 22%。Woo-Jin Shin 等<sup>[41]</sup>对韩国 6 条主要河流的研究结果证实,在不考虑  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与风化时,碳酸盐岩和硅酸盐岩风化消耗大气/土壤  $\text{CO}_2$  通量分别为  $439 \times 10^3$  和  $726 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ,扣除  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用后,其通量仅为  $312 \times 10^3$  和  $471 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。此外, Galy and France-Lanord<sup>[42]</sup>、Spence and Telmer<sup>[43]</sup>和 Millot<sup>[44]</sup>等分别对恒河—雅鲁藏布江、加拿大科迪勒拉 Cordillera 山脉河流、加拿大 Stikine 河流域和 Mackenzie 河流的研究均显示出  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩溶蚀作用的存在。但 Lerman 等<sup>[45-46]</sup>认为尽管预测人类向大气排放  $\text{SO}_2$  最高可在陆地表面产生达 3~5 倍自然界由沉积物硫铁矿氧化产生的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,但这一较高  $\text{H}_2\text{SO}_4$  输入也只能使河流溶解离子浓度增加 13%左右,而不至于显著地影响风化产生的  $\text{CO}_2$  消耗。

在国内,刘丛强等<sup>[25]</sup>认为由于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的参与,乌江水系丰水期有 53% 的碳酸盐岩风化来源于硫酸对碳酸盐岩的溶蚀,并估算了乌江水系和我国西南岩溶区  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩的侵蚀向大气释放的  $\text{CO}_2$  通量分别为  $8.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$  和  $4.4 \times 10^{12} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ ,相当于每年西南碳酸盐岩风化消耗  $\text{CO}_2$  总通量的 33%。张连凯等<sup>[47]</sup>利用水化学平衡法和 Galy 估算模型,对长江流域岩石化学风化速率和  $\text{CO}_2$  消耗通量进行了估算。结果表明在不考虑  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶蚀作用下,流域大气  $\text{CO}_2$  消耗速率平均为  $514.12 \times 10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ,但是  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与时, $\text{CO}_2$  消耗速率为  $467.18 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ,扣除碳汇

量约 14%。珠江流域  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶蚀碳酸盐岩释放的  $\text{CO}_2$  通量为  $1.1 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ , 与流域硅酸盐岩风化消耗  $\text{CO}_2$  通量相当<sup>[48]</sup>。浙江省最大的河流钱塘江在扣除  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与与岩石风化的作用后, 其岩石风化碳汇量仅占原来的 77%<sup>[49]</sup>。

在一些典型小流域, 我国学者利用元素守恒原理, 根据离子化学计量关系和地下水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度, 采用端元法来计算  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶蚀碳酸盐岩比例。如 Jiang<sup>[50]</sup> 研究表明在云南南涧地下河流域内农业和居民等人类活动强烈的地区, 在不考虑  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶蚀作用时的  $\text{CO}_2$  消耗量为  $410.36 \times 10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ , 而实际碳酸和硫酸共同溶蚀的碳酸盐岩消耗的大气  $\text{CO}_2$  量仅为  $167.31 \times 10^3 \text{ mol} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 。在受农业活动影响强烈的重庆青木关地下河流域, 碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 的量为  $14.67 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ , 其中岩溶作用产生的净  $\text{CO}_2$  汇量为  $7.34 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ , 而  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 总量为  $7.48 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ , 约占地下水中总 DIC 的 33.8%<sup>[51]</sup>。黄奇波等<sup>[52]</sup> 计算出乌江流域中的地下水由于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  参与, 在雨季碳酸盐岩溶蚀消耗的  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_{2\text{ATM-SOIL}}$ ) 占水中  $\text{HCO}_3^-$  的比例 ( $\text{CO}_{2\text{ATM-SOIL}}/\text{total HCO}_3^-$ ) 平均值为 33.83%, 旱季平均值为 35.84%, 与  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀碳酸盐岩的  $\text{CO}_{2\text{ATM-SOIL}}/\text{total HCO}_3^-$  理论值(50%)相比, 分别减少 16.17% 和 14.16%。在考虑  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩溶蚀时, 湘南北江上游武水河流域内 4 条典型地下河的碳汇通量分别扣除 4.84%、4.52%、6.20% 和 9.36%<sup>[53]</sup>。此外, 孙平安等<sup>[54]</sup> 在广西不同地区的研究结果表明酸雨减汇量占总溶蚀量的 0.27%~3.52%, 平均为 1.96%, 酸雨减汇比例随酸雨 pH 值的降低而呈指数增加。

## 2 $\text{SO}_4^{2-}$ 可增强碳酸盐岩的溶解度

20 世纪 60 年代卢耀如等就认为硫酸根离子可增强水对碳酸盐岩的侵蚀性<sup>[55]</sup>。金属硫化矿区碳酸盐岩岩溶发育程度常较其它地区强烈, 闫志为<sup>[56]</sup> 认为除金属硫化矿物的大量存在并在其氧化过程中形成大量富含硫酸的酸性水、适宜的水文地质条件以及溶蚀过程中产生次生  $\text{CO}_2$  进一步加大水的侵蚀性外,  $\text{SO}_4^{2-}$  对增强水对碳酸盐岩的溶解度的作用也是不可忽视。其理由是金属硫化矿物被氧化形成富含硫酸的酸性水, 在富含碳酸盐岩的地层中径流一段距

离后, 随着溶蚀作用对  $\text{H}^+$  的消耗, 其 pH 值显著增大, 以致达到  $\text{pH} > 7$ 。而此时的地下水对碳酸盐岩的侵蚀性应无异于一般的常规地下水。由此, 应该是硫酸作用形成的较高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的存在增强了地下水的侵蚀性<sup>[57-58]</sup>。

为了证实这一假设, 闫志为<sup>[56]</sup> 利用是当前成熟的水文地球化学模拟软件 PHREEQC, 在不含  $\text{CO}_2$  ( $\text{Pco}_2 = 0$ ) 和存在大气  $\text{Pco}_2$  (开放系统中, 大气  $\text{Pco}_2$  取  $10^{-3.5} \text{ bar}$ ) 两种条件下, 对方解石、白云石在纯水和不同浓度  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中分别进行溶解度模拟计算。结果表明: 不管是在不含  $\text{CO}_2$  还是  $\text{Pco}_2 = 10^{-3.5} \text{ bar}$  条件下, 方解石、白云石在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度明显高于相同条件下纯水中的溶解度。且方解石、白云石的溶解度开始时随着溶液中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的增高而增大, 当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度达到  $1200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时其溶解度达到最高。方解石的溶解度在不含  $\text{CO}_2$  和  $\text{Pco}_2 = 10^{-3.5} \text{ bar}$  条件下分别为  $117.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $199.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别是相应条件下纯水中溶解度的 4.035 和 9.544 倍; 而白云石的溶解度在不含  $\text{CO}_2$  和  $\text{Pco}_2 = 10^{-3.5} \text{ bar}$  条件下分别为  $141.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $229.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别为相应条件下纯水中溶解度的 4.157 和 9.897 倍。这充分证实  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在显著提高了方解石的溶解度, 特别是在  $\text{CO}_2$  ( $\text{Pco}_2 = 10^{-3.5} \text{ bar}$ ) 的参与下, 方解石的溶解度提高更大。

$\text{SO}_4^{2-}$  等所产生的盐效应和  $\text{SO}_4^{2-}$  与各种阳离子形成的离子对是造成方解石、白云石溶解度在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中显著升高的主要原因<sup>[56,59]</sup>。一方面是随着溶液  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的增高, 其原始溶液的离子强度 I 逐渐升高, 各溶解组分的活度系数  $\gamma$  降低, 造成各离子在溶液中的活度降低, 从而提高矿物的溶解度(盐效应)。另一方面, 溶解达到平衡时, 溶液中可形成大量  $\text{CaSO}_4^0$ 、 $\text{MgSO}_4^0$ 、 $\text{NaSO}_4^-$ 、 $\text{CaHCO}_3^+$ 、 $\text{MgHCO}_3^+$ 、 $\text{NaHCO}_3^0$ 、 $\text{CaCO}_3^0$ 、 $\text{MgCO}_3^0$ 、 $\text{NaCO}_3^-$ 、 $\text{CaHSO}_4^+$ 、 $\text{CaOH}^+$ 、 $\text{MgOH}^+$  等离子对, 这些离子对的存在可进一步较大幅度地提高方解石、白云石的溶解度<sup>[58-59]</sup>。

## 3 以往研究存在的问题

### 3.1 未考虑岩溶区石灰土对硫酸型酸雨的缓冲

土壤本身是一个很强的缓冲系统, 对外来  $\text{H}^+$  离子有一定的中和能力<sup>[60]</sup>。石灰土植物根际土的 pH 值介于 6.22~7.63 之间, 平均为 7.05<sup>[61]</sup>, 盐基饱和度大于 80%, 表观阳离子交换量可达 200~350

mmol · kg<sup>-1</sup> 土,对酸雨不敏感<sup>[62]</sup>。W. W. McFEE等<sup>[63]</sup>估算表明,由于盐基离子对酸的巨大的缓冲,即使对美国中西部森林土壤进行100年(pH为4.0,共10 000 cm降水)酸雨沉降,仅能减少表层20 cm 20%的阳离子交换量,降低0.6个pH单位。

盐基饱和度的变化是酸雨对土壤最基本的影响,盐基离子淋溶是酸缓冲机制之一<sup>[64]</sup>。土壤中与矿物结合的盐基离子主要存在于原生的硅酸盐和铝硅酸盐矿物里,酸雨进入土壤后,引起土壤内部一系列的化学反应,包括黏土矿物表面吸附的阳离子与酸雨H<sup>+</sup>离子交换、元素淋溶、黏土矿物风化等<sup>[65]</sup>。土壤酸化表现为盐基离子阳离子淋失,土壤交换性阳离子变成以Al<sup>3+</sup>和H<sup>+</sup>为主的过程<sup>[65]</sup>。因此,酸性沉降物进入土壤后,首先要克服土壤盐基离子对酸的缓冲,将盐基离子从土壤交换体中清除,才能发生土壤酸化<sup>[60]</sup>。

一般认为,岩石—土壤体系存在2种酸缓冲体系,其中一级缓冲体系为阳离子交换和氢氧化铝的水解反应;二级缓冲体系为原生矿物风化反应<sup>[66]</sup>。理论上,二级缓冲体系的酸缓冲能力远大于一级缓冲体系<sup>[28]</sup>。当酸源物质进入岩石—土壤系统中时,首先由一级缓冲体系来消耗外来质子。当酸沉降持续作用,一级缓冲体系被破坏殆尽时,二级缓冲体系才开始起作用<sup>[66]</sup>。在不同的岩石—土壤条件下,二级缓冲作用的机理也不同。在花岗岩、变质岩和砂岩地区,二级缓冲作用以铝硅酸盐的水解作用为主;而在石灰岩和富含碳酸盐的碎屑岩地区,二级缓冲作用以碳酸盐的溶解作用为主<sup>[67]</sup>。由于碳酸盐的溶解速率高于铝硅酸盐的水解速率,故石灰岩和富含碳酸盐的碎屑岩地区岩石—土壤体系的酸缓冲能力应高于花岗岩、变质岩和砂岩地区,可称之为“酸不敏感地区”<sup>[68]</sup>。

在酸不敏感地区(石灰岩地区),大气酸沉降不会造成河流和地下水pH的显著下降,而是消耗水体的碱度并引起碳酸盐岩石溶蚀作用的加强,造成水体硬度增加,碱度的下降,总硬度和总碱度比值的上升<sup>[69]</sup>;而在北欧、北美等酸敏感地区(酸性火成岩和酸性冰积土地区)大气酸沉降主要表现为水体和土壤的pH值降低<sup>[70]</sup>。自20世纪80年代末起,长江中上游的川贵地区和西江水系中上游地区已受到人为环境酸化作用(主要是流域酸沉降)的影响<sup>[29,66]</sup>,大部分河段SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca<sup>2+</sup>含量增高,总硬度与总碱度的比值增高,水质的变化趋势与瑞典西南部酸不敏感区(石灰岩地区)地表水和地下水水质变化的趋势十分相似。

土壤pH值愈高,土壤酸化受酸雨的影响愈小,酸雨的pH值愈低,对土壤酸化的影响愈大<sup>[71-72]</sup>。杨忠芳等<sup>[65]</sup>在湖南洞庭湖地区统计了近1万件0~20 cm表层土壤样品的pH值与盐基离子、氮、硫元素含量之间的关系,结果显示土壤呈碱性状态时(pH>7.55),酸雨造成土壤中硅酸盐和铝硅酸盐矿物水解使大量的K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等盐基离子淋失,以各种方式大量进入到土壤中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>引起土壤酸化的速度很小,当土壤的中硫和氮分别增加了5倍和10倍,土壤中盐基离子从10%下降至5%,土壤pH值仅下降1个单位(从8.81下降至7.55)。但当土壤pH值降至7.55以下时,土壤迅速酸化,即使硫和氮含量增加很少,土壤pH值也直线下降,硅酸盐和铝硅酸盐矿物水解造成大量的K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等盐基离子淋失作用基本停止。黄芬等<sup>[73]</sup>认为只有当土壤中交换性盐基离子不能充分交换H<sup>+</sup>时,H<sup>+</sup>才能作为陪补离子而淋出,进而溶蚀风化土壤或表层带碳酸盐岩。

综上所述,岩溶区属于酸不敏感区,石灰土富钙偏碱,盐基饱和度高,对大气酸沉降具有较高的缓冲容量及阈值,大气酸沉降的H<sup>+</sup>可能全部与土壤中盐基离子进行交换。大气酸沉降中的H<sup>+</sup>可能并没有参与碳酸盐岩的溶蚀。岩溶地下水与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>相平衡的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>可能均主要来源于石灰土壤中的盐基离子交换。因此,以往研究由于不考虑岩溶区石灰土对硫酸型酸雨的缓冲,根据水化学中的离子浓度比值关系,采用水化学计量法或端元法来求解硫酸参与碳酸盐岩的比例可能被高估。

### 3.2 硫酸参与碳酸盐岩溶蚀机理有待进一步研究

硫酸对碳酸盐岩溶蚀作用包括H<sup>+</sup>的作用、次生CO<sub>2</sub>、盐效应、同离子效应、离子对的作用等<sup>[74]</sup>。盐效应和离子对的作用可增强方解石、白云石的溶解度,而同离子效应会造成方解石、白云石的溶解度降低<sup>[56]</sup>。由于盐效应,方解石在NaCl、KCl、和MgCl<sub>2</sub>溶液中以及白云石在NaCl、KCl溶液中的溶解度比纯水中大得多<sup>[75]</sup>。但在CaCl<sub>2</sub>溶液中由于同离子效应方解石溶解度与它在纯水和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中相比,显著降低,而白云石在较高浓度MgCl<sub>2</sub>溶液中溶解度亦显著降低<sup>[75]</sup>。

闫志为等<sup>[74]</sup>在标准状态(25℃,1 bar)、初始P<sub>CO2</sub>为0的封闭条件下,模拟计算了方解石、白云石在不同浓度硫酸水中的溶解度。在硫酸浓度较低时,方解石、白云石溶解度与溶解前硫酸浓度比值分别大于2和1;随着硫酸浓度的增大其比值而逐渐减小;

当硫酸浓度为  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 比值出现最小(分别为 1.80 和 0.92)。产生上述现象的原因主要是在硫酸浓度较低时, 盐效应和离子对作用占主导作用, 随着硫酸浓度的增大, 溶液中硫酸活度逐渐降低, 虽然可增大方解石、白云石溶解度的盐效应作用、离子对作用依然存在, 但其作用已不如溶液中硫酸产生的同离子效应。另一方面, 不同酸度降水条件下的室内土柱淋溶模拟实验结果显示, 在  $\text{pH}=3.5\sim 6.8$  的范围内, 降水酸度的增强可以抑制岩溶作用与土壤有机碳的溶解, 并降低岩溶碳汇效应<sup>[76]</sup>。

硫酸型酸雨中  $\text{H}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度较低(一般小于  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 酸雨沉降经过岩溶区石灰土壤层, 其  $\text{H}^+$  可能部分或全部与土壤中交换性盐基离子进行交换。因此, 硫酸型酸雨可能更多的将  $\text{SO}_4^{2-}$  和土壤中的盐基离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 带到下部岩溶含水层, 这种含有  $\text{SO}_4^{2-}$  和盐基离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 的地下水是否会因盐效应和离子对的作用增强碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀, 还是会因同离子效应抑制碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀, 而对岩溶碳汇效应又会产生怎样的影响(减汇还是增汇)? 前期的模拟计算和土柱淋溶实验只是在不同的假设条件下进行了初步探讨, 未展开专门研究, 对硫酸型酸雨参与碳酸盐岩的溶蚀过程和机理并不清楚, 还有待进一步深入研究。

#### 4 展 望

我国是一个岩溶大国, 碳酸盐岩分布面积为  $346.3 \text{ 万 km}^2$ , 岩溶地质碳汇潜力显著, 能够为国家二氧化碳增汇减排和缓解温室气体效应作出重要贡献<sup>[77]</sup>。近年来化石燃料使用等导致的酸雨现象日趋严重, 酸雨广泛参与了碳酸盐岩的风化, 计算岩溶碳汇效应如果不考虑  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等外源酸的影响, 是否会造成岩溶碳汇效应被高估? 这是国际上较为关注的科学问题<sup>[78]</sup>, 也是对我国岩溶碳汇效应由于没有考虑硫酸等外源酸作用而提出质疑的关键所在<sup>[79]</sup>。

从前述可知, 硫酸型酸雨参与碳酸盐岩风化的减汇效应不仅可能被高估, 硫酸型酸雨还可能增强碳酸对碳酸盐岩的溶蚀, 具有增加岩溶碳汇效应的作用。但以往并没有开展这方面的研究。其原因一方面是岩溶区石灰土具有较高的  $\text{pH}$  值及盐基饱和度, 对大气酸沉降具有较高的缓冲容量及阈值, 大气酸沉降的  $\text{H}^+$  可能全部与土壤中盐基离子进行交换, 大气酸沉降中的  $\text{H}^+$  可能并没有参与碳酸盐岩的溶蚀。另一

方面与前期相关研究未考虑硫酸型酸雨中  $\text{SO}_4^{2-}$  产生盐效应和离子对的作用可以有效增加碳酸盐岩的溶解度有关。因此未来需要研究的重点还包括以下两个方面:

##### (1) 石灰土对大气酸沉降的响应过程和机制

采取不同典型岩溶流域岩石层以上原状土壤, 设置不同酸度( $\text{pH}$ )降雨条件下土柱动态淋溶实验, 测定不同深度土壤淋出液的离子组分和  $\text{pH}$ , 计算不同酸度酸雨的  $\text{H}^+$  与土壤中盐基离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等)的交换量, 以明确淋出液的  $\text{pH}$  和化学组分与降雨酸度、土壤盐基离子含量及土壤深度的关系及变化规律, 求解造成不同典型岩溶流域碳酸盐矿物溶解的酸雨  $\text{pH}$  临界值和土壤盐基离子含量的临界值, 阐明不同典型岩溶流域石灰土对大气酸沉降的缓冲容量及主要影响因子, 揭示石灰土对不同酸度酸雨的响应特征及机制。

##### (2) 硫酸型酸雨流经石灰土壤层后对 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 溶蚀碳酸盐岩的影响

收集不同酸度( $\text{pH}$ )条件下土柱淋溶实验的淋出液与碳酸盐岩混合, 保持衡定的  $\text{CO}_2$  分压(等于土壤  $\text{CO}_2$  分压)条件下, 在封闭的容器中开展连续静态浸泡试验, 定期观测溶液中水化学组分、 $\text{pH}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的碳同位素值, 直到  $\text{pH}$  值不发生变化为止; 计算在不同酸度( $\text{pH}$ )土柱淋出液的参与下, 碳酸盐岩在  $\text{H}_2\text{CO}_3$ (恒定  $\text{CO}_2$  分压)溶液中的溶解量, 计算溶解度。并与以蒸馏水替代土柱淋出液的浸泡实验进行对比, 明确不同组分淋出液是增加碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀还是会抑制碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀。借助当前成熟的水文地球化学模拟软件—PHREEQC, 考虑溶解平衡、碳酸平衡、离子活度、盐效应、同离子效应、离子对等因素, 对实验结果进行分析和模拟计算, 探讨不同组分淋出液对  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀碳酸盐岩的影响。阐明酸雨流经石灰土壤层后是否会因盐效应和离子对的作用增强碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀产生增汇效应, 还是会因同离子效应抑制碳酸盐岩的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀产生减汇效应, 揭示酸雨在石灰土—碳酸盐岩系统中参与碳酸盐岩溶蚀过程及机理。

#### 参考文献

- [1] Amiotté-Suchet P, Probst J L, Ludwig W. Worldwide distribution of continental rock lithology: implications for the atmospheric/soil  $\text{CO}_2$  uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(2):1038.
- [2] Jacobson A D, Blum J D, Chamberlain C P, et al. Climatic and

- tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 29-46.
- [3] Amiotte-Suchet P, Probst J L. A global model for present-day atmospheric/soil CO<sub>2</sub> consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO<sub>2</sub>) [J]. *Tellus*, 1995, 47:273-280.
- [4] 罗维均, 王世杰, 刘秀明. 喀斯特洞穴系统碳循环的烟囱效应研究现状及展望[J]. *地球科学进展*, 2014, 29(12):1333-1340.
- [5] Ciais P, Sabine C, Bala G, et al. Carbon and other biogeochemical cycles[M]//Stocker T F, Qin D, Plattner G K, et al, eds. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2013: 465-570.
- [6] 蒲俊兵, 蒋忠诚, 袁道先, 等. 岩石风化碳汇研究进展: 基于 IPCC 第五次气候变化评估报告的分析[J]. *地球科学进展*, 2015, 30(10):1081-1090.
- [7] 覃小群, 蒋忠诚, 张连凯, 等. 珠江流域碳酸盐岩与硅酸盐岩风化对大气 CO<sub>2</sub> 汇的效应[J]. *地质通报*, 2015, 34(9):1749-1757.
- [8] 蒋忠诚, 袁道先, 曹建华, 等. 中国岩溶碳汇潜力研究[J]. *地球学报*, 2012, 33(2): 129-134.
- [9] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J]. *科学通报*, 2012, 57(Z1):95-102.
- [10] 刘再华, Dreybrodt W, 刘涓. 大气 CO<sub>2</sub> 汇: 硅酸盐风化还是碳酸盐风化的贡献? [J]. *第四纪研究*, 2011, 31(3):426-430.
- [11] Liu Z, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solutions in turbulent flow: the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> → H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61:2879-2889.
- [12] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms[J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 99:162-172.
- [13] Pan Y, Birdsey R A, Fang J, et al. A large and persistent carbon sink in the world's forests[J]. *Science*, 2011, 333(6045): 988-993.
- [14] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(Z1):266-281.
- [15] 吴丹, 王式功, 尚可政. 中国酸雨研究综述[J]. *干旱气象*, 2006, 24(2):70-77.
- [16] 汤洁, 徐晓斌, 巴金, 等. 1992~2006年中国降水酸度的变化趋势[J]. *科学通报*, 2010, 55(8):705-712.
- [17] 冯砚青. 中国酸雨状况和自然成因综述及防治对策探究[J]. *云南地理环境研究*, 2004, 16(1):25-28.
- [18] 徐晓华, 徐光来. 基于GIS的中国酸雨控制区酸雨空间分布特征研究[J]. *石家庄学院学报*, 2014, 16(3):77-83.
- [19] 李大通, 罗雁. 中国碳酸盐岩分布面积测量[J]. *中国岩溶*, 1983, 2(2):61-64.
- [20] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 1-21.
- [21] Li S L, Calmels D, Han G L, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>: examples from Southwest China[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 2008, 270:180-199.
- [22] Li X D, Liu C Q, Harue M, et al. The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on karst groundwater quality: A case study of the Shuicheng Basin, SW China[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25:1924-1936.
- [23] Li X D, Liu C Q, Liu X L, et al. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 42:370-380.
- [24] Berner E K, Berner R A. *The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment* [M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1987:397.
- [25] 刘从强, 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.
- [26] 李军, 刘从强, 李龙波, 等. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响[J]. *地球化学*, 2010, 39(4):305-313.
- [27] Huang Qibo, Qin Xiaoqun, Liu Pengyu, et al. Impact of sulfuric and nitric acids on carbonate dissolution, and the associated deficit of CO<sub>2</sub> uptake in the upper-middle reaches of the Wujiang River, China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, 203:18-27.
- [28] Matschullat J, Andreae H, Lessmann D, et al. Catchment acidification-from the top down [J]. *Environmental Pollution*, 1992, 77(2-3):143-150.
- [29] 陈静生, 夏星辉, 蔡绪怡. 川贵地区长江干支流河水主要离子含量变化趋势及分析[J]. *中国环境科学*, 1998, 18(2):131-135.
- [30] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. *中国岩溶*, 2008, 27(1):24-31.
- [31] 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, 30(4): 3-10.
- [32] Yuan D X. Progress in the study on karst processes and carbon cycle [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, 5.
- [33] 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪: 以重庆南山老龙洞地下河系统为例[J]. *第四纪研究*, 2014, 34(5):1044-1053.
- [34] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204:1-21.
- [35] Lang Y C, Liu C Q, Li S L, et al. Tracing natural and anthropogenic sources of dissolved sulfate in a karst region by using major ion chemistry and stable sulfur isotopes[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: S202-S205.
- [36] Liu Z, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO<sub>2</sub> sink: Silicate

- weathering or carbonate weathering? [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(Suppl.): S292-S294.
- [37] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 酸雨对桂林枯水期岩溶地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  及碳汇效应的影响[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2015, 40(7): 1237-1247.
- [38] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的影响[J]. *环境科学*, 2015, 36(9): 3220-3229.
- [39] Amiotte-Suchet P, Probst A, Probst J L. Influence of acid rain on  $\text{CO}_2$  consumption by rock weathering: local and global scales[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 85: 1563-1568.
- [40] Anderson S P, Drever J I, Frost C D, et al. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(7): 1173-1189.
- [41] Shin W J, Ryu J S, Park Y, et al. Chemical weathering and associated  $\text{CO}_2$  consumption in six major river basins, South Korea[J]. *Geomorphology*, 2011, 129(3-4): 334-341.
- [42] Falkowski P, Scholes R J, Boyle E, et al. The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system [J]. *Science*, 2000, 290(5490): 291-296.
- [43] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric  $\text{CO}_2$  fluxes: evidence from major ions,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  in rivers of the Canadian Cordillera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(23): 5441-5458.
- [44] Millot R, Gaillardet J é, Dupré B, et al. Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(7): 1305-1329.
- [45] Lerman A, Wu L.  $\text{CO}_2$  and sulfuric acid controls of weathering and river water composition. *J Geochem Explor*, 2006, 88: 427-430.
- [46] Lerman A, Wu L L, Mackenzie F T.  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance[J]. *Mar Chem*, 2007, 106: 326-350.
- [47] 张连凯, 覃小群, 刘朋雨, 等. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气  $\text{CO}_2$  消耗[J]. *地质学报*, 2016, 90(8): 1933-1943.
- [48] Huiguo Sun, Jingtai Han, Dong Li, et al. Chemical weathering inferred from riverine water chemistry in the lower Xijiang basin, South China. *Science of the Total Environment*, 2010 (408): 4749-4760.
- [49] Wenjing Liu, Chao Shi, Zhifang Xu, et al. Water geochemistry of the Qiantangjiang River, East China: Chemical weathering and  $\text{CO}_2$  consumption in a basin affected by severe acid deposition[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016(127): 246-256.
- [50] Jiang Y J. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system: Evidence from major elements and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  in Nandong, Southwest China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 152(1-4): 1-11.
- [51] 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.
- [52] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 人为活动对乌江中上游段岩溶地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  及碳汇效应的影响[J]. *第四纪研究*, 2016, 36(6): 1358-1369.
- [53] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 非岩溶水和硫酸参与溶蚀对湘南地区地下河流域岩溶碳汇通量的影响[J]. *地球科学进展*, 2017, 32(3): 307-318.
- [54] 孙平安, 李秀存, 于爽, 等. 酸雨溶蚀碳酸盐岩的源汇效应分析: 以广西典型岩溶区为例[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(1): 101-108.
- [55] 卢耀如, 张凤娥. 硫酸盐岩岩溶及硫酸盐岩与碳酸盐岩复合岩溶发育机理与工程效应研究[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 135-142.
- [56] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. *中国岩溶*, 2008, 27(1): 24-31.
- [57] 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 等. 石膏对白云石溶解影响的实验模拟研究[J]. *沉积学报*, 1996, 14(1): 103-109.
- [58] 卢耀如, 张凤娥, 阎葆瑞, 等. 硫酸盐岩岩溶发育机理与有关地质环境效应[J]. *地球学报*, 2002, 23(1): 1-6.
- [59] 闫志为, 张俊峰, 黄苏锦, 等. 江西东乡铜矿层间溶蚀残积堆积物的特征及成因[J]. *中国岩溶*, 2007, 26(2): 126-131.
- [60] 潘根兴. 土壤酸化过程的土壤化学分析[J]. *生态学杂志*, 1990, 9(6): 48-52.
- [61] 卢玫桂, 曹建华, 何寻阳. 桂林毛村石灰土和红壤元素地球化学特征研究[J]. *广西科学*, 2006, 13(1): 58-64.
- [62] 王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸雨敏感性的研究[J]. *土壤学报*, 1994(4): 348-355.
- [63] Mcfee W W, Kelly J M, Beck R H. Acid precipitation effects on soil pH and base saturation of exchange sites[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1997, 77: 143.
- [64] 岑慧贤, 王树功, 仇荣亮, 等. 模拟酸雨对土壤盐基离子的淋溶释放影响[J]. *环境污染与防治*, 2001, 23(1): 13-15, 26.
- [65] 杨忠芳, 余涛, 唐金荣. 湖南洞庭湖地区土壤酸化特征及机理研究[J]. *地学前缘*, 2006, 13(1): 105-111.
- [66] 张利田, 陈永勤. 西江干流近 20 年来水质变化趋势研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2002, 41(4): 97-100.
- [67] Gert Knutsson. Groundwater Quality Management (Proceedings of the GQM 93 Conference held at Tallinn, September, 1993)[J]. *IAHS Publ.*, 1994(220): 107-117.
- [68] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水质地球化学[J]. *地学前缘*, 2006, 13(1): 74-85.
- [69] 夏星辉, 陈静生, 蔡绪怡. 应用 MAGIC 模型分析长江支流沱江主要离子含量的变化趋势[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(3): 246-251.
- [70] 陈静生. 环境酸化与陆地水水质演化: 一个有意义的新研究领域[J]. *环境科学学报*, 1997, 17(1): 1.
- [71] 谢思琴, 周德智, 顾宗谦, 等. 模拟酸雨下土壤中铜、镉行为及急性毒性效应[J]. *环境科学*, 1991, 12(2): 24-28.
- [72] 高连存, 何桂华, 冯素萍, 等. 模拟酸雨条件下降尘中 Cu、Pb、Zn、Cr 各形态的溶出和转化研究[J]. *环境化学*, 1994, 13(5): 448-451, 95.
- [73] 黄芬, 肖琼, 尹伟璐, 等. 岩溶系统中土壤氮肥施用对岩溶碳汇的影响[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(4): 405-411.
- [74] 闫志为, 张志卫, 王佳佳. 硫酸水对方解石和白云石矿物的溶

- 蚀作用[J]. 水资源保护, 2009, 25(2):79-82.
- [75] 闫志为, 张志卫. 氯化物对方解石和白云石矿物溶解度的影响[J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(1):113-118.
- [76] 李春龙, 赵家梅, 龙偲, 等. 模拟酸雨条件下石灰土—碳酸盐岩体系的碳汇效应[J]. 中国岩溶, 2014, 33(1):51-56.
- [77] 袁道先. 岩溶作用对环境变化的敏感性及其记录[J]. 科学通报, 1995(13):1210-1213.
- [78] Martin J B. Carbonate minerals in the global carbon cycle [J]. *Chemical Geology*, 2016, 449:58-72.
- [79] Torres M A, West A J, Li G. Sulphide oxidation and carbonate dissolution as a source of CO<sub>2</sub> over geological timescales [J]. *Nature*, 2014, 507(7492):346-349.

## Research progress of sulfuric acid rain participating in the dissolution of carbonate rocks

HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, CHENG Ruirui, LI Tengfang, LIU Pengyu

(*Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China*)

**Abstract** Carbonate rocks dissolved by carbonic acid plays an important role in contributing to the atmospheric and pedospheric CO<sub>2</sub> uptake, which accounts for 94% of the globe carbon sinks of rock weathering. Nowadays, the sulfuric acid rain in karst area of southwest China is serious, and acid rain is widely involved in the dissolution of carbonate rocks. On one hand, the weathering of carbonate rocks with sulfuric acid participation is a net release process of atmospheric CO<sub>2</sub>, which has a great effect on reducing the sink; on the other hand, the soil formed by the weathering of carbonate rocks and the karst groundwater have higher pH and salt base saturation, which would have a great buffer effect on H<sup>+</sup>. Thus, atmospheric acid deposition in carbonate rock area will not cause the decrease of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and pH of groundwater. On the contrary, the salt load produced by relatively high concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and the ion pairs formed by SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> with various cations will increase the solubility of calcite and dolomite, which could enhance the carbonate dissolution by H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and produce more CO<sub>2</sub> uptake in karst processes. Therefore, the deficit of CO<sub>2</sub> uptake involved in carbonate weathering by sulfuric acid rain may be overvalued, the acid rain can also enhance the dissolution of carbonate rocks, and increase the CO<sub>2</sub> consumption by carbonate weathering. We Should combine with the soil buffer capacity and the threshold value to the atmospheric acid deposition and exchange capacity of the soil base ion with the H<sup>+</sup> from atmospheric acid deposition, and consider the salt effect, ion pairs and common ion, to objectively evaluate the effect of sulfuric acid rain, after flowing through the limestone soil layer, on the absorption of atmospheric/soil CO<sub>2</sub> by carbonate rocks dissolution.

**Key words** sulfuric acid rain, karst carbon sink, acid buffer capacity, salt effect, common ion effect

(编辑 张玲)