

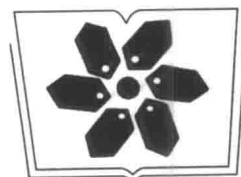
袁道先 刘再华 等 著

碳循环与 岩溶地质环境



科学出版社

www.sciencep



中国科学院科学出版基金资助出版

原地质矿产部“九五”重点科技项目(9501104)资助

国家自然科学基金重点项目(49632100)资助



国际地质对比计划 IGCP 379 项目资助

379

碳循环与岩溶地质环境

袁道先 刘再华 等著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书在详细阐明岩溶动力系统的概念、结构、功能和运行规律的基础上,着重论述方解石溶解、沉积动力学机理;研究岩溶表层带中各圈层界面上 CO_2 迁移特征,并估算了我国表层岩溶动力系统对大气 CO_2 的吸收量;论述了我国西部岩溶地区深部 CO_2 的成因及与表层岩溶动力系统间的关系;利用岩溶洞穴石笋重建新仙女木事件和全新世季风气候变化,研究我国南方 20 万年气候变化的石笋剖面 and 不同表层岩溶动力系统的环境效应及西南岩溶石山生态重建。

本书以对“岩溶动力系统”的结构、功能、运行机制和留下的轨迹的认识为主线,以地球系统科学理论为指导思想,结合近几年的研究工作,对碳循环与岩溶地质环境进行科学论述与总结。

本书可作为岩溶环境、全球变化、农业地质、环境地球化学研究者和高等院校教师、研究生及高年级学生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

碳循环与岩溶地质环境/袁道先,刘再华等著. —北京:科学出版社,2003

ISBN 7-03-011540-6

I. 碳… II. ①袁… ②刘… III. ①碳循环-研究②岩溶地貌-地质环境-研究 IV. ①X511 ②P931.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 045501 号

责任编辑:朱海燕 王日臣 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年10月第 一 版 开本:(787×1092) 1/16

2003年10月第一次印刷 印张:15 1/2 插页:2

印数:1—1 500 字数:356 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《碳循环与岩溶地质环境》

作者名单

袁道先	刘再华	蒋忠诚
覃嘉铭	曹建华	张美良
李 彬	何师意	林玉石
章 程	裴建国	谢运球
杨立铮	蒋小珍	雷明堂

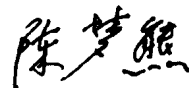
序 言

随着人们对自然科学研究的不断深入,从 20 世纪 70 年代逐步发展起来的地球系统科学,已被认为是 21 世纪地球科学的主旋律,它要求从岩石圈、水圈、大气圈、生物圈之间的物质、能量传输的规律以及与人类活动的相互影响上,去认识地球上各种现象的形成机理。这一新理论的出现,无疑对地学各领域的研究思路和方法都产生了深刻的影响。

中国科学院院士、国际岩溶对比项目主席袁道先先生早在 20 世纪 90 年代初,在国内率先抓住这一主旋律,使得采用地球系统科学理论和方法,成为深入认识岩溶、解决岩溶地区一系列资源环境问题的重要途径。为此,近年他提出了岩溶动力学理论,并建立了岩溶动力学开放研究实验室;与他的助手们不断使用和完善一系列捕捉岩溶作用中碳、水、钙和各种生命元素循环的新技术方法等,为岩溶地区的综合研究工作开辟了新的园地。

回顾 20 世纪 70~80 年代,人们对岩溶研究尚徘徊在多因素的单项研究。尽管各因素的单研究已有一些成果,但因其各自的一定局限性,当与其他学科(因素)联系解释时,常会出现困惑,难以有创新的岩溶发育理论出现。在此举步艰难的情况下,袁先生以其新的理论和科学实践证明,通过碳循环及与其耦联的水循环、钙循环规律的研究,使各学科有机地联系而形成交叉和渗透,使之能有更大的创新空间,为中国岩溶研究乃至世界岩溶研究提供了一个很好的研究范例。

岩溶动力学理论,与过去的传统观点最大的不同点是:将岩溶作用视为一开放的、动态的复杂系统;视岩溶动力学为一门多学科交叉的复杂系统科学。几年来通过对表层岩溶环境系统碳循环与大气 CO_2 源汇、深部岩溶系统 CO_2 释放对全球碳循环的影响、中国南方 20 万年来古环境变化高分辨率岩溶记录、不同岩溶系统的环境资源效应等方面的研究,取得了丰硕成果,并于 2002 年获得国土资源部国土资源科学技术奖一等奖。这标志着岩溶作用的研究,已从过去岩溶形态成因的研究,发展到作为全球碳、水、钙循环的重要组成部分,使全球岩溶科学的研究发展到一个新阶段。因此,可以说我国岩溶研究已提高到一个新的水平,并在国际上占有领先地位。可以预见,它将推动我国今后岩溶研究工作进一步向纵深发展。



中国科学院院士

2002.10.16

目 录

序言

第一章 绪论	袁道先(1)
1.1 研究目标及内容	(1)
1.2 岩溶动力系统的结构、运行机制和功能	(3)
第二章 方解石溶解、沉积动力学机理	刘再华(6)
2.1 前人的工作及本研究的目的	(6)
2.2 方解石沉积的野外观测	(8)
2.3 方解石溶解的室内实验研究	(19)
2.4 讨论	(27)
2.5 结论及展望	(29)
参考文献	(30)
第三章 表层岩溶动力系统碳循环	(36)
3.1 表层岩溶动力系统碳循环模式及工作方法	章程(36)
3.2 岩溶峰丛洼地大气和土壤空气中 CO ₂ 的动态变化	曹建华、何师意(38)
3.3 表层岩溶动力系统中生物有机碳迁移的模拟	曹建华(51)
3.4 路南石林非可溶岩盖层下的岩溶动力系统特征	谢运球(58)
3.5 我国表层岩溶动力系统 CO ₂ 汇的估算及碳循环特点分析	蒋忠诚、蒋小珍(67)
3.6 典型岩溶动力系统动态监测数据库	何师意、章程(74)
参考文献	(78)
第四章 深部岩溶动力系统碳循环	(80)
4.1 我国深部岩溶动力系统的地球化学特征及其碳来源分析	刘再华、何师意、张美良(80)
4.2 我国西部深部岩溶动力系统 CO ₂ 释放	杨立铮(85)
参考文献	(93)
第五章 我国南方中晚更新世古环境变化岩溶沉积物高分辨率重建	(95)
5.1 岩溶洞穴沉积物古环境重建的替代指标及解译标准	覃嘉铭、林玉石、李彬(95)
5.2 岩溶洞穴沉积物的古环境重建	张美良、李彬、林玉石(101)
5.3 晚更新世东亚季风和印度洋季风在我国南方的演变	覃嘉铭(169)
参考文献	(175)
第六章 西南岩溶石山生态初步研究	(178)
6.1 表层岩溶系统碳循环的生态意义	蒋忠诚(178)
6.2 地质背景与植物生态的关系	蒋忠诚、曹建华(181)
6.3 地下河系统土地利用与水资源的关系	谢运球(193)
6.4 不同表层岩溶系统的水文生态效应	何师意(200)

6.5 湖南保靖白岩洞地下河系统特征	裴建国(209)
6.6 西南岩溶石山环境协调发展途径	蒋忠诚(215)
6.7 我国典型岩溶环境地理信息系统	雷明堂、蒋小珍(219)
参考文献	(225)
第七章 结束语	袁道先(228)
7.1 研究工作的主要科学进展及其意义	(228)
7.2 存在问题	(232)
7.3 对今后岩溶研究工作的建议	(233)
附录	(235)

第一章 绪 论

近百年来的岩溶学经历了形态描述及其成因演化假说、背景条件分析,到岩溶形成的水-岩相互作用机理几个阶段。后者是指导迄今大部分岩溶研究的学术思想,它把岩溶作为一种发生在岩石圈和水圈界面上的地质作用来研究。在此种学术思想指导下完成的许多有关岩溶发育规律的研究,常以岩性、地质构造、水文地质条件如何控制岩溶发育的论述而告终。

近 20 多年来发展起来的地球系统科学理论,为岩溶学的发展开辟了新的思路。初步研究表明,由于 CO_2 的积极参与,如不把岩石圈、水圈、大气圈、生物圈界面上的物理作用、化学作用和生物作用联系起来,以地球系统科学为指导,就很难说清楚与全球碳、水、钙循环共存的岩溶作用。

近年来我们的研究工作以这种新的学术思想为指导,应用于岩溶学科,建立了岩溶动力系统理论,首次总结出一套捕捉岩溶动力系统中碳、水、钙循环踪迹的观测方法。对许多岩溶形态的形成环境、机理和分布规律,作出了比较深刻的科学解释。对岩溶地区一系列资源、环境和生态的建设起了积极的推动作用,显示了其在今后中国岩溶研究中的前景。

本书就是试图通过近几年来的一些研究工作,对碳循环与岩溶地质环境进行科学论述与总结,以推动中国岩溶研究,并为全球碳循环研究再做贡献。

1.1 研究目标及内容

根据国内外研究现状和有限目标原则,以及我国的地域优势,本研究的总体科学目标是:研究我国典型地区岩溶系统运动规律,揭示其环境资源效应,开辟全球变化研究新领域,为岩溶地区人与自然持续协调发展提供科学基础。具体包括如下内容。

(1) 研究表层岩溶环境系统的运行及其大气温室气体响应和反馈。在我国亚热带岩溶区、半干旱岩溶区和高山岩溶区分别设立几个观测站,进行碳酸盐岩溶蚀回收大气 CO_2 的观测试验。对钙华形成的 CO_2 释放量做观测试验;对我国主要岩溶区年回收大气 CO_2 总量进行计算;对大气 CO_2 浓度上升或下降及气温变化对碳酸盐岩溶化速度的影响做模拟实验。

(2) 研究岩溶区深部 CO_2 释放对全球变化的影响。研究典型岩溶区深源温室气体成因,进行 CO_2 浓度和排放量的观测试验。对岩溶区与非岩溶区深源水气地球化学特征进行对比研究。研究典型岩溶区深源温室气体排放速度变化的岩溶记录及其同构造活动的关系,并对我国岩溶区深源温室气体的排放量进行估算。

(3) 研究不同岩溶系统的环境资源效应。研究不同类型岩溶环境系统的生态差异。根据岩溶环境系统中岩、水、气、生四层圈间物质、能量交换特征不同造成的小气候效应、

地球化学效应、水文效应、生态效应和生理效应的差别,初步提出人类与各种岩溶环境系统持续协调发展的途径。

(4) 研究中国南方 20×10^4 a 来古环境变化的高分辨岩溶记录。对典型地区石笋进行预研究及采样,研究石笋微层理结构、成分和生长速度变化与间断面成因,及其与洞外大环境的关系和洞内小环境的影响。尤其研究南方代表性地区 20×10^4 a 石笋的微层理计年,对微层理岩矿及各种物理特征变化及其环境意义,微层理的有机质、微量元素、包体等进行研究,并对环境变化进行解释,揭示微层理同位素特征及环境变化意义。

本研究以若干个研究基地为基础,实行点面结合、野外定位观测与室内分析测试和模拟实验相结合、国内研究和国际合作研究相结合,并尽可能采用先进技术方法。为研究浅部岩溶碳循环与大气 CO_2 源汇问题,按照不同的岩溶动力系统,在长春吊水壶、北京房山、陕西兰田、湖北长阳、贵州荔波茂兰、桂林丫吉村、广西马山弄拉建立了定位观测站,在每月一次定时观测中,进行 1~2 昼夜的时间间距 2h 的(暴雨时加密到 1h)连续观测,以掌握碳循环在四圈层间的运移规律。在工作中特别注意了生物圈对岩溶动力系统碳循环的影响:把生物生产量、光合作用对大气 CO_2 浓度影响、微生物活动对土壤 CO_2 浓度影响及植被变化对下伏碳酸盐岩溶蚀作用的影响等,都纳入各岩溶动力系统在气圈、水圈、岩石圈间碳循环的野外监测和室内模拟实验之中,并以同位素示踪技术厘定生物作用的权重,取得了许多新认识。为更好地估算浅部岩溶作用回收大气 CO_2 的量,以 GIS 技术制作了中国可溶岩类型、植被类型、降水分布的电子版图件,并加以叠合,做出更为科学合理的估算岩溶作用回收 CO_2 量的全国分区。

为研究深部岩溶系统的 CO_2 释放,对西藏及相邻的川、滇、青地区的 1 370 个温泉的水化学资料进行了收集整理,并对康定龙头沟、二道桥等 12 个温泉进行了定位观测,对四川鲜水河断裂带甘孜、道孚一带和云南中甸下给温泉进行了野外调查。为揭示深部 CO_2 的来源,对康定和中甸的温泉群进行了同位素示踪研究。

为深入揭示岩溶动力系统的运行规律,开展了碳循环综合物理模拟实验。以高速转盘模拟水动力条件,以供气开放体系模拟岩溶动力系统,以生物高分子催化剂模拟生物作用。

为由岩溶沉积物获取 20×10^4 a 来高分辨率古环境记录,几年来主要围绕提高分辨率、扩大研究地区(向青藏高原延伸),及找寻铀含量较高的石笋这几个方面展开研究工作。为在采样时保护景观,先采个别样品确定时间段(用便携式小取样钻获取石笋底部小样)。然而根据多年经验,鉴于石笋内部结构的复杂性,对作为正式研究的石笋柱子,还是要取回全石笋切开,在沉积地质学研究的基础上,再做微层取样。但在取回某个全石笋时,均经当地环保部门批准,并由他们派员陪同监督。四年来,共普查 175 个洞穴,其中广西 80 个、贵州和云南 95 个。在广西的工作地区包括桂林、荔蒲、灌阳一带,详查洞穴 40 个,实测 6 个(总长 4546.5m),并在 7 个洞采了石笋样,共计 17 根石笋,总共 21.94m。在贵州的普查包括荔波、都匀、盘县、六枝、水城、仁怀、正安一带,在云南调查了宣威、宁蒗一带的洞穴,共详查洞穴 48 个,实测 30 个(总长 29 382.5m),在 4 个洞采回石笋样 5 根,总长 6.96m。为提高初选时铀系测年精度,及找寻铀含量高的石笋的可靠性,报请原国家科委批准资助,购进美国 EG&G 公司生产的 ORTEC 四路 α 能谱仪 1 台,改装了实验室。到货后迅速调试,于 1998 年初投入使用,推动了研究工作的顺利进行。在提高古环境重

建的分辨率方面,主要利用桂林附近原已做剖面中发现有环境变化事件的地段加密采样,派人带样品去挪威彼尔根大学,用微量高精度稳定同位素及微层发光技术,使分辨率达百年尺度。此外,为研究明清以来桂北地区环境变化,在荔蒲丰鱼岩取现在正在生长的石笋,送美国南加州大学、明尼苏达大学用 TIMS、 ^{210}Pb 及高精度稳定同位素技术(1cm 剖面采 14 个样),重建分辨率达 5~10 年的环境变化过程。

在本研究实施过程中,还就岩溶动力系统运行规律与石漠化与良性生态恢复机制的关系,选广西马山弄拉、桂林岩溶试验场、贵州茂兰和湖南保靖等典型地区进行观测、试验。

1.2 岩溶动力系统的结构、运行机制和功能

现代岩溶学有两个特点,一是从全球角度研究岩溶;二是引入了地球系统科学思想。

本书试图以对“岩溶动力系统”的结构、功能、运行机制和留下的轨迹的认识为主线,以地球系统科学理论为指导思想,并贯穿于全书之中。这就面临一个从理论到具体工作方法,以及对各种岩溶现象的认识的全面创新的艰巨任务。为此,有必要在阐述研究成果前,先说明一下我们称之为“岩溶动力系统”的构成、功能和特点。

1.2.1 定义

岩溶动力系统是控制岩溶形成演化,并常受制于已有岩溶形态,在岩石圈、水圈、大气圈、生物圈界面之上,以碳、水、钙循环为主的物质、能量传输、转换系统。

1.2.2 结构和边界

岩溶作用发生在一种三相不平衡的开放系统中,在自然界,这种作用必然与碳循环,即 CO_2 -有机碳-碳酸盐系统(图 1-1)相耦联。岩溶作用主要发生在图 1-1 的左边,但是它同 CO_2 的运移、植物的光合作用、有机碳的形成、沉积碳酸盐岩的溶蚀、沉积有密切关系。因此,岩溶作用是全球碳、水和钙循环的一部分,而岩溶动力系统的结构,可以用图 1-2 所表示的概念模型来描述。它由固相、液相、气相三部分构成,固相部分为各种以碳酸盐岩为主的岩石及其中的裂隙网络构成;液相部分为含有以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H^+ 和溶解 CO_2 为主要成分的水流;气相部分则为以 CO_2 为主的各种参与岩溶作用的气体。由于岩溶动力系统是一个开放系统,其边界既受制于已有的地表地下岩溶形态系统,又与地球四层圈有密切联系。在其下部的固相部分,不但通过碳酸盐岩及其中的裂隙网络而与整个岩石圈联系,而且还通过现代活动深断裂与地幔联系,

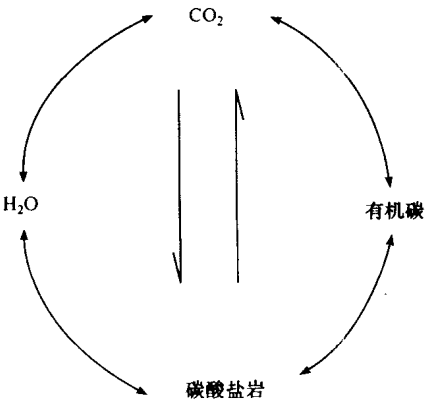


图 1-1 全球碳循环

使幔源 CO_2 得以积极参与岩溶动力系统的运行并向大气释放。其中间的液相部分,实际上是全球水圈的一部分,它不但是岩溶动力系统的枢纽,而且通过它与生物圈、人类活动、大气圈联系(如光合作用吸收水分和碳,水工建筑改变水的运动),使它们积极参与岩溶作用(溶蚀或沉淀)。上部的气相部分属于大气圈的组成部分,也通过气体,特别是 CO_2 交换而和生物圈、岩石圈及人类活动密切联系(如光合作用、石灰的烧制、水泥的固化等),使它们积极参与岩溶动力系统的运行。

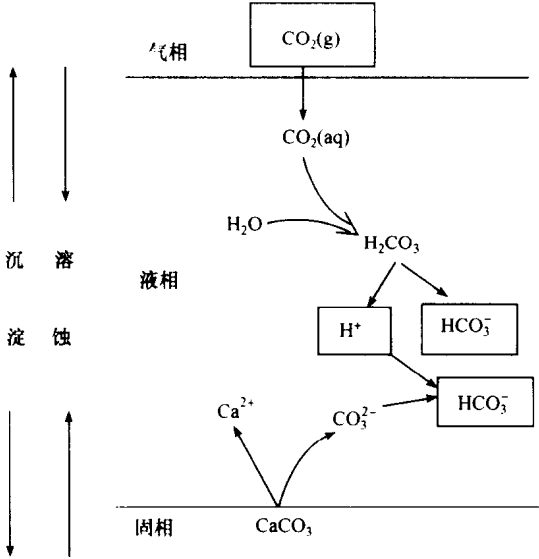


图 1-2 岩溶动力系统概念模型(据 Bogli A, 1980 修改)

1.2.3 功能

岩溶动力系统的基本功能是驱动岩溶作用(溶蚀或沉淀)。其基本运行机制也显示在图 1-2 的概念模型上:用两对箭头来表示。简单地说,每当有较多的 CO_2 由大气进入该动力系统时,就发生溶蚀作用,产生各种溶蚀岩溶形态,进入的 CO_2 越多溶蚀作用越强。反之,每当有较多的 CO_2 由该系统中逸出时,就可能发生沉淀作用,产生各种沉淀岩溶形态, CO_2 逸出越快,沉淀作用也越快。具体地说,岩溶动力系统的功能可概括为四个方面:①驱动各种岩溶形态的产生,并通过其所造成的地表地下双层岩溶空间结构和碱性地球化学背景导致一系列环境问题,如旱、涝、石漠化、水土贫瘠、气爆、诱发地震、地面塌陷、生物多样性受限等;②通过岩溶作用由大气回收或向大气释放 CO_2 ,调节大气温室气体浓度,缓解环境酸化;③驱动元素的运移、富集、沉淀,形成有用矿产资源,影响生命;④记录全球环境变化过程:由于岩溶动力系统与全球四圈层的密切关系,它可以敏感地反映并记录各种环境因子,包括降雨量、气温、植被、地下水位与海平面升降、酸碱度等变化,为研究全球变化提供依据。可见,对岩溶动力系统结构、功能、运行机制的正确认识,是科学、合理地解决岩溶地区乃至某些全球性资源环境问题的关键,这个思路贯穿在整个研究的始终。

1.2.4 特点

岩溶动力系统最突出的特点是其对环境反应的敏感性。作为全球碳循环、水循环的组成部分,这似乎是不言而喻的。但直到一套便携式仪器——温度自动补偿 pH 计、CO₂ 探测器和暂时硬度测试装置的引入,并在野外联合测试,我们才真正了解到这个系统对于环境变化是多么敏感。由本书中所引用全国七个岩溶动力系统的定位观测资料,可以反复证明这个特点。许多环境因素,如降雨、气温、植被、大气中的 CO₂ 分压 P_{CO_2} (与生物作用过程有密切的关系)、水流状态、深度、温度、扰动程度和系统的开放度等,都可改变 CO₂ 的运移方向,继而改变岩溶作用的强度、方式,甚至方向(指溶蚀或沉淀)。这种敏感反应的时间尺度,不但有季节变化,而且还有昼夜、小时甚至分的变化。岩溶动力系统的这个特点,对其研究方法带来特殊要求,首先是现场测试和定位观测的重要性。同时,由于系统中的物质、能量在地球四圈层间穿梭运动的复杂状况,因此这就使同位素示踪和实验室模拟技术,对于真正掌握岩溶动力系统的运动机制具有重要意义。岩溶动力系统对环境变化的敏感性,还要求根据不同的地质、气候、水文、植被环境,区别不同类型,抓住不同的侧重面,采取不同的工作方法,以作深入研究,这些内容将在后面的章节中作详细说明。

第二章 方解石溶解、沉积动力学机理

$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中方解石溶解、沉积动力学在许多地质过程中起着非常重要的作用。这些过程主要包括:岩溶地貌的形成 (Dreybrodt, 1987, 1988, 1989, 1990; Dreybrodt et al, 1992; White, 1984, 1988)、海洋沉积物的早期成岩 (Berner, 1980; Morse, 1983; Sjöberg, 1978)、岩溶溪流的水化学演化 (Dreybrodt et al, 1992; Herman, Lorah, 1987; Liu et al, 1995)、岩溶含水层的发育 (White, 1977)、钙华的生长 (Dreybrodt, 1981a, b, c, 1987; Liu et al, 1994, 1995; White, 1976), 以及与此有关的全球碳循环 (Bolin et al, 1979; Yuan, 1991)。由于这些过程的重要性, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中方解石溶解、沉积动力学得到了较为广泛深入的研究。然而, 因为该系统的复杂多变性, 至今方解石溶解、沉积速率的控制机理仍不十分清楚, 并存在争议。我们认为这些争议是由不同研究者的实验条件差异引起的, 即条件的差异导致机理的不同。我们的研究试图通过不同条件的实验, 区分不同的动力学控制机理, 最终将该研究推向一个新的水平。

2.1 前人的工作及本研究的目的

2.1.1 Berner 和 Morse 曲线

在早期的实验中, King 和 Liu (1933) 使用大理岩岩柱于多种酸中旋转溶解, 他们发现初始溶解速率与转速成非线性增加, 并在高转速时达到最大值。这种转速依赖说明了方解石的扩散控制溶解。Erga 和 Terjesen (1956) 采用自由漂移 (free-drift) 法研究了 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中方解石颗粒的溶解, 他们发现溶解速率与颗粒表面积成正比, 与 CO_2 供给速率无关, 从而得出结论: 反应速率与 CO_2 自气相至液相的转换无关, 与液相中的化学反应也无关。他们发现速率与搅拌的正相关因子仅为 0.22。由于传输控制反应中的搅拌因子应为 0.5 (层流) ~ 0.9 (紊流), 因此, 低的搅拌因子进一步支持了这些作者的下列结论: 速率控制步骤位于固-液界面上或与其紧密接触的液膜内 (在他们的实验条件范围内)。

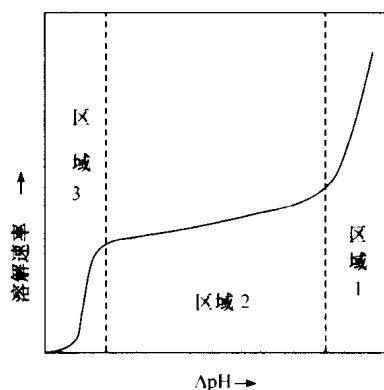


图 2-1 溶解速率与 ΔpH 关系示意图 (注意可分为三区)
(据 Berner & Morse, 1974)

阐述以上方解石溶解的扩散传输控制和表面反应控制的相互转化的重要进展首先应归于 Berner 和 Morse (1974)。他们利用稳定 pH 值 (pH-stat) 方法进行了在 25°C 和不同 CO_2 分压条件下的细颗粒状方解石溶解实验, 实验溶液有天然水和海水。其实际结果表示为溶解速率对 ΔpH 的函数曲线, 如图 2-1 所示。

此处 ΔpH 为平衡 pH 值与溶液 pH 值之差。

由图 2-1 可见,曲线可明显地分为三段,反映出三个不同的速率控制机理区。区域 1,代表溶液低 pH 值或远离平衡条件,溶解速率随 ΔpH 显著增加,反映了 H^+ 的传输对溶解速率的控制;区域 2,代表溶液中等 pH 值条件,溶解速率虽随 ΔpH 增加,但曲线的斜率显著降低,反映出溶解速率控制机理的改变,即由传输控制为主转入以化学反应控制为主;区域 3,代表溶液高 pH 值或近平衡条件,溶解速率随着平衡的接近显著降低,这些研究者将此归于方解石表面 PO_4^{3-} 等的阻滞机理。

2.1.2 PWP 方程

Plummer, Wigley 和 Parkhurst (1978)使用稳定 pH 法和自由漂移法研究了不同温度和 CO_2 分压条件下晶体方解石在稀溶液中的溶解行为。

通过稳定 pH 法,他们发现了远离平衡时的三种速率控制机理,即:

(1) 低 pH 条件下,溶解速率与 CO_2 分压几乎无关,而取决于溶液 H^+ 的活度,这反映了溶液 H^+ 的侵蚀机制。

(2) 中等 pH 条件下,正反应速率主要与 CO_2 分压有关,反映出碳酸侵蚀机制。

(3) 高 pH 条件下,若 $P_{\text{CO}_2} < 3000 \text{ Pa}$,则正反应速率与 CO_2 分压和溶液 H^+ 的活度均无关,这反映了水的侵蚀机制。

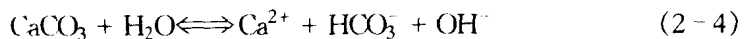
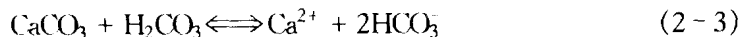
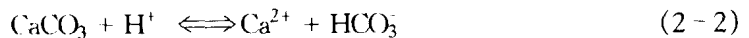
近平衡时,Plummer 等使用自由漂移法,他们发现溶解速率与 $(\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^-)$ 成负相关。

对实验资料的进一步深入分析,最终得到如下著名的速率方程,常称 PWP 方程:

$$F = k_1(\text{H}^+) + k_2(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + k_3(\text{H}_2\text{O}) - k_4(\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^-) \quad (2-1)$$

其中, k_1, k_2, k_3 为与温度有关的速率常数, k_4 则既与温度有关,又取决于系统的 CO_2 分压;圆括弧内指相应组成的活度。

由此,这些作者认为下列三个基元化学反应同时作用于方解石表面:



由于 PWP 方程是在紊流条件下获得的,传输为非速率限制因素;而且,溶液体积与晶体表面积的比率非常大,以至于 CO_2 向 HCO_3^- 的转换也不能构成对速率的限制(Dreybrodt, Buhmann, 1991),因此 PWP 方程只给出了溶解过程中表面反应控制的动力学信息,即 PWP 方程属于表面化学反应控制模型。

值得指出的是,虽然 PWP 方程是从方解石溶解实验中获得的,但 Plummer 等(1979)强调,他们的这一方程同样可应用于方解石沉积,因为它所依赖的上述三个表面化学反应为基元的可逆反应,反应向右为方解石溶解;反应向左则是方解石沉积。这一推论基本上被 House(1981)和 Reddy 等(1981)的研究所证实。鉴于这一重要事实,人们不必拘泥于所研究的对象是溶解或是沉积了,因为从两者所得到的速率控制结论是相同或相似的。考虑到实验的易控性,我们的研究也不再对溶解和沉积作进一步的区分处理,即野外虽然

是沉积试验,而室内却用方解石溶解实验。

无疑,上述研究成果在揭示方解石溶解速率的控制机理方面是非常重要的,然而由于研究系统的水动力条件不清楚,或水动力条件未加以很好控制,因此难于进行某些与溶质传输有关的数学处理;此外,Kern(1960)的研究证明溶液中的 CO_2 转换是相对慢速反应,而这一点上述研究中并没有予以考虑。这些问题导致了 DBL 理论模型的提出。

2.1.3 DBL 模型

基于上述研究成果及存在的问题,Dreybrodt 和 Buhmann (1991)提出了一综合性的理论模型——DBL 模型。该模型既考虑了表面化学反应对速率(包括溶解和沉积)的控制,即 PWP 方程,又考虑了固-液界面间扩散边界层(DBL,其厚度的差异反映系统水动力条件的不同)对速率的影响,还包括了慢速 CO_2 转换在速率控制中的作用。

虽然有了 DBL 理论模型,但正如模型研制者所指出的那样,它仍很粗略,并有待于实验,特别是野外实验的检验、修正和完善。

2.1.4 本研究的目的

本研究目的在于进一步阐明方解石溶解和沉积动力学,探索速率控制的不同机理及相应的条件。工作重点放在速率的水动力控制和 CO_2 转换控制及相应的条件。研究从野外开始,然后是室内实验,最后结合 DBL 理论分析,得出结论。

2.2 方解石沉积的野外观测

过饱和溶液中方解石的沉积是很复杂的,目前已进行了广泛的实验和理论研究(Nancollas, Reddy, 1971; Jacobson, Usdowski, 1975; Reddy, 1977; Plummer et al, 1978, 1979; Dreybrodt, 1980; House, 1981; Reddy et al, 1981; Dreybrodt, 1982; Morse, 1983; Suarez, 1983; Buhmann, Dreybrodt 1985a, b; Inskeep, Bloom, 1985; Busenberg, Plummer, 1986; Herman, Lorah, 1987, 1988; 陈先等, 1988; 朱学稳等, 1990; Dreybrodt, Buhmann, 1991; Brown, 1993; Compton, Brown, 1994; Baker, Smart, 1995; Liu et al, 1995)。其中最引起广泛注意的首先是 Plummer 及其研究组于 20 世纪 70 年代所做的工作,这就是稍前介绍的 PWP 方程。利用该方程,人们不仅可探讨方解石的溶解,而且该方程同样适用于方解石的沉积(Plummer, 1979; House, 1981; Reddy et al, 1981)。若准确应用 PWP 方程,必须首先了解方解石表面处液相组成的活度。然而,方解石溶解或沉积过程均涉及由固相表面至溶液或自溶液至固相表面分子扩散引起的质量传输。特别是,流动水体中,于固相和运动液相界面间存在一静止的由水的黏滞阻力产生的液膜,通常被称做扩散边界层(DBL)。由于 DBL 的存在,通常溶液中测得的化学组成浓度不同于方解石表面的浓度。这样,将溶液中测得的浓度应用于 PWP 方程将产生误差,甚至严重错误。为了解决这一问题,Dreybrodt 和 Buhmann (1991) 提出了 DBL 模型。由于该模型综合考虑了可能控制方解石溶解、沉积的三个过程,即前面已提到的表面化学

反应、液相 CO_2 与 HCO_3^- 的转换及 DBL 内的分子扩散。根据条件的不同,这三个过程均可能成为速率的决定因素。例如,即便整体溶液的组成恒定,由于 DBL 厚度的差异,溶解或沉积的速率也可能相差一个数量级(Herman, 1986, 1987, 1988; Dreybrodt, 1988, 1992)。因此可以利用 DBL 模型进行方解石溶解和沉积速率的计算。

下面,我们将以中国四川黄龙沟大量出现的方解石沉积为例,说明上述观点,进而揭示其速率控制机理。

2.2.1 研究区概况

黄龙沟位于川西高原西北部,海拔约 3 400m。由于其自然风景美丽,并有大量的钙华景观,1992 年被联合国教科文组织列为国际自然遗产保护地。

黄龙沟气候属于高寒山区型,年均降水量 759mm,年均气温 1.1°C 。该沟长约 3.5km、宽 250m,巨厚的钙华沉积形成于沟内。钙华南起流量达 50 l/s 的断层泉组,北至横切该沟的涪江,其颜色呈黄色,形状似蛟龙,黄龙沟由此得名。图 2-2 是其平面图及野外试验观测点 1~9。

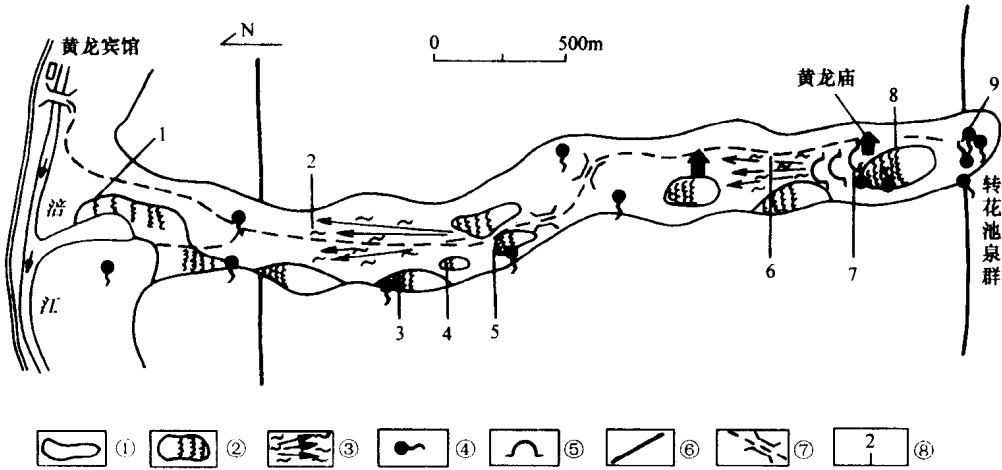


图 2-2 黄龙沟平面图(含野外试验观测点 1~9)

①钙华景观边界;②边石坝和钙化池;③滩华;④泉;⑤钙华洞;⑥断层;⑦游览路线;⑧试验观测点及编号

地质上,黄龙沟仍处于新构造运动活动区,周围出露地层由老至新为志留系硅质板岩夹砂岩、泥盆系板岩夹灰岩、石炭-二叠系灰岩、三叠系凝灰质砂岩、板岩和千枚岩、第四系冰碛砂及碎块石。钙华属第四纪产物(朱远峰,1991)。

2.2.2 研究方法

黄龙沟及源头地质剖面如图 2-3 所示。沿黄龙沟自泉口至近涪江,选取九个观测试验点,编号自 9 至 1(图 2-2、图 2-3)。

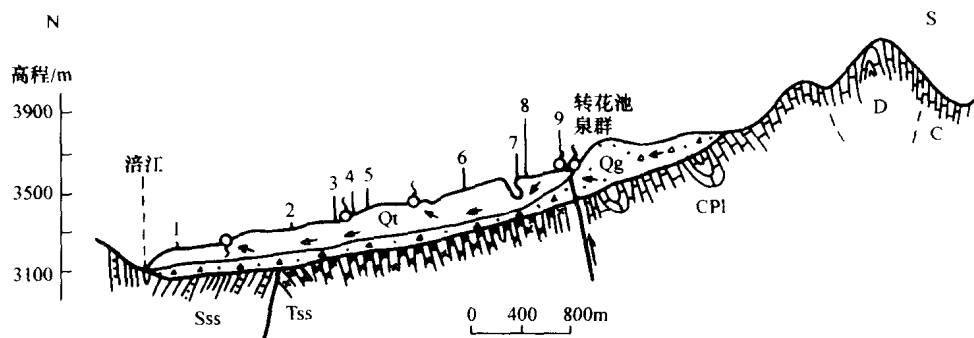


图 2-3 黄龙沟及附近地质剖面图(含野外试验观测点 1~9)

Qt/Qg. 第四系钙华/冰碛砂及砾石; Tss. 三叠系凝灰质砂岩、板岩和千枚岩; Cpl. 石炭-二叠系灰岩;
D. 泥盆系板岩夹灰岩; Sss. 志留系硅质板岩夹砂岩

1. 水的物理、化学特征分析

为了了解沿途水化学的演化规律及计算方解石沉积速率的 PWP 模型值和 DBL 模型值,于这些观测点现场测定了水的物理、化学指标,包括水温、电导、流速、pH 值、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 等,并取样在室内分析了水中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等的浓度及泉水 CO_2 气、水中溶解碳及钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 。进而利用 SOLMINEQ 计算机软件(Kharaka et al, 1988)获得了水中有关组分的活度及方解石饱和指数(SIC)和水的 CO_2 分压(P_{CO_2})。

2. 方解石沉积速率观测

放置统一制作的重量已知的大理岩石片($3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 0.3\text{cm}$, 图 2-4)于上述观测点的水体中 3~4d,然后取出称重,从石片重量的增加,得到了现场方解石沉积的速率;为获得水动力(流速)对沉积速率控制的信息,于上述每一观测点放置两块大理岩石片,一片位于边石坝上,该处流速较快;另一片则放于流速较慢的钙华水池内。

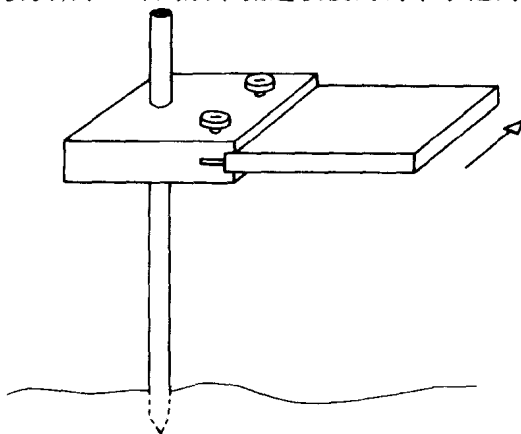


图 2-4 野外沉积试验大理岩石片放置示意图
(右边箭头指示水的流向)