

黄江浔, 李清光, 安丽, 等. 喀斯特小流域地表水碳酸盐系统化学平衡对酸性矿山废水的缓冲作用[J]. 中国岩溶, 2023, 42(1): 19-28.  
DOI: 10.11932/karst2022y20

# 喀斯特小流域地表水碳酸盐系统化学平衡 对酸性矿山废水的缓冲作用

黄江浔<sup>1</sup>, 李清光<sup>1,2</sup>, 安丽<sup>1</sup>, 杜双雪<sup>1</sup>, 郭兴强<sup>1</sup>

(1. 贵州大学资源与环境工程学院喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025;  
2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** Revelle 因子不仅能反映弱碱性水体对吸收大气 CO<sub>2</sub> 的缓冲能力, 还能体现水体酸化过程中 CO<sub>2</sub> 去气对 H<sup>+</sup> 的缓冲作用。本研究通过对多个缓冲因子的分析, 探讨喀斯特中高硫煤矿区地表水碳酸盐系统对酸性矿山废水的缓冲作用, 有助于进一步理解喀斯特地区流域水体中 DIC 循环过程和 CO<sub>2</sub> 源汇关系特征。结果表明, 地表水碳酸盐系统内车田河流域 Revelle 因子变化区间在 1.00~51.96 之间, 能有效揭示地表水碳酸盐系统内 CO<sub>2</sub> 去气对 H<sup>+</sup> 的缓冲过程, 其敏感区间为 pH=7.0~8.38 的弱碱性水体。γ<sub>DIC</sub>、β<sub>DIC</sub>、ω<sub>DIC</sub>、γ<sub>Alk</sub>、β<sub>Alk</sub>、ω<sub>Alk</sub> 等缓冲因子是基于 pH 和 DIC 浓度的二元方程。这些因子进一步细化了 CO<sub>2</sub>(aq)、H<sup>+</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等组分对 DIC 浓度和碱度的相对变化关系。在 pH>7.0 的 DIC 碳酸盐体系内, 6 个缓冲因子对水体酸化过程中碳酸盐组分的动态转化具有很好的响应。当 pH<7.0 以后, 水-气界面和水-岩界面的碳传输过程增强, 当 CO<sub>2</sub> 去气过程占主导, 则缓冲因子绝对值变大; 当 H<sup>+</sup> 对碳酸盐岩溶蚀过程占主导, 则缓冲因子绝对值变小。

**关键词:** 地表水碳酸盐系统; Revelle 因子; 缓冲作用; CO<sub>2</sub> 去气; 碳酸盐岩溶蚀

中图分类号: P342; X751 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810 (2023) 01-0019-10

开放科学(资源服务)标识码 (OSID):



## 0 引言

海洋系统吸收了工业革命以来化石燃料燃烧等人为源 CO<sub>2</sub> 的大约 50%<sup>[1-4]</sup>, 不仅减缓了全球气候变暖进程, 还导致海洋水化学系统内部 CO<sub>2</sub>(aq)、DIC 和 H<sup>+</sup> 等组分浓度的增加, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、方解石饱和度的降低等一系列化学变化<sup>[5-7]</sup>。如果这个过程持续进行, 伴随着海水中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度的降低, 海洋对大气 CO<sub>2</sub> 的吸收和缓冲能力也会持续降低, 海洋生物地球化学

过程将对 pH 变化的敏感性增强。长期以来, 这一过程受到海洋学家的广泛关注。

实际上, 地表淡水系统同样是重要的 DIC 传输过程, 每年约有 0.40~0.90 Pg 的 DIC 经地表河流传输到海洋<sup>[8-11]</sup>。并且, 在地表水系统水气界面每年 CO<sub>2</sub> 去气规模约有 1.8 Pg<sup>[12]</sup>。在岩溶广泛发育的地区, 碳酸盐岩风化吸收 CO<sub>2</sub> 已经成为人们关注的热点, 全球每年岩溶固碳约 0.11~0.80 PgC·a<sup>-1</sup><sup>[13-15]</sup>。问题在于, 在我国碳酸盐岩地层分布区, 含煤岩系普遍

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41867050); 国家重点研发计划 (2019YFC1805300); 贵州省基础研究计划 ([2019]1096); 贵州省人才基金项目 (RCJD2018-21)

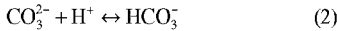
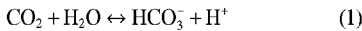
第一作者简介: 黄江浔(1998-), 男, 硕士研究生, 从事矿山环境过程研究。E-mail: 2431033709@qq.com。

通信作者: 李清光(1984-), 男, 副教授, 从事环境地球化学研究。E-mail: leeeg12@163.com。

收稿日期: 2021-06-13

发育比较良好。中高硫煤的开采引起了严重的地表水酸化问题,进而使得原有的岩溶区地表水系统中DIC的演化过程变得更加复杂<sup>[16-23]</sup>。

在海洋吸收CO<sub>2</sub>的过程中,H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的水解会使得水体酸化,进而对海洋生态系统产生了重大影响。由于在水体内部碳酸盐组分保持动态平衡,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>可以抵消吸收CO<sub>2</sub>过程中产生的H<sup>+</sup>,从而保持水体pH的相对稳定。Revelle和Suess<sup>[24]</sup>首先对这一缓冲过程进行了定量分析,并定义了Revelle因子。



$$R = (\Delta p\text{CO}_2 / p\text{CO}_2) / (\Delta \text{TCO}_2 / \text{TCO}_2) \quad (3)$$

式中:TCO<sub>2</sub>表示总的溶解无机碳(CO<sub>2</sub>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>),pCO<sub>2</sub>为水体中CO<sub>2</sub>分压,ΔpCO<sub>2</sub>和ΔTCO<sub>2</sub>则分别代表吸收CO<sub>2</sub>以后,产生的CO<sub>2</sub>分压和DIC浓度变化情况。由于CO<sub>2</sub>分压的变化比TCO<sub>2</sub>的变化更敏感,Revelle因子能比DIC浓度更好的反映水体中碳酸盐组分的动态转化关系。

需要指出的是,Revelle因子除了反映弱碱性水体对大气CO<sub>2</sub>的吸收缓冲能力,还能体现出水体酸化过程中CO<sub>2</sub>去气对H<sup>+</sup>的缓冲。此外,还有学者定义了γ<sub>DIC</sub>、β<sub>DIC</sub>、ω<sub>DIC</sub>、γ<sub>Alk</sub>、β<sub>Alk</sub>、ω<sub>Alk</sub>等缓冲因子<sup>[3,25]</sup>,但主要都是用来讨论弱碱性水体对大气CO<sub>2</sub>的吸收过程。β<sub>Alk</sub>表示当DIC恒定时,添加强碱对H<sup>+</sup>浓度变化的抵抗力;β<sub>DIC</sub>表示当Alk恒定时,添加DIC对H<sup>+</sup>浓度变化的抵抗力。同理,γ和ω分别表示对CO<sub>2</sub>和碳酸盐浓度变化的抵抗力。这六个参数量化了由于DIC和Alk的微小变化而导致的海洋化学的差异变化。本研究尝试通过对Revelle因子以及γ<sub>DIC</sub>、β<sub>DIC</sub>、ω<sub>DIC</sub>、γ<sub>Alk</sub>、β<sub>Alk</sub>、ω<sub>Alk</sub>6个缓冲因子的分析,探讨喀斯特中高硫煤矿区地表水碳酸盐系统对酸性矿山废水(AMD)的缓冲作用,有助于进一步理解喀斯特地区流域水体中DIC循环过程和CO<sub>2</sub>源汇关系特征。

## 1 研究区概况

车田河流域位于金沙县境东部,为乌江流域的三级支流水系,东接花滩河,经偏岩河汇入乌江。该河长12.6 km,流域面积23.93 km<sup>2</sup>。车田河流域属亚热带季风湿润气候区,气候温和,雨量充沛,多年平均降雨量1 057 mm,年均气温15.1℃,年均日照1 120.2 h<sup>[26]</sup>。由于岩溶地貌发育,漏斗、峰丛、洼地、

落水洞、伏流和天生桥等随处可见。研究区龙潭组为区内的含煤岩系,厚95~110 m,与下伏茅口组(P<sub>1</sub>m)呈假整合接触<sup>[27]</sup>。产于龙潭组底部、茅口组之上,黄铁矿呈斑块状、结核状、星散状不均匀分布于黏土岩中,局部地段形成工业矿体,厚0.8~1.8 m。安底背斜作为主要的控煤构造,地层呈单斜产出,产状较稳定。在该背斜构造东南翼分布有汇鑫煤矿、玉天成煤矿、红星煤矿、河边煤矿、长盛煤矿等多座煤矿。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集与分析

本研究在车田河布设AMD采样点位5个,河水采样点位19个(图1),并于2020年11月—2021年11月,先后采集了13期水化学样品。此外,还在2021年6月和8月,采集了2组大气降水样品。采样期间,现场记录pH、水温(T/℃)、溶解氧(DO)、电导率(EC)、氧化还原电位(Eh)等易变参数,所用仪器为YSI Pro Plus多参数水质分析仪。每次采样前一天晚上,对仪器电极进行校正。所有采集的样品均需通过0.45 μm尼龙滤膜进行过滤。碱度采用默克碱度盒(货号:1.11109.0001)进行现场滴定,且三次滴定的误差不超过0.05 mmol·L<sup>-1</sup>。通过采集样品的数据,计算出了DIC、碱度、CO<sub>2(aq)</sub>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度和SI值。

### 2.2 化学平衡计算

基于水体碳酸盐组分CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-CaCO<sub>3</sub>的化学平衡,可以建立平衡方程(方程(4)-(8))。其中,k<sub>H</sub>、k<sub>a1</sub>、k<sub>a2</sub>和k<sub>sp</sub>分别为亨利常数、一级电离常数、二级电离常数和碳酸钙溶解平衡常数。

$$\text{CO}_{2(aq)} = k_H \times p\text{CO}_2 \quad [\text{g}] \quad (4)$$

$$[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-] = k_{a1} \times [\text{CO}_2] \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}] = k_{a2} \times [\text{HCO}_3^-] \quad (6)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = k_{sp} \times [\text{HCO}_3^-] \quad (7)$$

$$R = \text{TCO}_2 / ([\text{CO}_2] + [\text{CO}_3^{2-}]) \quad (8)$$

基于水体DIC和碱度(Alk)的质量守恒,建立水体碳酸盐和酸碱化学平衡的γ<sub>DIC</sub>、β<sub>DIC</sub>、ω<sub>DIC</sub>、γ<sub>Alk</sub>、β<sub>Alk</sub>、ω<sub>Alk</sub>等缓冲因子方程(表1)。需要说明的是,在地表水系统中,因为硼酸浓度很低,因此计算过程中不考虑硼酸的影响。

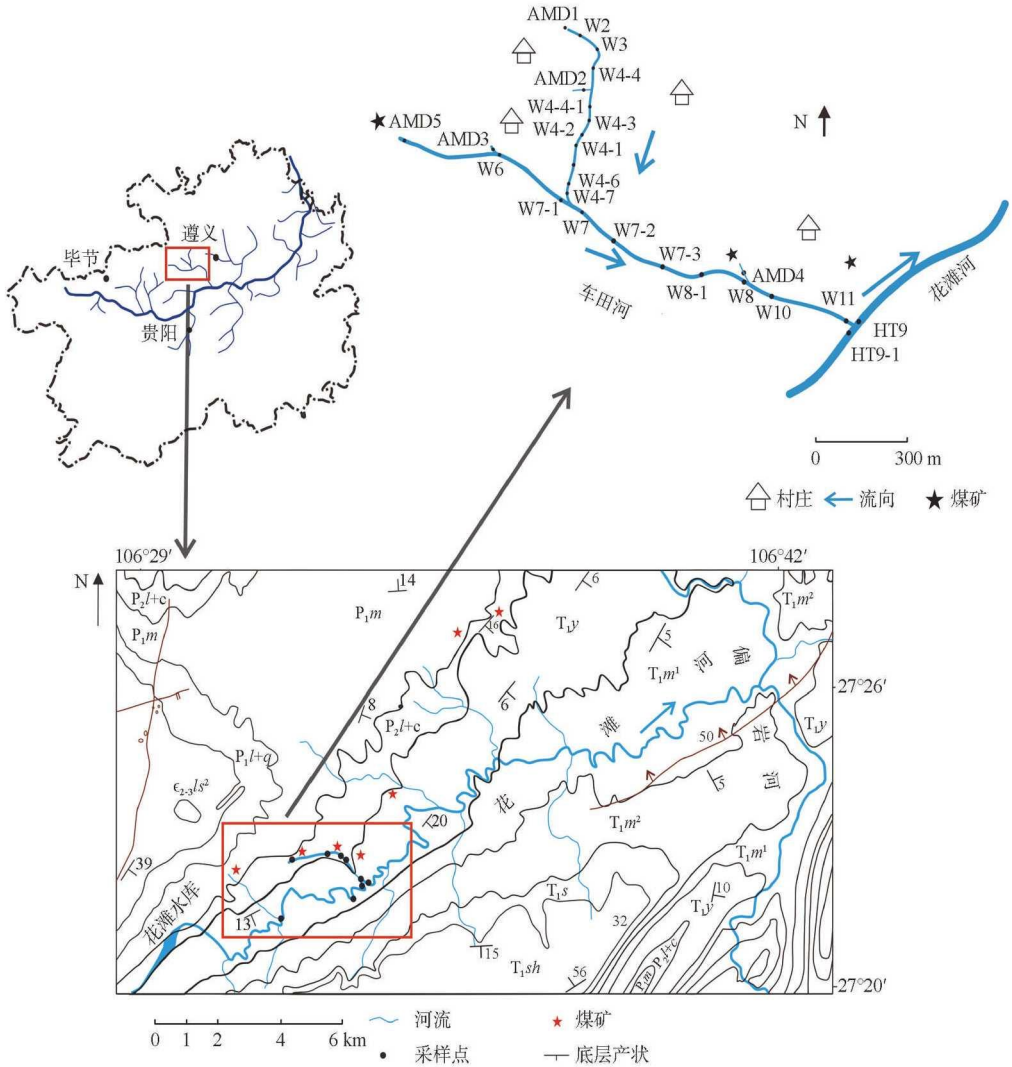


图 1 车田河流域区域地质和采样点分布图

Fig. 1 Regional geology and distribution of sampling point of the Chetian river basin

表 1 缓冲因子计算方法

Table 1 Calculation method of buffering factors

缓冲因子对DIC变化的响应	缓冲因子对Alk变化的响应
$\gamma_{DIC} = \left( \frac{\partial \ln[\text{CO}_2]}{\partial \text{DIC}} \right)^{-1} = \text{DIC} - \frac{\text{Alk}_C^2}{S}$	$\gamma_{\text{Alk}} = \left( \frac{\partial \ln[\text{CO}_2]}{\partial \text{Alk}} \right)^{-1} = \frac{\text{Alk}_C^2 - \text{DIC} \times S}{\text{Alk}_C}$
$\beta_{\text{DIC}} = \left( \frac{\partial \ln[\text{H}^+]}{\partial \text{DIC}} \right)^{-1} = \frac{\text{DIC} \times S - \text{Alk}_C^2}{\text{Alk}_C}$	$\beta_{\text{Alk}} = \left( \frac{\partial \ln[\text{H}^+]}{\partial \text{Alk}} \right)^{-1} = \frac{\text{Alk}_C^2}{\text{DIC}} - S$
$\omega_{\text{DIC}} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \text{DIC}} \right)^{-1} = \text{DIC} - \frac{\text{Alk}_C \times P}{[\text{HCO}_3^-]}$	$\omega_{\text{Alk}} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \text{Alk}} \right)^{-1} = \text{Alk}_C - \frac{\text{DIC} \times [\text{HCO}_3^-]}{P}$

注：S = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 4[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] + [H<sup>+</sup>] - [OH<sup>-</sup>], Alk<sub>C</sub> = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], DIC = [CO<sub>2</sub>] + [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], Alk = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] - [H<sup>+</sup>] + [OH<sup>-</sup>], P = 2[CO<sub>2</sub>] + [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Revelle 因子对水体酸化过程的响应

车田河流域全年 Revelle 因子范围在 1.00~51.96, 平均值为 5.59。在 W4-4-1 到 W11 所有季节的 Revelle 因子都处于较低的数值。这是因为车田河大多点位都受到 AMD 的影响, pH 呈现酸性, 超出 Revelle 因子的缓存限度。DO 的范围在 0.64~7.85 mg·L<sup>-1</sup>, 平均值为 3.57 mg·L<sup>-1</sup>。pH 的范围为 2.29~8.49, 平均值为 5.25。在地表水环境下, 由于受到流域内岩性特征、人为活动和植被覆盖等多种因素的影响, 水化学成分具有较大的变化。尤其是受矿业开发影响的流域, 硫化物氧化产生大量 AMD, 进而对流域地表水系统的碳酸盐体系的化学平衡产生严重影响。

海洋对大气 CO<sub>2</sub> 的缓冲能力是存在极限的, 这个极大值出现在碱度和 DIC 浓度相等的条件下。此时的 pH 大约为 7.5<sup>[3,25,28]</sup>。地表水系统则是在 pH 处于 8.38 的时候<sup>[29]</sup>。根据图 2 可以看出, 越是靠近这一极值的情况下, 斜率绝对值越大, 表明水体对 pH 的变化越敏感。由于表层海水的 pH 变化范围很窄<sup>[28-29]</sup>, Revelle 因子也因此限定在一个较小的变化区间 (9~27), 低纬度热带地区约为 8 左右, 而高纬度南极洲附近则可以达到 15。深部海水由于 pH 较低, 其 Revelle 因子可以高达 50, 表现出更低的缓冲能力和对 pH 更强的敏感性<sup>[28]</sup>。

然而, 由于 Revelle 因子是对 CO<sub>2</sub>、DIC 和 H<sup>+</sup> 等组分浓度的综合响应, 在极限值的两侧所反映的缓冲过程却是不同的。在海洋系统中, Revelle 因子主要分布在极限值的右侧, 反映的海洋对大气 CO<sub>2</sub> 的

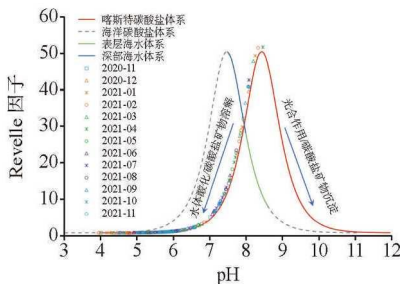


图 2 海水碳酸盐系统和喀斯特河流碳酸盐系统 Revelle 因子对 pH 的响应

Fig. 2 Responses of Revelle factor to pH in marine and karst water carbonate system

吸收缓冲能力。根据图 2 可以看出, 车田河流域由于受到 AMD 的影响, 所有数据均落在极大值的左侧, 表现为 CO<sub>2</sub> 去气对 H<sup>+</sup> 的缓冲 (方程 (1))。

问题在于, Revelle 因子对 H<sup>+</sup> 的敏感性主要体现在 pH 位于 7.0~8.38 的弱碱性区间。此时水体内的碳酸盐平衡主要体现的是 CO<sub>2</sub>(aq) 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 之间的转化, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 几乎可以忽略。在 pH 小于 7.0 的酸性水体, Revelle 因子的敏感程度降低。原因在于, Revelle 因子主要体现的是溶解态 CO<sub>2</sub> 相对 DIC 的相对变化情况, 而低 pH 条件下 DIC 逐渐以溶解态 CO<sub>2</sub> 为主。图 3 显示的是 Revelle 因子分别与 CO<sub>2</sub>(aq)、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和碳酸盐饱和度 (SI) 的响应关系。可以看出, 弱碱性条件下, Revelle 因子普遍超过 10, 而弱酸性条件下,

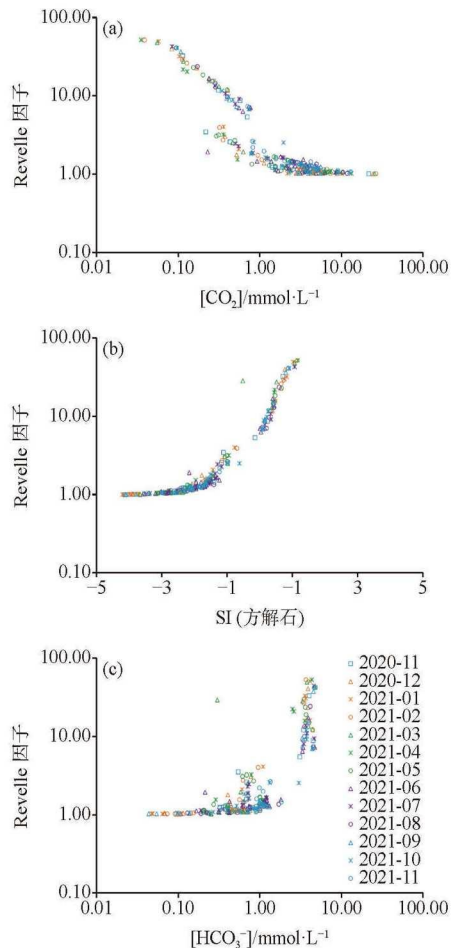


图 3 Revelle 因子对 CO<sub>2</sub>(aq)、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和碳酸盐饱和度的响应

Fig. 3 Response of Revelle factor to CO<sub>2</sub>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and carbonate saturation

Revelle 因子普遍低于 10;碳酸盐平衡状态存在明显区别。伴随着碳酸组分的动态转化,Revelle 因子的变化在弱碱性条件下较酸性条件下更为明显。因此,对于酸性水体,Revelle 因子很难有效识别碳酸盐系统动态平衡对  $H^+$  的缓冲过程。

### 3.2 缓冲因子对水体碳酸盐动态平衡的响应

实际上,关于 Revelle 因子的讨论还十分有限,仅有的研究也往往是定性分析海洋体系内碳酸盐组分动态平衡过程及其对大气  $CO_2$  的缓冲作用<sup>[1,30-33]</sup>。一方面,Revelle 因子是基于  $CO_2$  分压与 DIC 浓度相对变化的比值,并没有一个普遍认可的广义公式;另一方面,Revelle 因子存在非线性和多解性特征,通过该参数定量表征碳酸盐体系对大气  $CO_2$  和  $H^+$  等组分缓冲作用的研究仍存在很多挑战<sup>[25,34-35]</sup>。为此,先后有学者提出了  $\gamma_{DIC}$ 、 $\beta_{DIC}$ 、 $\omega_{DIC}$ 、 $\gamma_{Alk}$ 、 $\beta_{Alk}$ 、 $\omega_{Alk}$  等多个关于缓冲因子的表达方程<sup>[3,25,36-37]</sup>。这些因子进一步细化了  $CO_2(aq)$ 、 $H^+$  和  $CO_3^{2-}$  等组分对 DIC 浓度和碱度的相对变化关系。

根据表 1 可知,上述 6 个参数都可以转化为关于 pH 和 DIC 浓度的二元方程。考虑到在车田河流域未受 AMD 影响的河段, DIC 浓度平均约为  $4.60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,我们计算了在给定 DIC 浓度条件下,上述 6 个参数相对于 pH 的变化特征。根据图 4 可以看出,6 个参数在  $\text{pH}=8.38$  的时候都会出现一个极值,在该 pH 条件下水体的碳酸盐组分主要为  $HCO_3^-$ ,缓冲能力最低。在地表淡水系统中,尤其是喀斯特流域内,水体 pH 通常就分布在 8.38 附近。

在 pH 超过 8.38 以后,  $\omega_{DIC}$  和  $\omega_{Alk}$  具有较大的变

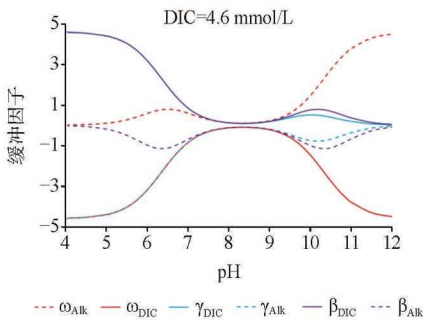


图 4 缓冲因子 ( $\gamma_{DIC}$ 、 $\beta_{DIC}$ 、 $\omega_{DIC}$ 、 $\gamma_{Alk}$ 、 $\beta_{Alk}$ 、 $\omega_{Alk}$ ) 相对于 pH 的变化特征

Fig. 4 Variation characteristics of buffering factors ( $\gamma_{DIC}$ 、 $\beta_{DIC}$ 、 $\omega_{DIC}$ 、 $\gamma_{Alk}$ 、 $\beta_{Alk}$  and  $\omega_{Alk}$ ) relative to pH

化区间,显然,这 2 个参数能更好地反映出水体  $CO_3^{2-}$  对大气  $CO_2$  的吸收能力。在  $\text{pH}=10.0\sim 10.3$  的范围内,  $\gamma_{DIC}$ 、 $\beta_{DIC}$ 、 $\gamma_{Alk}$  和  $\beta_{Alk}$  这 4 个参数也出现一个极值。4 个参数出现极值的 pH 条件存在微小波动,主要原因是  $H^+$  和  $OH^-$  的影响。理论上,在  $\text{pH}=10.33$  时, DIC 组分中主要为  $HCO_3^-$  和  $CO_3^{2-}$ ,且占比基本相同,溶解态  $CO_2$  的占比可以忽略不计。实际上,自然条件下的水体 pH 很少达到这一数值。当 pH 继续提高,上述 4 个参数出现降低的情况,这并不是说明水体的缓冲能力有所下降,而是由于 4 个参数的计算方程中 DIC 主要是以  $CO_3^{2-}$  占主导造成的。

当 pH 低于 8.38 以后,  $\gamma_{DIC}$  与  $\beta_{DIC}$  拟合成同一条曲线,而  $\omega_{DIC}$  与  $\gamma_{Alk}$  也拟合成同一条曲线。原因在于, pH 低于 8.38 以后, DIC 主要为  $HCO_3^-$  和溶解态  $CO_2$ ,  $CO_3^{2-}$  占比可以忽略不计。根据图 4 可知,  $\gamma_{DIC}$ 、 $\beta_{DIC}$ 、 $\omega_{DIC}$  和  $\gamma_{Alk}$  都具有较大的变化区间,表明这 3 个参数对 pH 的变化较为敏感。而  $\beta_{Alk}$  和  $\omega_{Alk}$  分别在 pH 为 6.35 和 6.50 的条件下出现一个极值。这是因为,当  $\text{pH}=6.35$  时,  $HCO_3^-$  和溶解态  $CO_2$  占比基本相同。当 pH 继续降低, DIC 逐渐以溶解态  $CO_2$  占主导,去气过程愈发强烈。在车田河流域,矿业开发过程产生大量 AMD,进而造成地表水体的 pH 甚至低至 2.29。因此,讨论水体酸化条件下缓冲因子的变化特征是有一定实际意义的。

### 3.3 车田河流域水体碳酸盐组分化学平衡对 AMD 的缓冲作用

根据上一节的讨论,当 pH 低于 8.38 以后,  $\gamma_{DIC}$  与  $\beta_{DIC}$  实际上是同一个表达方程,而  $\omega_{DIC}$  与  $\gamma_{Alk}$  也是同一个表达方程,这两组方程恰好是正负号的差异;而  $\beta_{Alk}$  和  $\omega_{Alk}$  的表达方程也恰好是正负号的差异。根据图 5 可知,在  $\text{pH}>7.0$  的样品中,车田河流域的数据与 6 个缓冲因子的理论计算方程相吻合。这表明,6 个缓冲因子在碳酸盐体系下对水体酸化过程中碳酸盐组分的动态转化具有很好的响应。问题在于,当  $\text{pH}<7.0$  以后,伴随着水体中溶解态  $CO_2$  的占比逐渐提高,水体 DIC 不再是一个封闭的环境,水-气界面和水-岩界面的碳传输过程增强。这会产生两个方面的影响:①当  $CO_2$  去气过程占主导,则缓冲因子绝对值偏大;②当  $H^+$  对碳酸盐岩溶蚀过程占主导,则缓冲因子绝对值偏小。这两个过程受制于水体动力条件和碳酸盐岩的接触条件等多种因素的影响。

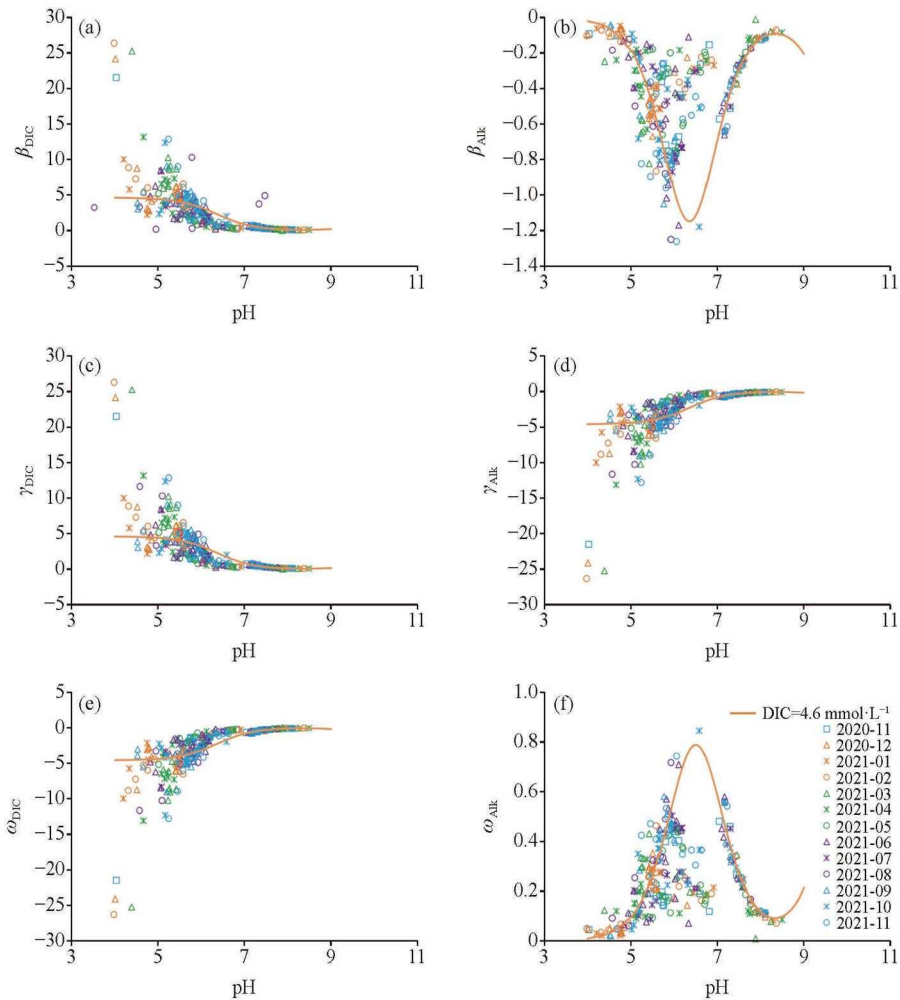


图5 车田河流域缓冲因子 ( $\gamma_{DIC}$ 、 $\beta_{DIC}$ 、 $\omega_{DIC}$ 、 $\gamma_{Alk}$ 、 $\beta_{Alk}$ 、 $\omega_{Alk}$ ) 对 pH 的响应关系

Fig. 5 Response of buffering factors ( $\gamma_{DIC}$ ,  $\beta_{DIC}$ ,  $\omega_{DIC}$ ,  $\gamma_{Alk}$ ,  $\beta_{Alk}$  and  $\omega_{Alk}$ ) of the Chetian river basin to pH

根据表1可知,  $\beta_{DIC}$  和  $\beta_{Alk}$  分别表示  $[H^+]$  对 DIC 和碱度的响应。图6则恰好揭示了水体酸化过程中, 碳酸盐体系化学平衡对  $[H^+]$  的缓冲作用。在  $pH > 7.0$  的条件下,  $\beta_{Alk}$  与溶解态  $CO_2$  的浓度线性相关; 由于  $CO_2$  去气和碳酸盐岩溶蚀的综合影响,  $\beta_{Alk}$  对溶解态  $CO_2$  的响应规律性变差(图6(a)); 图6(b)实际上反映的是  $pCO_2$  相对于  $\beta_{DIC}$  的变化特征; 虽然  $\beta_{Alk}$  的变化区间较小(0.0~1.0), 不同酸碱条件下的碳酸盐体系的  $HCO_3^-$  和碳酸盐饱和度却差异明显(图6(c)和图6(e))。随着酸化程度的提高,  $\beta_{DIC}$  可以很好地响应碳酸盐体系化学平衡对  $[H^+]$  的缓冲过程(图6(d)和图6(f))。

## 4 结论

与海洋系统相比, 地表水碳酸盐系统内 Revelle 因子具有更大的变化区间。该因子不仅可以反映海洋系统对大气  $CO_2$  的缓冲能力, 还能有效揭示地表水碳酸盐系统内  $CO_2$  去气对  $H^+$  的缓冲过程。Revelle 因子对  $H^+$  的敏感性主要体现在  $pH=7.0\sim 8.38$  的弱碱性区间。在  $pH < 7.0$  的酸性水体, Revelle 因子的敏感程度降低。

$\gamma_{DIC}$ 、 $\beta_{DIC}$ 、 $\omega_{DIC}$ 、 $\gamma_{Alk}$ 、 $\beta_{Alk}$ 、 $\omega_{Alk}$  等缓冲因子是基于 pH 和 DIC 浓度的二元方程。这些因子进一步细



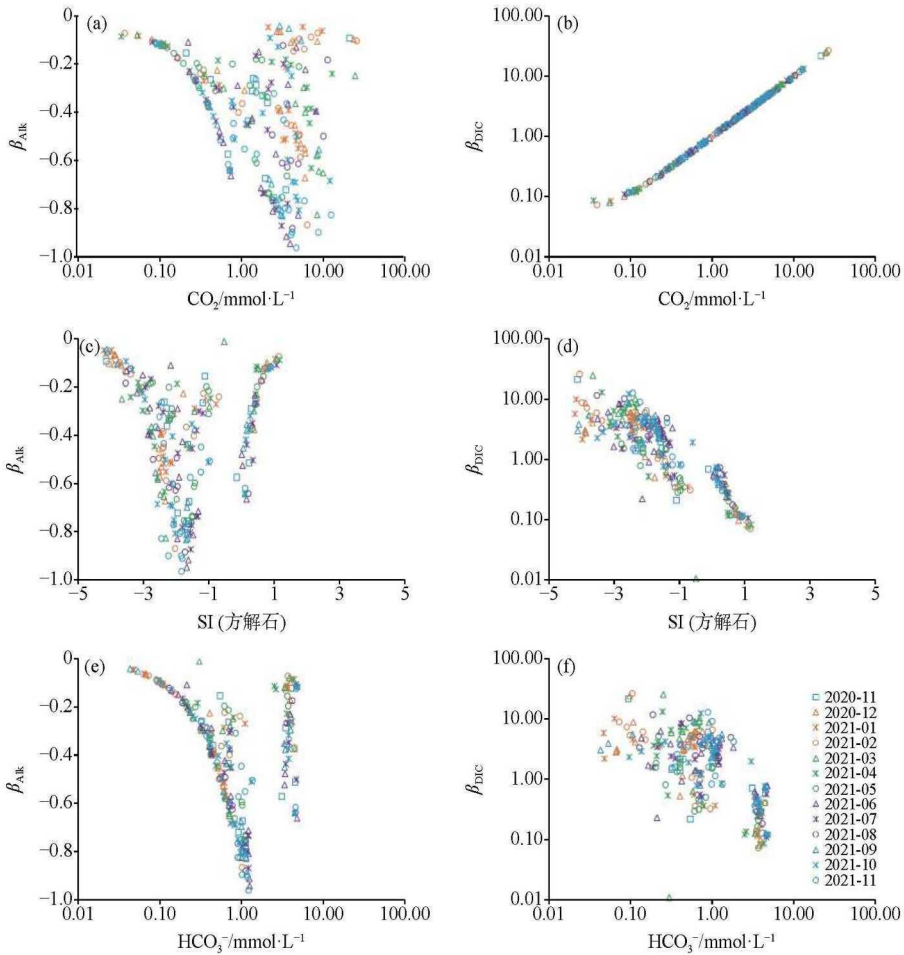


图 6 车田河流域  $\beta_{DIC}$  和  $\beta_{alk}$  分别对  $CO_2(aq)$ 、 $HCO_3^-$ 、碳酸盐饱和度的响应

Fig. 6 Responses of  $\beta_{DIC}$  and  $\beta_{alk}$  to  $CO_2(aq)$ ,  $HCO_3^-$  and carbonate saturation in the Chetian river basin

化了  $CO_2(aq)$ 、 $H^+$  和  $CO_3^{2-}$  等组分对 DIC 浓度和碱度的相对变化关系。在  $pH > 7.0$  的 DIC 碳酸盐体系内, 6 个缓冲因子对水体酸化过程中碳酸盐组分的动态转化具有很好地响应。当  $pH < 7.0$  以后, 水-气界面和水-岩界面的碳传输过程增强, 当  $CO_2$  去气过程占主导, 则缓冲因子绝对值变大; 当  $H^+$  对碳酸盐岩溶蚀过程占主导, 则缓冲因子绝对值变小。

#### 参考文献

- [ 1 ] Sabine C L, Feely R A, Gruber N, Key R M, Lee K, Bullister J L, Wanninkhof R, Wong C S, Wallace D W, Tilbrook B, Millero F J, Peng T H, Kozyr A, Ono T, Rios A F. The oceanic sink for anthropogenic  $CO_2$  [J]. *Science*, 2004, 305(5682): 367-371.
- [ 2 ] Thomas H, Friederike Prowe A E, van Heuven S, Bozec Y, de Baar H J, Schiettecatte L S, Suykens K, Kone M, Borges A V, Lima I D, Doney S C. Rapid decline of the  $CO_2$  buffering capacity in the North Sea and implications for the North Atlantic Ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(4): GB4001.
- [ 3 ] Egleston E S, Sabine C L, Morel F M M. Revelle revisited: Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(1): GB1002.
- [ 4 ] Shaw E C, McNeil B J, Tilbrook B, Richard M, Michael L B. Anthropogenic changes to seawater buffer capacity combined with natural reef metabolism induce extreme future coral reef  $CO_2$  conditions [J]. *Global Change Biology*, 2013, 19(5): 1632-1641.
- [ 5 ] 杨永亮, 李悦, 潘静. 海洋碳循环系统: 开放的复杂巨系统的特点 [J]. *复杂系统与复杂性科学*, 2004(1): 68-77.

YANG Yongliang, LI Yue, PAN Jing. Characteristics of an open

- complex giant system: Carbon cycling system in the ocean[J]. *Complex Systems and Complexity Science*, 2004(1): 68-77.
- [6] 邓雪, 胡玉斌, 刘春颖, 杨桂朋, 陆小兰, 张洪海. 胶州湾表层海水碳酸盐体系的季节变化[J]. *海洋与湖沼*, 2016, 47(1): 234-244.
- DENG Xue, HU Yubin, LIU Chunying, YANG Guipeng, LU Xiaolan, ZHANG Honghai. Distributions and seasonal variations of carbonate system in the Jiaozhou bay, China[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2016, 47(1): 234-244.
- [7] 王俊洋, 王斌, 李德望, 徐忠胜, 苗燕熠, 杨志, 金海燕, 陈建芳. 海气交换与呼吸作用调控下杭州湾碳酸盐体系的特征[J]. *海洋学报*, 2021, 43(9): 21-32.
- WANG Junyang, WANG Bin, LI Dewang, XU Zhongsheng, MIAO Yanyi, YANG Zhi, JIN Haiyan, CHEN Jianfang. Characteristics of carbonate system in the Hangzhou bay: Under the regulation of air-sea exchange and respiration[J]. *Haiyang Xuebao*, 2021, 43(9): 21-32.
- [8] Cai Weijun. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO<sub>2</sub> sinks or sites of terrestrial carbon incineration?[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2011, 3(1): 123-145.
- [9] Zhong Jun, Li Siliang, Tao Faxiang, Yue Fujun, Liu Congqiang. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-9.
- [10] Wang Wanfa, Li Siliang, Zhong Jun, Li Cai, Yi Yuanbi, Chen Sainan, Ren Yimeng. Understanding transport and transformation of dissolved inorganic carbon (DIC) in the reservoir system using  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and water chemistry[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 574: 193-201.
- [11] Wang Wanfa, Li Siliang, Zhong Jun, Wang Lichun, Yang Hong, Xiao Huayun, Liu Congqiang. CO<sub>2</sub> emissions from karst cascade hydropower reservoirs: Mechanisms and reservoir effect[J]. *Environmental Research Letters*, 2021, 16(4): 044013.
- [12] Liu Jinke, Han Guilin. Effects of chemical weathering and CO<sub>2</sub> outgassing on  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  signals in a karst watershed[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 589: 125192.
- [13] 刘再华. 碳酸盐岩溶作用对大气CO<sub>2</sub>沉降的贡献[J]. *中国岩溶*, 2000, 8(4): 3-10.
- LIU Zaihua. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO<sub>2</sub> sink[J]. *Carsologica Sinica*, 2000, 8(4): 3-10.
- [14] Liu Zaihua, Dreybrodt Wolfgang, Wang Haijing. 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(3): 162-172.
- [15] Liu Zaihua, G. L. Macpherson, Chris Groves, Jonathan B. Martin, Yuan Daoxian, Zeng Sibao. Large and active CO<sub>2</sub> uptake by coupled carbonate weathering[J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 182: 42-49.
- [16] 吴水木, 翁全南, 唐孝谦. 桂林市岩溶地下水对酸、碱的缓冲作用[J]. *广西地质*, 1991(4): 69-73.
- WU Shuimu, WENG Quanan, TANG Xiaoqian. The buffering process of karst underground water to acid and alkali in Guilin City[J]. *Geology of Guangxi*, 1991(4): 69-73.
- [17] 敖子强, 翟丽雅, 林文杰, 赵宇中, 彭世寿. 贵州鹿冲关和雷公山酸雨化学特征的对比研究[J]. *中国岩溶*, 2007(1): 61-66.
- AO Ziqiang, QI Liya, LIN Wenjie, ZHAO Yuzhong, PENG Shishou. Study on chemical features of acid rain in Luchongguan and Leigongshan regions, Guizhou Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2007(1): 61-66.
- [18] 周长松, 邹胜章, 朱丹尼, 谢浩, 陈宏峰, 俞建国. 岩溶地下水样品Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>野外测试值与实验室测试值对比研究[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(5): 684-690.
- ZHOU Changsong, ZOU Shengzhang, ZHU Danni, XIE Hao, CHEN Hongfeng, YU Jianguo. Contrast study of field test and laboratory test values[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(5): 684-690.
- [19] 黄奇波, 覃小群, 程瑞瑞, 李腾芳, 刘朋雨. 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.
- HUANG Qibo, QIN Xiaqun, CHENG Ruirui, LI Tengfang, LIU Pengyu. Research progress of sulfuric acid rain participating in the dissolution of carbonate rocks[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(2): 149-156.
- [20] 吴泽燕, 罗为群, 蒋忠诚, 章程, 胡兆鑫, 曹建华. 土壤改良对土壤水水化学及碳酸盐岩溶蚀的CO<sub>2</sub>净消耗量的影响[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(1): 60-69.
- WU Zeyan, LUO Weiqun, JIANG Zhongcheng, ZHANG Cheng, HU Zhaoxin, CAO Jianhua. Effects of filter sludge and organic manure soil improvement on soil hydrochemistry and net CO<sub>2</sub> consumption of dissolution of carbonate rocks[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(1): 60-69.
- [21] Li Qingguang, Wu Pan, Zha Xuefang, Li Xuexian, Wu Linna, Gu Shangyi. Effects of mining activities on evolution of water chemistry in coal-bearing aquifers in karst region of midwestern Guizhou, China: Evidences from  $\delta^{13}\text{C}$  of dissolved inorganic carbon and  $\delta^{34}\text{S}$  of sulfate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(18): 18038-18048.
- [22] 刘朋雨, 张连凯, 黄奇波, 覃小群. 外源水和外源酸对万华岩地下河系统岩溶碳汇效应的影响[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(1): 17-23.
- LIU Pengyu, ZHANG Liankai, HUANG Qibo, QIN Xiaqun. Effect of exogenous water and acid on karst carbon sink in the Wanhuayan underground river system[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(1): 17-23.
- [23] 石维芝, 赵春红, 梁水平, 韩占涛, 谢浩, 唐春雷. 煤矿酸性“老窑水”低Ca/Mg成因机制[J]. *中国岩溶*, 2022, 41(4): 511-521.
- SHI Weizhi, ZHAO Chunhong, LIANG Yongping, HAN Zhan-tao, XIE Hao, TANG Chunlei. Genetic mechanism analysis of low Ca/Mg value of acid goaf water in coal mine drainage[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(4): 511-521.
- [24] Revell R, Suess H E. Carbon dioxide exchange between atmo-



- sphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO<sub>2</sub> during the past decades[J]. *Tellus*, 1957, 9(1): 18-27.
- [25] Hagens M, Middelburg J J. Generalised expressions for the response of pH to changes in ocean chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 187(2): 334-349.
- [26] Yuan Jianfei, Xu Fen, Deng Guoshi, Tang Yeqi, Li Pengyue. Hydrogeochemistry of shallow groundwater in a karst aquifer system of Bijie City, Guizhou Province[J]. *Water*, 2017, 9(8): 1-16.
- [27] 韩绪山, 谢波, 张心彬. 贵州省金沙煤田龙潭组岩煤层测井对比方法[J]. *中国煤田地质*, 2006(3): 62-64.  
HAN Xushan, XIE Bo, ZHANG Xinbin. Longtan formation coal and correlation well logging in Jinsha coalfield, Guizhou Province[J]. *Coal Geology of China*, 2006(3): 62-64.
- [28] Omta A W, Goodwin P, Follows M J. Multiple regimes of air-sea carbon partitioning identified from constant-alkalinity buffer factors[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(3): 1-9.
- [29] 王晤岩, 李清光. 淡水碳酸盐湖泊中CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>化学平衡对CO<sub>2</sub>的缓冲作用:以贵州百花湖为例[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(4): 572-579.  
WANG Wuyan, LI Qingguang. Buffering effect of chemical equilibrium of CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> in freshwater carbonate lake: A case study of Baihua lake, Guizhou[J]. *Carso-logica Sinica*, 2021, 40(4): 572-579.
- [30] Cai Weijun, Hu Xinping, Huang Weijen, Murrell M C, Lehrter J C, Lohrenz S E, Chou Wenchen, Zhai Weidong, Hollibaugh J T, Wang Yongchen, Zhao Pingsan, Guo Xianghui, Gundersen K, Dai Minhan, Gong G—C. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(11): 766-770.
- [31] Jiang Liqing, Carter B R, Feely R A, Lauvset S K, Olsen A. Surface ocean pH and buffer capacity: Past, present and future[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 18624.
- [32] Hu Xinping, Cai Weijun. Estuarine acidification and minimum buffer zone: A conceptual study[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(19): 5176-5181.
- [33] Zhang Tao, Li Jianhong, Pu Junbing, Yuan Daoxian. Carbon dioxide exchanges and their controlling factors in Guijiang river, SW China[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 578: 124073.
- [34] Frankignoulle M. A complete set of buffer factors for acid/base CO<sub>2</sub> system in seawater[J]. *Journal of Marine Systems*, 1994, 5(2): 111-118.
- [35] Huang Jiangxun, Li Qingguang, Wu Pan, Wang Shilu, Guo Mingwei, Liu Kun. The effects of weathering of coal-bearing stratum on the transport and transformation of DIC in karst watershed[J]. *The Science of the total environment*, 2022, 838(4): 15436.
- [36] Feely R A, Okazaki R R, Cai W J, Bednaršek N, Alim S R, Byrne R H, Fassbender A. The combined effects of acidification and hypoxia on pH and aragonite saturation in the coastal waters of the California current ecosystem and the northern Gulf of Mexico[J]. *Continental Shelf Research*, 2018, 152(1): 50-60.
- [37] Huang Jiangxun, Li Qingguang, Wu Pan, Wang Shilu, Guo Shangyi, Guo Mingwei, Fu Yong. The buffering of a riverine carbonate system under the input of acid mine drainage: Example from a small karst watershed, southwest China[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022(10): 1020452.

## Buffering effect of chemical equilibrium of surface water carbonate system on acid mine drainage in small karst watershed

HUANG Jiangxun<sup>1,2</sup>, LI Qingguang<sup>1,2</sup>, AN Li<sup>1</sup>, DU Shuangxue<sup>1</sup>, GUO Xingqiang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment of Ministry of Education, College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550081, China)

**Abstract** The dynamic changes of different components in water carbonate system (CO<sub>2</sub>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) can be characterized by Revelle factor which can not only reflect the buffering capacity of weak-basicity water to absorb atmospheric CO<sub>2</sub>, but also reflect the buffering effect of CO<sub>2</sub> degassing on H<sup>+</sup> during water acidification. Compared with the marine system, the Revelle factor in the surface water carbonate system has a larger variation range. However, the study on the variation of buffering factors in the dynamic transformation of carbonate components in freshwater system is still very limited. This study selected the Chetian river located in Eastern Jinsha county, Guizhou Province as the research area. Through the analysis of multiple buffering factors, the buffering effect of the surface water carbonate system on AMD input was discussed. The results will help to further understand the DIC cycle process and the CO<sub>2</sub> source-sink relationship in surface water in the karst area of medium-high sulfur coal mine. Based on the 13-month sampling analysis from November 2020 to November 2021, the equations of Revelle factor— $\gamma_{\text{DIC}}$ ,  $\beta_{\text{DIC}}$ ,  $\omega_{\text{DIC}}$ ,  $\gamma_{\text{Alk}}$ ,  $\beta_{\text{Alk}}$  and  $\omega_{\text{Alk}}$ —were established to characterize the relationship between acid-base chemical balance of water and the

dynamic variation of carbonate components. Results show that when the Revelle factor is at the maximum, the buffering capacity of the water carbonate system is the weakest. In the marine system, the maximum value of Revelle factor appears at pH 7.50, and the seawater sample data are mainly distributed on the right side of this factor, reflecting the absorption and buffering capacity of the ocean to atmospheric  $\text{CO}_2$ . When the pH is in the range of 6.35-8.38, the carbonate balance in surface water mainly reflects the conversion between  $\text{CO}_2(\text{aq})$  and  $\text{HCO}_3^-$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  is almost negligible. Due to the influence of AMD input, all data in the Chetian river fall on the left side of the maximum value, with a variation range of 1.00-51.96, which is shown as the buffering of  $\text{CO}_2$  degassing on  $\text{H}^+$ . In acidic water with  $\text{pH}<6.35$ , DIC is gradually dominated by  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , and the sensitivity of Revelle factor is reduced. The buffering factors such as  $\gamma_{\text{DIC}}$ ,  $\beta_{\text{DIC}}$ ,  $\omega_{\text{DIC}}$ ,  $\gamma_{\text{Alk}}$ ,  $\beta_{\text{Alk}}$  and  $\omega_{\text{Alk}}$ , based on the binary equations of pH and DIC concentration, can be used to further elaborate the relative variation of  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{H}^+$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  on DIC concentration and alkalinity. It can be found that the six buffering factors show a good response to the dynamic transformation of carbonate components during water acidification. When pH is equal to 8.38, the six factors have extreme values, reflecting the low buffering capacity of water carbonate system. At  $\text{pH}>6.35$ ,  $\beta_{\text{Alk}}$  is linearly related to the concentration of  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . With the improvement of acidification degree,  $\beta_{\text{DIC}}$  can respond well to the buffering of chemical equilibrium of carbonate system to  $\text{H}^+$ . When pH is less than 6.35, with the gradual increase of the proportion of  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , the water carbonate system is no longer in a closed environment, and the carbon transport at the water-gas interface and water-rock interface is enhanced. When the  $\text{CO}_2$  degassing is dominant, the absolute value of these buffering factors becomes larger; when the erosion of carbonate rocks by  $\text{H}^+$  is the dominate process, the absolute value of these buffering factors become smaller.

**Key words** surface water carbonate system, Revelle factor, buffering effect,  $\text{CO}_2$  degassing, carbonate erosion

(编辑 张玲 杨杨)

## 《国家土地地球化学质量报告 2022》发布

1月12日,自然资源部中国地质调查局发布《国家土地地球化学质量报告(2022)》(以下简称《报告》)。《报告》基于20余年全国土地地球化学调查成果编制形成,调查面积涵盖全国31个省(自治区、直辖市),累计完成调查266.5万 $\text{km}^2$ ,覆盖了全国83%的耕地,掌握了与人类生活、生产密切相关的54项化学元素和指标的空间分布特征。

《报告》显示,我国土地地球化学综合质量总体优良,优质、良好和中等等级的土地总占比超90%,能够满足农业生产需求;土地养分状况总体较好,丰富、较丰富和中等等级的土地占比超70%,具备农业

高产、稳产的有利条件;有机质含量总体适中,丰富、较丰富和中等等级的土地占比近50%,有利于作物生长,其中东北黑土地地区有机质含量丰富,是全国平均值的1.4倍,土地保水保肥能力强;酸碱度总体呈“南酸北碱”格局,中性土地占比仅12%,可为生态保护修复和农业种植结构调整提供决策依据;硒含量总体适中,富硒的土地占比达16%,在全国各省(区、市)均有一定分布,适宜于发展富硒农业,提高农产品附加值,促进乡村振兴。

(消息来源:中国科学报)