

文章编号: 1000-0550(2013)06-1014-08

岩溶溪流的脱气作用及碳酸钙沉积

——以重庆市南川区柏树湾泉溪流为例

周小萍^{1 2} 蓝家程¹ 张笑微¹ 徐尚全¹

(1. 西南大学地理科学学院 重庆 400715; 2. 重庆育才成功学校 重庆 400050)

摘要 以一定间距监测水体中 pH、电导率、溶解氧等水化学参数及 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 等阴阳离子浓度, 揭示了重庆市南川区柏树湾泉及其下游溪水的水化学的空间特征。泉水出露地表后, CO_2 溢出导致溪流水的水化学特征沿流程发生有规律的变化, 并促使溪水达到过饱和状态而产生明显的碳酸钙沉积。研究结果表明, 脱气作用导致溪水的 HCO_3^- 浓度、 Ca^{2+} 浓度、电导率 (EC) 和 CO_2 分压沿流程逐渐递减, pH 值及常见碳酸盐矿物的饱和指数逐渐升高。泉水出露时水中 CO_2 浓度与自由大气之间的浓度梯度是影响脱气速率的主要因素, 但溪渠的水力坡度也对脱气速率也有一定影响。地下水出露至泉口处的脱气程度, 是影响溪流碳酸钙沉积的决定性因素。旱季泉水流量较小, 泉口处脱气程度较大, 并且溪水的 Ca^{2+} 浓度含量较高, 再加上溪流沿途的水体扰动加速 CO_2 溢出, 以及溪渠内的枯枝落叶和其他物质的吸附等, 皆有利于碳酸钙沉积。

关键词 岩溶溪流 脱气作用 碳酸钙沉积 重庆市南川区柏树湾泉

第一作者简介 周小萍 女 1988 年出生 硕士研究生 岩溶地下水和表层岩溶碳循环 E-mail: zxpgood@163.com

中图分类号 P642.25 文献标志码 A

0 引言

大气降水进入岩溶动力系统, 通过溶蚀碳酸盐岩, 消耗进入土壤中的大气 CO_2 , 从而成为大气 CO_2 的“汇”^[1~4]。我国是个岩溶大国, 岩溶碳汇的研究对碳减排具有重要意义。但也有学者对岩溶作用的碳汇效应提出质疑, 密歇根大学的化学家 Rane Curl 在 Science 杂志中提出, 碳酸盐岩的溶蚀不是碳汇而是一种“碳转移”过程^[5]。因为岩溶地下水出露地表后, 碳酸钙又以钙华、泉华或石笋等形式发生沉积, CO_2 又会被释放回到大气中。国外自八十年代起, 就有学者关注岩溶溪流的脱气作用^[6,7]。我国是个岩溶大国, 但岩溶作用的碳汇效应一再受到国际学者的质疑, 而国内对表层岩溶溪流脱气作用的研究非常有限, 因此, 在研究岩溶区碳汇效应的同时, 也应该关注岩溶地下水出露地表后的脱气效应。

大量研究表明, 泉点从碳酸盐岩层中出露后, 脱气作用导致 $p(\text{CO}_2)$ 沿溪流流程递减而 CaCO_3 矿物的饱和指数递增^[8~15]。 CaCO_3 的溶解度达到过饱和时, 由于水动力作用的抑制, 并不会立即出现碳酸钙沉

积, 通常当水中 CaCO_3 浓度达到饱和浓度的 5 到 10 倍才会出现方解石沉积^[16,17]。地表钙华是喀斯特地区普遍存在的一种沉积体, 传统的观点认为主要是受物理及水化学作用所致^[17~19], 近年来生物作用对钙华沉积作用也成为研究热点^[20,21]。

位于重庆市南川区的表层岩溶泉——柏树湾泉, 出露地表后形成长约 300 m 的地表溪流, 提供了一个探究岩溶地下水出露地表的脱气作用及观察岩溶溪流碳酸钙沉积的理想地点。本文利用溪流的水化学数据及沿途观察的碳酸钙沉积状况, 揭示了溪流水化学特征沿流程的变化特征及影响溪流碳酸钙沉积的因素, 并探究其对于岩溶碳汇稳定性的重要意义。

1 研究区概况

柏树湾泉位于重庆市南川区北部的东胜公社大铺子 (图 1), 地理坐标为 $29^{\circ}10'09''\text{N}$, $107^{\circ}10'14''\text{E}$, 海拔约 736 m。流域面积约为 0.036 km^2 。该流域出露地层为早三叠纪嘉陵江组白云质灰岩 (T_{1j}), 倾角为 29° 。地处亚热带湿润季风气候区, 常年平均气温 16.5°C , 多年平均降雨量 1160 mm 。气候较利于岩

收稿日期: 2012-07-03; 收修改稿日期: 2012-10-16

溶作用进行, 大气降雨通过土壤、裂隙、透水层进入岩溶动力系统, 溶蚀碳酸盐岩后而出露地表, 泉水温度变化幅度较小, 介于 14 ~ 18℃ 之间。研究区土壤类型为黄色石灰土, 地形以山地为主, 植被覆盖条件很好, 主要为马尾松成林。地表的持水能力较强, 柏树湾泉为常年不干的常流泉。

柏树湾泉出露地表形成地表溪流, 溪流自泉口流出约 260 m 后, 进入当地居民修建的蓄水池中作为直接饮用水。取样点以 20 ~ 60 m 的间距分布在泉口至蓄水池之间, 取样点 s1 ~ s11 距泉口的距离分别约为 18 m、44 m、60 m、85 m、109 m、130 m、161 m、205 m、234 m、260 m。溪水流向为 NE-S。取样点 s1 和 s11 之间的相对海拔约为 30 m (图 2)。s1 ~ s4 取样点溪水流经裸露基岩面, 并未有明显钙质沉积; s5 ~ s11 溪水下覆约 0.5 ~ 2 cm 厚的钙华, 钙华下覆为基岩。对柏树湾泉及柏枝溪进行一个水文年以上的监测发现, 虽然多数月份溪水中的方解石饱和指数 (SI_c) 大于 0, 但仅在 2012 年 1、2、3 月能观察到溪流沿途有明显的碳酸钙沉积。

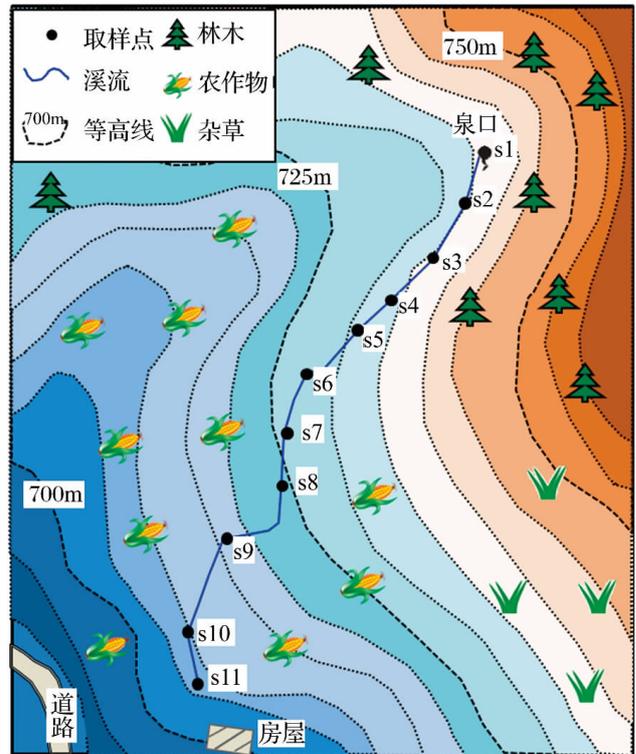


图2 取样点示意图

Fig.2 Sketch map of sampling sites

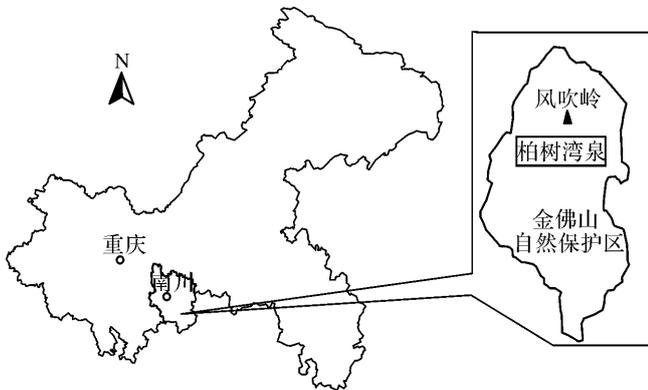


图1 研究区位置图

Fig.1 Location map of the study area

2 研究方法和内容

采用野外现场滴定和取样室内分析测试相结合的方法。每月沿溪流沿程 11 个取样点采集水样, 阳离子待测水样用经硝酸浸泡和超纯水洗净烘干的 60 mL 聚乙烯瓶子采集, 并现场滴加 3 ~ 5 滴 1:1 分析纯硝酸, 使样品的 pH < 2, 以防止阳离子被吸附于瓶壁; 阴离子待测水样用洁净的 380 mL 的塑料瓶采集, 样品采集过程中尽量避免瓶内出现气泡, 以防止空气对样品水化学的影响。样品带回实验室后立即放入冰箱, 以备化学分析。阳离子样品用美国 Perkin-Elmer

公司产 Optima-2100DV 电感耦合等离子反射光谱仪 ICP-OES 测定, 其检出限优于 0.001 mg/L, 相对偏差小于 2%, 阴离子样品瑞士 Metrohm 公司生产的 761 Compact IC 离子色谱仪测定, 其精度为 0.001 mg/L。以上实验分别西南大学地理科学学院水环境分析实验室和地球化学与同位素实验室完成。

利用德国 WTW 公司生产的 Multi350i 便携式多参数水质分析仪野外现场测定泉水的电导率 (EC)、水温、pH 值, 其测量精度分别为 1 μS/cm、0.01℃、和 0.01 pH 单位, 仪器使用前, pH 探头放在 pH = 4.0 和 pH = 7.0 的两种标准缓冲溶液中进行校正, 电导率 (EC) 用 1 412 μS/cm 的标准液进行校正。利用美国 Hach 公司生产的 Hd30d 溶解氧分析仪测定水体中溶解氧的含量, 精度 0.01 mg/L。分别使用德国 Merck 公司生产的碱度计和硬度计现场测定水中的 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 浓度, 精度分别为 0.1 mmol/L 和 2 mg/L。

将现场测定的各水化学参数和实验分析得到的常规阴阳离子浓度输入地球化学模拟软件 PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999), 可计算得到水样的 p(CO₂) 值和常见的碳酸盐矿物 (方解石, 文石和白云石) 的饱和指数。

3 结果与讨论

3.1 溪流水化学的空间变化特征

从2011年6月至2012年6月,对柏树湾泉及其下游溪水进行了一年的野外监测。柏树湾泉水的水温介于14.4~16.9℃之间,平均值为16.1℃,夏季水温较为恒定,维持在16.7℃左右,而冬季水温波动幅度较大,上下波动最大达1.8℃。在泉口处装置了标准直角三角堰,堰口水位如图3所示,夏季伏旱期(2011年7、8、9月)及冬季干旱期(2012年2、3、4月)泉口水位低于3 cm;在降雨丰沛的2012年5、6月,水位达10 cm以上;其他月份堰口水位介于3.3~7.5 cm之间。测得堰上水头后,根据公式 $Q = 1.4 \times h^{(5/2)}$ 可计算泉水流量。堰上水头的平均值为4.5 cm,计算得出柏树湾泉的月平均流量约为2.19 L/s。

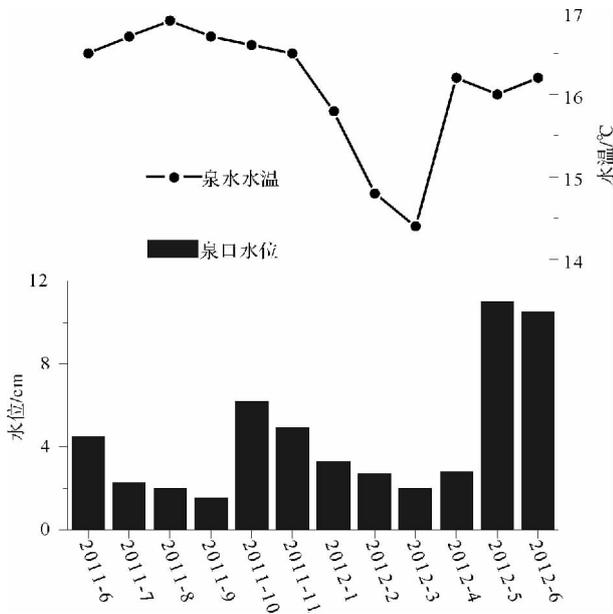
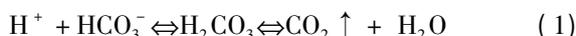


图3 柏树湾泉水温和水位的月变化特征

Fig. 3 Monthly variation of water temperature and level

岩溶溪流的水化学变化特征受多重因素影响,如溪水流量、流速、温度、 CO_2 溢出、碳酸钙沉积(或溶解)、生物作用等^[9,10,12,20]。泉水出露地表后, CO_2 从水中溢出扩散到空气中,使化学反应(1)趋于向正反应方向进行,导致水中的 HCO_3^- 浓度降低。



大量野外监测数据表明, HCO_3^- 浓度沿溪流流程存在明显的递减趋势(图4)。s1取样点(泉口)的 HCO_3^- 浓度平均值为5.5 mmol/L,冬季各月份浓度较高,11月达到最大值6.1 mmol/L,但其他月份 HCO_3^-

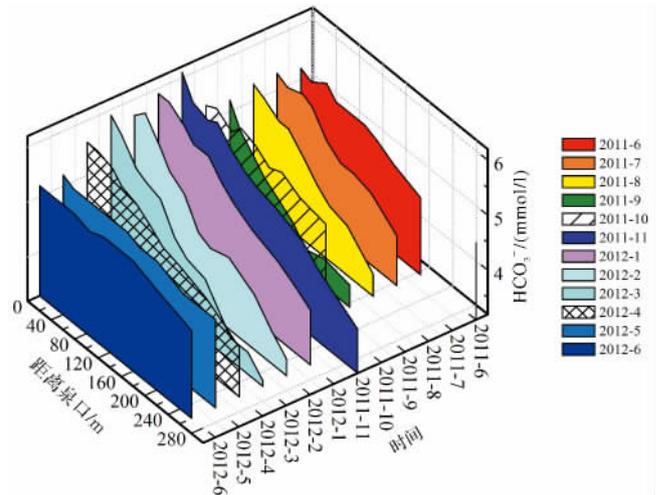


图4 溪水 HCO_3^- 浓度的时空变化特征(单位: mmol/L)

Fig. 4 Temporal and spatial variation HCO_3^- (unit: mmol/L)

浓度波动很小,维持在5.2~5.3 mmol/L。各取样点的 HCO_3^- 浓度变化幅度较大,介于3.5~6.1 mmol/L之间。通过对比分析可知, HCO_3^- 沿溪流流程的递减速率取决于泉水流量和泉口 HCO_3^- 浓度。在流量较小的月份,s1至s11取样点的 HCO_3^- 浓度变化幅度较大,2012年2月和3月的变化幅度最大,分别达2.2 mmol/L、2.6 mmol/L;尽管2011年7~9月流量也较小,但由于泉口的 HCO_3^- 浓度较低,变化幅度仍小于冬季各月份。在流量较大的2012年5、6月份,s1~s11取样点的 HCO_3^- 变化幅度仅为0.4 mmol/L。

脱气作用导致上述化学反应(1)向正反应方向进行,不仅使 HCO_3^- 浓度沿溪流流程递减,也导致水中的 H^+ 减少,从而使pH值沿流程逐渐升高(图5),由于碳酸钙在常温下的溶解度随着pH值的增大而减小,因此溪水的方解石饱和指数也沿流程逐渐升高(图5)。当达到一定的饱和程度,就会发生碳酸钙沉积:



化学反应(1)和(2)由于 CO_2 的溢出都会向正反应方向进行,直到溪水再次达到平衡,并且这两个过程使得溪水中 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度减小,故溪水的电导率(EC)沿流程明显递减(图5)。

从图5可知,脱气作用导致溪流水化学特征沿流程呈现规律的变化,并且由于水温和流量等其他因素的影响,不同月份溪流水化学呈现不同的变化特征。图中红色图标代表的流量较小的月份,泉口处的 $p(\text{CO}_2)$ 值较小,这是由于流量较小,泉水流速较慢,到

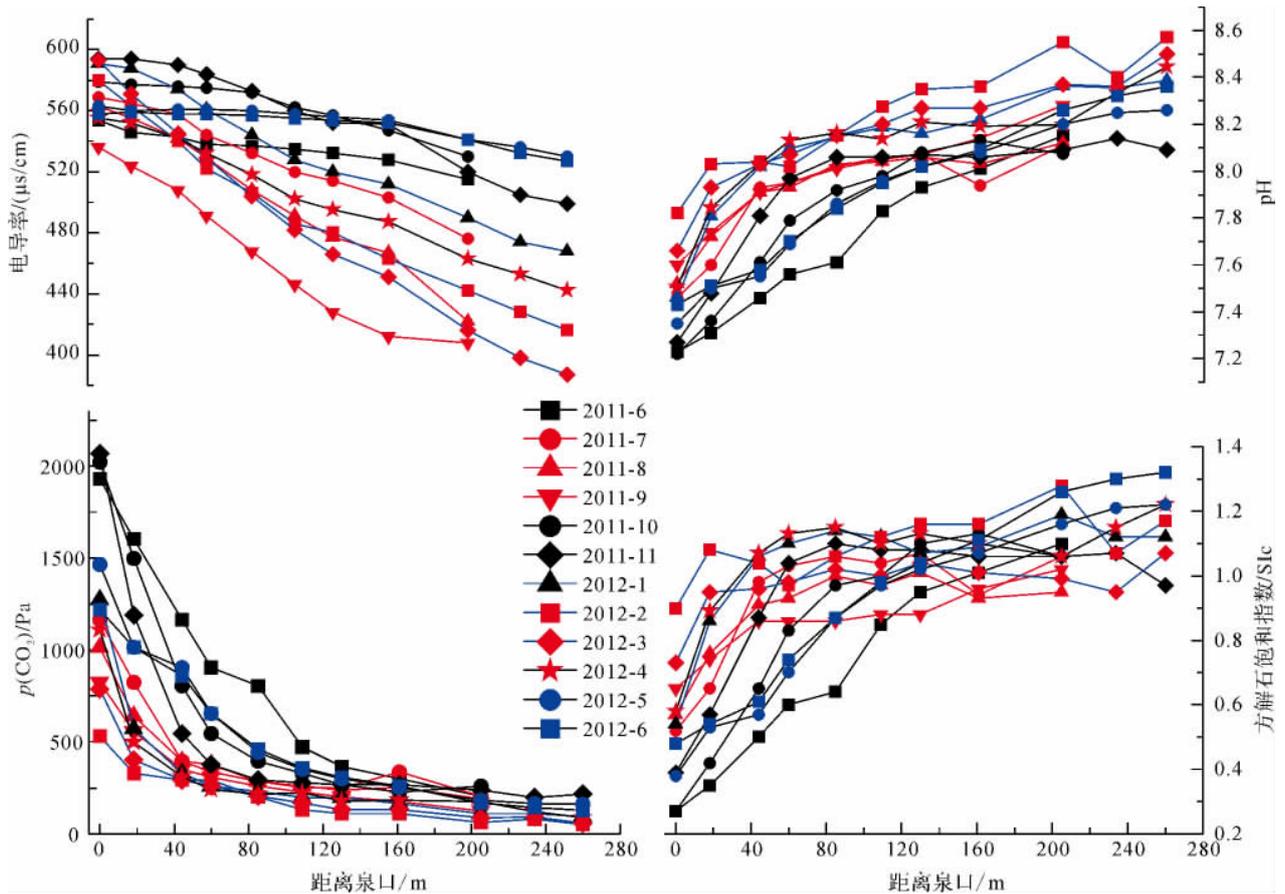


图 5 溪流水化学沿流程的变化特征

(图中实线颜色: 红色实线代表水温最高的月份, 包括 2011 年 7、8、9 月; 蓝色实线代表水温最低的月份, 包括 2012 年 1、2、3 月; 黑色实线代表其他月份。图中图标颜色: 红色实心图标代表泉水水位低于 3cm 的月份, 包括 2011 年 7、8、9 月和 2012 年 2、3、4 月; 蓝色实心图标代表泉水水位高于 10cm 的月份, 即 2012 年 5、6 月; 黑色实心图标表示其他月份。)

Fig. 5 Variation of the stream chemistry along the flow path

达泉口时, 脱气过程已经达到一定程度, 因此, 溪水的 pH 值和方解石饱和指数都达到了较高值。沿溪流流程, 由于流速较小, 以及水流的扰动, 脱气作用进行充分, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 离子浓度迅速减小, 因此测得的电导率值明显比其他月份低。而流量最大的 2012 年 5、6 月, 电导率沿流程的递减幅度最小。另外, 红色和蓝色实线分别代表的温度较高和较低月份, 也呈现出与正常月份不同变化规律, 表现为电导率较低且变化幅度较大, pH 和 SIc 值较大, $p(CO_2)$ 值较小, 这可能是流量和温度双重影响的结果。而温度和流量适中的月份, 电导率变化也适中, 但泉口的 $p(CO_2)$ 值最大, pH 和 SIc 值最小。表明地下水出露流至泉口时, 其脱气程度最低, 而沿溪流发生充分脱气作用。

3.2 影响岩溶溪流脱气作用的因素探讨

利用现场测定各取样点的水温, 可计算出各温度下的亨利常数 K, 再根据亨利定律:

$$C = p \times K$$

(其中 C 为水中游离 CO_2 浓度, 单位为 mmol/L; p 为水中 CO_2 分压, 单位为 atm; K 为亨利常数。) 计算出各取样点溪水中的游离 CO_2 浓度, 并将 s1 与 s11 取样点的游离 CO_2 浓度相减, 再乘以泉水流量, 即可得到溪流的脱气通量, 溪流的总脱气通量几乎取决于泉水流量。s1 ~ s11 取样点游离 CO_2 的浓度差代表脱气速率的大小, 还受到其他因素的影响。

通过对比分析各月份 s1 ~ s11 取样点游离 CO_2 的浓度差与泉口 (s1) 的 CO_2 分压曲线 (图 6) 发现其具有非常好的正相关关系。溪流最上游段泉水的 CO_2 分压值越大, 水中游离 CO_2 与自由大气之间的浓度梯度越大, 则脱气速率也越大, 表现为 s1 ~ s11 取样点之间较大的游离 CO_2 的浓度差。相反, 当泉口 CO_2 分压值较小时, 则脱气速率也较小。虽然溪水温度对脱气作用过程也存在一定的影响, 如通过影响化

学平衡的移动和蒸发强度从而影响脱气速率。但从图中可以看出,水温并非影响脱气速率的主因,而是泉水出露时与自由大气的浓度梯度其决定作用。

另外,溪流水的落差达30 m左右,平均有10‰的水力坡度,沿途也有的溪流的急流现象。如s8至s9取样点相距44 m,但落差达9.8 m(图7)。这些现象的存在,对脱气作用的速率也有一定影响。溪流的脱气作用导致溪水中的HCO₃⁻离子浓度沿流程逐渐递减,不同条件下HCO₃⁻浓度递减的快慢揭示脱气速率的差异。图7中,各取样点的HCO₃⁻浓度为各监测月份的平均值。s8~s9与s6~s8渠段相比,尽管溪流长度较短,但由于水力坡度较大,相对应的HCO₃⁻浓度降低幅度却更大,表示其脱气速率也较大。s6~s8渠段长约52 m,溪流落差约3.8 m,HCO₃⁻浓度平均减低0.19 mmol/L;而s8~s9渠段长仅约44 m,但水流落差约9.8 m,HCO₃⁻浓度降幅却达0.27 mmol/L。可见溪流的水力坡度对脱气作用也有一定影响。但溪流上游s1~s4溪流段,尽管水力坡度较小,HCO₃⁻浓度却迅速减低,降幅达0.31 mmol/L,可见溪流刚出露时,水中CO₂与自由大气的浓度梯度是影响脱气速率的主要因素,而在溪流下游,溪渠的水力坡度,以及溪渠内其他来源的扰动则对脱气速率影响较为显著。

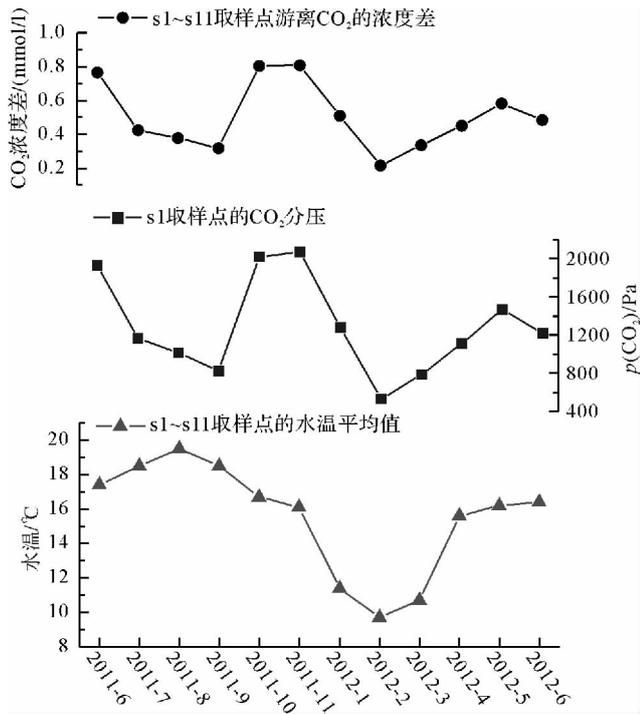


图6 CO₂浓度梯度和溪流水温对脱气速率的影响
Fig. 6 Influence of CO₂ concentration gradient on degassing rate

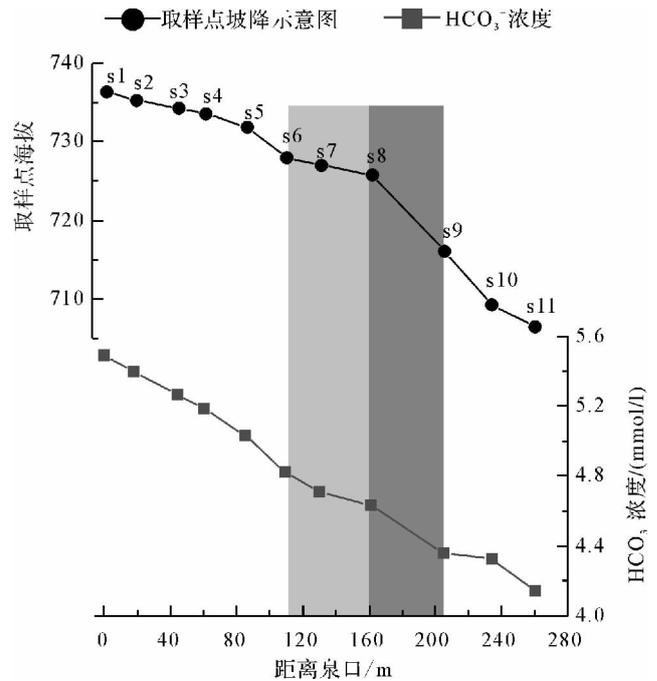


图7 溪渠坡降对脱气速率的影响
Fig. 7 Influence of channel slope on degassing rate

3.3 影响岩溶溪流碳酸钙沉积的因素探讨

为何仅在1~3月份才观察到了明显的碳酸钙沉积?为探究这个问题,对比分析了有无明显碳酸钙沉积时段各矿物饱和指数和CO₂分压沿流程的变化(图8)。这两个时段各矿物都处于过饱和状态,尤其是在距泉口60m以下的溪流段,各矿物饱和指数都趋于一致,两个时段CO₂分压的变化趋势也非常一致,差别在于出露泉水的CO₂分压。有明显沉积的月份,泉口处CO₂分压值较低,表明地下水出露至s1取样点,泉水就已经发生了一定的脱气作用,因此到达泉口时,水中的CO₂分压已经达到较低水平,而pH值也已经升高至7.82。Pentecost A.研究了意大利六条伴随碳酸钙溪流的CO₂脱气通量,也发现沉积最为明显的溪流,水中的CO₂分压却最低,也是由于泉水在通过人工管道时发生了一定的脱气作用^[10]。可见溪流的脱气程度对碳酸钙沉积有决定性影响。地下水出露后的脱气作用过程导致泉水中的碳酸钙矿物饱和指数达到较高值(SI_a、SI_c和SI_d的平均值为0.8),同时水中含有浓度较高的Ca²⁺,再加上流量较小,水动力抑制作用较弱,因此非常有利于溪流沿途的碳酸钙沉积。

另外,通过对比分析2011年6月至2012年6月溪流水化学特征的差异,有趣地发现沉积最为明显的

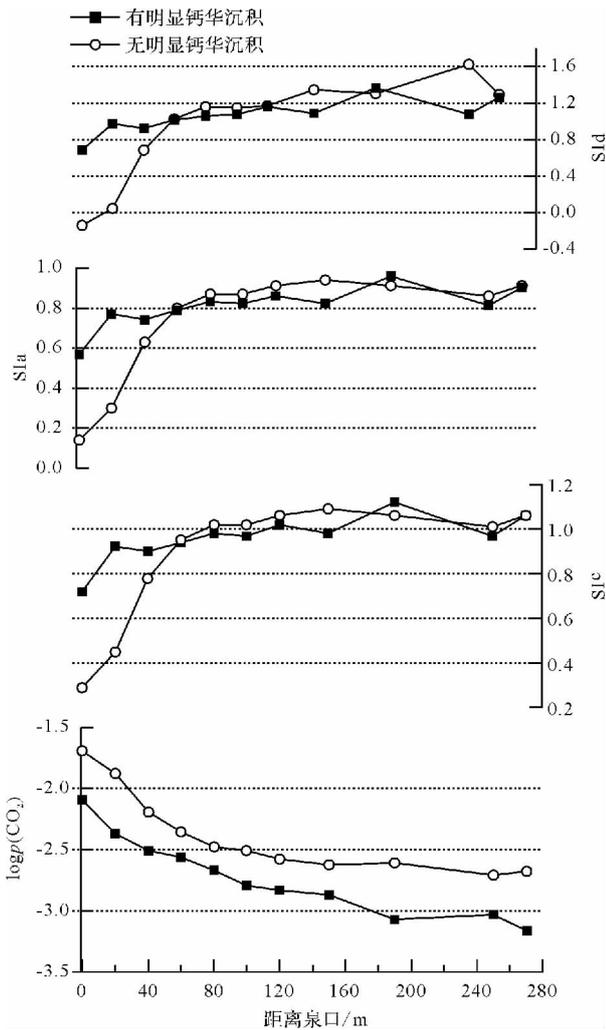


图 8 有、无明显碳酸钙沉积时段各矿物饱和指数和 CO₂分压沿流程的变化

(图中: 2011 年 10 月和 11 月的平均值代表无明显碳酸钙沉积时段; 2012 年 1 月和 2 月平均值代表有明显沉积时段)

Fig. 8 Saturation index of carbonate minerals CO₂ partial pressure vary during obvious precipitation and no precipitation

2 月份是恰恰是(或接近)各水化学参数的“峰值”。除了泉口处的 CO₂分压为全年最低值 530 Pa 外,水温也为全年最低值 14.8℃,pH 值为全年最高值 7.82, Ca²⁺浓度为最高值 134 mg/L,溶解氧为最高值 9.94 mg/L,而且溪水流量接近全年最低值,堰口水位 1.8 cm(9 月份水位最低,约为 1.5 cm)。以上因素都可能影响溪流碳酸钙的沉积。

并且通过观察溪流的碳酸钙沉积状况,发现在水力坡度较大,溪水流速较快的地方沉积更为明显(图 9a)。甚至在溪流中被杂草或泥土等隔断处,迎水方向可以看到明显的碳酸钙沉积,而背水方向却没有沉

积。可见溪流的水力坡度对碳酸钙沉积有重要的影响。水力坡度较大,溪流流速加快,有利于脱气作用的进行,再加上溪流水深较浅,溪渠内黏土物质的吸附作用也有利于碳酸钙的沉积。曾成等人研究了云南白水台水力坡度对溪流钙华沉积的影响,也得出了类似的结论,流速越快,扩散边界层越薄,碳酸钙沉积速率越大^[18]。

还观察到一个有趣的现象,碳酸钙颗粒沿着杂草的形状结晶、沉积下来(图 9b)。生物有机体可以为碳酸钙晶体成核和堆积提供一个稳定的场所,另一方面,溪渠内的枯枝落叶也会增大水体扰动,从而促进溪水的脱气作用,对溪流沿途的碳酸钙沉积有积极意义。有研究发现有的藻类和真菌可以直接利用水中的溶解无机碳合成碳酸钙^[21],而不造成碳的释放,这种原位沉降是一种真正的碳汇^[22]。



图 9 溪流中的碳酸钙沉积

- a. 溪流水力坡度对碳酸钙沉积的影响;
- b. 碳酸钙颗粒附着在枯枝落叶上结晶沉积

Fig. 9 Precipitation of calcium carbonate in the karst stream

4 结论

岩溶区由碳酸盐岩溶蚀作用形成富含 CO₂、Ca²⁺

和 HCO_3^- 的地下水,以泉点的形式出露地表并形成溪流。 CO_2 的溢出导致溪水的 HCO_3^- 浓度沿流程递减,其递减趋势主要受泉水流量的控制。脱气作用导致溪流水化学特征沿流程呈现规律的变化,表现为 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度沿流程逐渐递减,pH 值升高,电导率降低, CO_2 分压成指数式递减,常见碳酸盐矿物的饱和指数逐渐升高。但溪流水化学的空间变化规律还受到水温和流量等其他因素的影响。泉水出露时水中 CO_2 浓度与自由大气之间的浓度梯度是影响脱气速率的主要因素,但溪渠的水力坡度对脱气速率也有一定影响。同时脱气作用也趋使 CaCO_3 达到过饱和状态,地下水出露至泉口处的脱气程度,是影响溪流碳酸钙沉积的决定性因素。2012 年 1、2、3 月份,由于旱季泉水流量较小,泉口处脱气程度较大,并且溪水的 Ca^{2+} 浓度含量较高,再加上溪流沿途的水体扰动加速 CO_2 溢出,以及溪渠内的枯枝落叶和溪渠内沿途其他物质的吸附,有利于碳酸钙沉积,故观察到了明显的沉积现象。

参考文献(References)

- Jiang Z, Yuan D. CO_2 Source-sink in karst processes in karst area of China [J]. *Episodes*, 1999, 22: 33-35
- Yuan D. The carbon cycle in karst [J]. *Zeitschrift fur Geomorphologie*, 1997, 108(Suppl.): 91-102
- 袁道先. 碳循环与全球岩溶[J]. 第四纪研究, 1993, 1: 1-6 [Yuan Daoxian. Carbon cycle and global karst [J]. *Quaternary Sciences*, 1993, 1: 1-6]
- Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink [J]. *Environment Geology*, 2000, 39: 1053-1058
- Curl R. Carbon shifted but not sequestered [J]. *Science*, 2012, 335: 655
- Hoffer-French K, Herman J. Evaluation of hydrological and biological influences on CO_2 fluxes from a karst stream [J]. *Journal of Hydrology*, 1989, 108: 189-212
- Herman J, Lorah M. CO_2 outgassing and calcite precipitation in Falling Spring creek, Virginia, U. S. A. [J]. *Chemical Geology*, 1987, 62: 251-262
- Drysdale R, Taylor M, Ihlenfeld C. Factors controlling the chemical evolution of travertine-depositing rivers of Barkly karst, northern Australia [J]. *Hydrological Processes*, 2002, 16: 2941-2962
- Drysdale R. Factors controlling the hydrochemistry of Louie Creek, a travertine-depositing streams in the seasonally wet tropics of northern Australia [J]. *Marine and Freshwater Research*, 2001, 52: 793-804
- Pentecost A. Geochemistry of carbon dioxide in six travertine-depositing waters of Italy [J]. *Journal of Hydrology*, 1995, 167: 263-278
- Wicks C, Engeln J. Geochemical evolution of a karst stream in Devils Icebox Cave, Missouri, USA [J]. *Journal of Hydrology*, 1996, 198: 30-41
- Omelon C, Pollard W, Andersen D. A geochemical evaluation of perennial spring activity and associated mineral precipitates at Expedition Fjord, Axel Heiberg Island, Canadian High Arctic [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21: 1-15
- Wang H, Liu Z, Zhang J, et al. Spatial and temporal hydrochemical variations of the spring-fed travertine-depositing stream in the Huanglong Ravine, Sichuan, SW China [J]. *Acta Carsologica*, 2010, 39: 247-259
- 王海静, 刘再华, 曾成, 等. 四川黄龙沟源头黄龙泉水及其下游溪水的水化学变化研究 [J]. 地球化学, 2009, 38: 307-314 [Wang Haijing, Liu Zaihua, Zeng Cheng, et al. Hydrochemical variations of Huanglong Spring and the stream in Huanglong Ravine, Sichuan province [J]. *Geochimica*, 2009, 38: 307-314]
- 刘再华, 张美良, 游省易, 等. 碳酸钙沉积溪流中地球化学指标的空间分布和日变化特征: 以云南白水台为例 [J]. 地球化学, 2004, 33: 269-278 [Liu Zaihua, Zhang Meiliang, You Shengyi, et al. Spatial and diurnal variations of geochemical indicators in a calcite-precipitating stream: Case study of Baishuitai, Yunnan [J]. *Geochimica*, 2004, 33: 269-278]
- Suarez D. Calcite supersaturation and precipitation kinetics in the lower Colorado River, All-America Canal, and East Highland Canal [J]. *Water Resource Research*, 1983, 19: 653-661
- Chen J, Zhang D, Wang S, et al. Factors controlling tufa deposition in natural waters at waterfall sites [J]. *Sedimentary Geology*, 2004, 166: 353-366
- 曾成, 刘再华, 孙海龙, 等. 水力坡度对溪流钙华沉积的影响 [J]. 地球与环境, 2009, 37(2): 103-110 [Zeng Cheng, Liu Zaihua, Sun Hailong, et al. Influence of hydraulic gradient on the travertine deposition in the Baishuitai Canal, Yunnan province [J]. *Earth and Environment*, 2009, 37(2): 103-110]
- Dreybrodt W. Geochemically controlled calcite precipitation by CO_2 outgassing: field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions [J]. *Chemical Geology*, 1992, 97: 285-294
- Fumito S, Tomoyo O, Yoshio T, et al. Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 5289-5304
- Fuller B, Sklar L, Compson Z, et al. Ecogeomorphic feedbacks in regrowth of travertine step-pool morphology after dam decommissioning, Fossil Creek, Arizona [J]. *Geomorphology*, 2011, 126: 314-322
- 周小萍, 沈立成, 王鹏, 等. 表层岩溶地下水出露地表后的脱气作用——以重庆市南川区柏树湾表层岩溶泉溪流为例 [J]. 中国岩溶, 2011, 4: 432-436 [Zhou Xiaoping, Shen Licheng, Wang Peng, et al. Degasification of the outcropped epikarst water: A case study on the Baishuwan Spring in Nanchuan, Chongqing [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 4: 432-436]
- Groves C. Geochemical and kinetic evolution of a karst flow system: Laurel Creek, West Virginia [J]. *Groundwater*, 1992, 30: 186-191
- Montety V de, Martin J, Cohen M, et al. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river [J]. *Chemical Geology*, 2004, 207: 1-15

- cal Geology, 2011, 283: 31-43
- 25 Arp G, Reimer A, Reitner J. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans [J]. Science, 2001, 292: 1701-1704
- 26 章程. 岩溶作用时间尺度与碳汇稳定性[J]. 中国岩溶, 2011, 30: 368-371 [Zhang Cheng. Time-scale of karst processes and the carbon sink stability [J]. Carsologica Sinica, 2011, 30: 368-371]
- 27 Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ 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
- 28 连宾, 袁道先, 刘再华. 岩溶生态系统中微生物对岩溶作用影响的认识 [J]. 科学通报, 2011, 56 (26): 2158-2161 [Lian Bin, Yuan Daoxian, Liu Zaihua. Effect of microbes on karstification in karst ecosystems [J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56 (26): 2158-2161]

CO₂ Outgassing and Precipitation of Calcium Carbonate in a Karst Stream: A case study of Baishuwan Spring in Nanchuan, Chongqing

ZHOU Xiao-ping^{1 2} LAN Jia-cheng¹ ZHANG Xiao-wei¹ XU Shang-quan¹

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715;

2. Yucai Chenggong Middle School, Chongqing 400050)

Abstract: PH, conductivity, dissolved oxygen and concentration of HCO₃⁻, Ca²⁺, as well as other anion and cation, was monitored by certain space to explain the evolution of stream water chemistry along the flow path of Baishuwan Spring downstream in Nanchuan, Chongqing, China. After surfacing, stream water chemistry was changed regularly by CO₂ outgassing, water became increasingly supersaturated with calcium carbonate and the obviously precipitation occurred. The result shows that, concentration of HCO₃⁻, Ca²⁺, conductivity (EC) and CO₂ partial pressure declined along the flow path, caused by CO₂ outgassing, while pH value and saturation index of common carbonate minerals increased. The concentration gradient between atmosphere and water is the main factor affecting the degassing rate, while the creek drainage gradient also has a certain influence. Extent of degassing at the spring vent is decisive factors controlling the carbonate deposition along the flow path. The small flow during dry season, a great degree of degassing, high level of Ca²⁺ concentration, and the hydraulic disturbance which accelerates CO₂ outgassing, as well as the physical adsorption of litter and other substances in the creek drainage, factors above all play active role in deposition of calcium carbonate.

Key words: karst stream; CO₂ outgassing; precipitation of calcium carbonate; Baishuwan Spring in Nanchuan; Chongqing